

DIN 38404-5**DIN**

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

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 $U(\text{pH}(\text{S}))$ 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 Verfahrenskenndaten 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 $\kappa_{25^\circ\text{C}} < 2\,000 \text{ mS/m}$).

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 Probentemperatur 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. Rühr-effekte und Memoryeffekte (Rückdiffusion von Messlösung in die Bezugselektrode) können zu Messwert-abweichungen 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 Borsilikatglas, 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 abzuleichen.

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 Kalibrierroutinen 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 Gas austausch, z. B. Ausgasung von Kohlenstoffdioxid, zwischen Probe und Umgebungsluft vermeiden.
- Die Flasche vollständig füllen und blasenfrei verschließen, z. B. mit einem Vollstopfen.
- Verschlossene 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.

10.2 Kalibrieren und Justieren der Messeinrichtung

Praktische Hinweise zur Auswertung einer Kalibrierung mittels zwei bzw. mehreren Pufferlösungen siehe Anhang E.

Die Messkette nach Anleitung des Herstellers mit Pufferlösungen im zu erwartenden pH-Bereich an zwei Punkten kalibrieren (Zwei-Punkt-Kalibrierung). Geräte mit manueller Einstellung anhand der ermittelten Daten anschließend justieren. Bei automatischen Messgeräten darauf achten, dass die bereitgestellten Pufferlösungen den Angaben der in der Messgerätesoftware hinterlegten Pufferlösungen entsprechen.

- Die Messkette und den Temperaturfühler in den ersten Puffer, dies ist im Normalfall der Puffer mit einem Wert pH = 7, der zur Einstellung des Nullpunkts genutzt wird, tauchen. Anschließend röhren, um Anreicherungen von Kaliumchlorid durch ausfließenden Bezugselektrolyten in der Nähe der Glaselektrode zu verhindern.
- Rührer ausschalten und Kalibriervorgang am Messgerät starten.

Bei automatischen Geräten wird die Stabilität des Messwerts selbsttätig erkannt, der Messwert übernommen und der Nullpunkt justiert.

Bei Geräten mit manueller Einstellung, soweit die Herstellerangaben nichts anderes vorschreiben, zunächst den Nullpunkt bei pH = 7 justieren.

- Die Messkette und den Temperaturfühler vor, zwischen und nach den Messungen gründlich mit destilliertem oder deionisiertem Wasser spülen (z. B. mit Deionisat der Qualität 2 nach DIN ISO 3696 (Leitfähigkeit $\leq 0,1 \text{ mS/m}$ bei 25°C)).
- Die Messkette in die zweite Pufferlösung tauchen und anschließend röhren. Rührer ausschalten und Kalibriervorgang für den zweiten Puffer am Messgerät starten. Bei automatischen Geräten wird die Stabilität des Messwerts selbsttätig erkannt, der Messwert übernommen und die Steilheit eingestellt. Bei Geräten mit manueller Einstellung Steilheit mit Hilfe des zweiten Puffers einstellen.
- Das Ergebnis der Justierung der Messkette in zwei neuen Proben der verwendeten Pufferlösungen prüfen.

Die gemessenen Werte dürfen um nicht mehr als 0,03 vom jeweiligen Sollwert abweichen. Ansonsten Vorgang wiederholen, gegebenenfalls Messkette austauschen.

- Als Ergebnis der Kalibrierung Nullpunkt und Steilheit der Messkette zusammen mit der Messtemperatur dokumentieren.
- Werden Informationen über den Zustand der Messkette in einem weiten pH-Bereich bzw. über die Qualität der Pufferlösungen benötigt, die verwendete Messkette an mehr als zwei Punkten, in der Regel an fünf Punkten (Mehrpunkt-Kalibrierung), kalibrieren [4] (siehe Anhang E).

10.3 Messung der Proben

Die Proben möglichst unter den gleichen Bedingungen messen, die bei der Kalibrierung eingehalten wurden. Die Bestimmung des pH-Werts möglichst in der Probenahmeflasche (8.1) durchführen.

Beim Übergang auf die jeweils folgende Lösung Messkette und Messgefäß mit destilliertem oder deionisiertem Wasser (z. B. mit Deionisat der Qualität 2 nach DIN ISO 3696 (Leitfähigkeit $\leq 0,1 \text{ mS/m}$ bei 25°C)) und anschließend, wenn möglich, mit der nächsten zu messenden Lösung spülen.

- Den Vorgang gegebenenfalls mit weiteren Teilproben wiederholen.

Die Besonderheiten bei Messungen des pH-Werts als Betriebsmessungen in Durchflusssystemen, von Wässern mit niedriger Ionenstärke, Vor-Ort-Messungen, Wässern unter erhöhten Drücken (Meerwasser, Oberflächenwasser) sind in den Anhängen B bis D beschrieben.

11 Angabe der Ergebnisse

Generell sollte der Wert für die Größe pH-Wert nur auf eine Dezimalstelle angegeben werden. Nur in dem Fall, dass die Zusammensetzung der unbekannten Lösung nahe an der Zusammensetzung der Pufferlösungen liegt und die Qualität der Kalibrierung dies rechtfertigt, ist es sinnvoll, eine zweite Dezimalstelle anzugeben. Nur für den Fall, dass die Angabe der zweiten Dezimalstelle gewünscht wird, obgleich diese Bedingungen nicht erfüllt ist, sollte die Entscheidung in einem begleitenden Text erläutert werden.

Die Messtemperatur ebenfalls angeben.

BEISPIEL pH-Wert $9,85 \pm 0,05$
Messtemperatur $\vartheta = 16,4^\circ\text{C}$

12 Analysenbericht

Der Analysenbericht muss die folgenden Angaben enthalten:

- Hinweis auf diese Norm (DIN 38404-5);
- Identität der Probe;
- Angabe der Messbedingungen;
- Angabe des Ergebnisses nach Abschnitt 11;
- jede Abweichung von diesem Verfahren und Angabe aller Umstände, die gegebenenfalls das Ergebnis beeinflusst haben können.

13 Verfahrenskenndaten

Ein Ringversuch wurde 2006 durchgeführt. Die Verfahrenskenndaten aus diesem Ringversuch sind in Tabelle 1 enthalten. Weitere Angaben zum Ringversuch enthält das Validierungsdokument.

Tabelle 1 — Verfahrenskenndaten für die Bestimmung des pH-Werts nach DIN 38402-42

Probe	Matrix	l	n	n_{AP} %	$\bar{\bar{x}}$	s_R	CV_R %	s_r	CV_r %	Spannweite pH ^a
1	Trinkwasser	15	45	16,7	7,97	0,076	0,95	0,030	0,37	7,86 bis 8,12
2	Trinkwasser	17	51	5,6	6,40	0,032	0,50	0,011	0,18	6,35 bis 6,46
3	Flusswasser	17	51	5,6	7,61	0,138	1,8	0,038	0,50	7,32 bis 7,83
4	Flusswasser	18	54	0,0	6,36	0,053	0,83	0,019	0,29	6,28 bis 6,44
5	Abwasser	17	51	5,6	7,92	0,085	1,1	0,029	0,37	7,78 bis 8,09
6	Abwasser	18	54	0,0	5,45	0,181	3,3	0,043	0,78	5,06 bis 5,75

Es bedeuten:

- l Anzahl der nach Ausreißereliminierung verbleibenden Laboratorien
- n Anzahl der nach Ausreißereliminierung verbleibenden Analysenwerte
- n_{AP} Anteil der Ausreißer in Prozent (%)
- $\bar{\bar{x}}$ Gesamtmittelwert
- s_R Vergleichstandardabweichung
- CV_R Vergleichvariationskoeffizient in Prozent (%)
- s_r Wiederholstandardabweichung
- CV_r Wiederholvariationskoeffizient in Prozent (%)

^a Wertebereich kleinster bis größter Labormittelwert, ohne Ausreißer.

Anhang A (informativ)

pH-Werte primärer Standard-Referenzlösungen

A.1 Temperaturabhängigkeit der pH-Werte der primären Standard-Referenzlösungen

Tabelle A.1 — Beispiele für pH-Werte primärer pH-Referenzpufferlösungen nach IUPAC Recommendations 2002 [11]

Temperatur °C	B Kalium-hydrogentartrat	C Kalium-hydrogenphthalat	D Phosphat	F Borax	I Natriumcarbonat/ Natriumhydrogen-carbonat
0	—	4,000	6,984	9,464	10,317
5	—	3,998	6,951	9,395	10,245
10	—	3,997	6,923	9,332	10,179
15	—	3,998	6,900	9,276	10,118
20	—	4,000	6,881	9,225	10,062
25	3,557	4,005	6,865	9,180	10,012
30	3,552	4,011	6,853	9,139	9,966
35	3,549	4,018	6,844	9,102	9,926
37	3,548	4,022	6,841	9,088	9,910
40	3,547	4,027	6,838	9,068	9,889
50	3,549	4,050	6,833	9,011	9,828
	kann unter 25 °C nicht verwendet werden				

A.2 Erweiterte Unsicherheiten $U(\text{pH}(\text{S}))$ von Referenzpufferlösungen

Neben den international vereinbarten primären Pufferlösungen (siehe DIN 19266), gibt es sekundäre, technische und gebrauchsfertige Pufferlösungen. In Tabelle A.2 sind die angestrebten Unsicherheiten für diese Puffer aufgeführt.

Tabelle A.2 — Erweiterte Unsicherheiten $U(\text{pH}(\text{S}))$ von Referenzpufferlösungen [3]

Art des Puffers	Angestrebte erweiterte Unsicherheit $k^a = 2$
Primär	0,003 bis 0,006
Sekundär (gleiche Zusammensetzung wie primär)	0,003 bis 0,006
Gebrauchsfertige Puffer, technische Puffer, (Zusammensetzung gegebenenfalls unterschiedlich zu primär)	$\geq 0,01$

^a k = Erweiterungsfaktor.

Anhang B (informativ)

Betriebsmessungen in Durchflusssystemen

B.1 Direktes Kalibrieren und Justieren

Messketten, die dem Prozess entnommen werden können, werden nach 10.2 eingestellt.

B.2 Indirektes Kalibrieren und Justieren von Messketten

Dieses Verfahren kann angewandt werden, wenn die Messketten nicht oder nur mit erheblichem Aufwand aus dem Medium entfernt werden können, dessen pH-Wert bestimmt werden soll. Die Verwendung eines zweiten pH-Messgeräts und einer zweiten Messkette ist erforderlich. Die Unsicherheit dieses Verfahrens gegenüber dem direkten Justieren ist entsprechend größer.

Die Funktionstüchtigkeit der verwendeten Prozessmesseinrichtung durch Justieren bei der Inbetriebnahme entsprechend 10.2 nachweisen und dokumentieren.

Von dem zu messenden Prozesswasser eine Probe entnehmen. Das geschieht nach Möglichkeit in unmittelbarer Nähe der Prozessmesskette. Den zu diesem Zeitpunkt aktuellen Messwert der Prozessmesskette aufzeichnen.

Die entnommene Probe mit einer justierten pH-Messeinrichtung vermessen.

Der ermittelte pH-Wert mit dem bei der Probenahme gültigen pH-Wert an der Prozessmesskette vergleichen und durch manuelle Eingabe des Messkettennullpunkts oder der Offsetspannung (siehe dazu die Herstellerangaben zum pH-Messgerät) abgleichen.

Da es sich hierbei um eine Einpunkt-Kalibrierung handelt, wird die praktische Steilheit der Prozessmessketten nicht bestimmt. Es kann deshalb nur ein eingeschränkter pH-Bereich gemessen werden. Die Veränderung der Steilheit der Prozessmessketten berücksichtigen.

B.3 Messung

Da die kontinuierliche Routinemessung im bewegten, im allgemeinen strömenden Medium durchgeführt wird, können zusätzliche apparative Vorkehrungen notwendig sein. Werden die Messungen bei erhöhten Drücken und/oder im fließenden Medium durchgeführt, sind Veränderungen der Grenzschichten und der Diffusionsvorgänge mit dadurch bedingten Potentialänderungen möglich. Die Messungen werden deshalb unter möglichst gleichbleibenden Bedingungen durchgeführt. Die Angabe des pH-Werts sollte in diesem Fall unbedingt Hinweise darauf enthalten, für welche Messbedingungen der angegebene Wert Gültigkeit hat.

Insbesondere für Wässer mit Leitfähigkeiten < 10 mS/m ist die Verwendung einer Messkammer, in der die Strömungsgeschwindigkeit definiert vorgegeben und kontrolliert werden kann, sinnvoll. Solche Durchflussarmaturen minimieren darüber hinaus die Ansammlung von Partikeln und Verschmutzungen und sollten leicht zu reinigen sein.

Die Daten werden entsprechend den Erfordernissen durch den Prozessbetreiber erfasst.

In Bezugselektroden kann bei einer Leitfähigkeit $> 30 \text{ mS/m}$ auch ein Elektrolytgel oder -polymerisat verwendet werden. Eine symmetrische Anordnung der Elektrolytaustrittspunkte verbessert die Messgenauigkeit, da der Einfluss von Rühreffekten bzw. Strömung verringert wird, ist aber nicht zwingend erforderlich.

Generell ist bei Elektrolytgel oder -polymerisat zu beachten, dass der Austausch innerhalb des Diaphragmas nicht durch Ausfluss des Elektrolyten, sondern vielmehr durch Diffusion der beteiligten Ionen erfolgen muss. Bei Wechsel zwischen Medien unterschiedlicher Zusammensetzung (z. B. Wasser $< 5 \text{ mS/m}$ Dauermessung und Pufferlösung) können störende zusätzliche Potentiale auftreten. In solchen Fällen ist möglicherweise die indirekte Justierung vorzuziehen.

Um eine dauerhaft hohe Elektrolytkonzentration der Referenzelektrode zu sichern, sind Bezugselektroden mit Salzvorrat einsetzbar.

Angaben aus Zielwert-Kontrollkarten, Spannweitenkontrollkarten und Mittelwertskontrollkarten können zur Abschätzung von Unsicherheitsbeiträgen verwendet werden.

Anhang C (normativ)

Feldmessung (Vor-Ort-Messung)

C.1 Kalibrieren und Justieren

pH-Messketten und pH-Messgeräte analog 10.2 kalibrieren und justieren.

C.2 Messung

Vor dem Messen in der Wasserprobe die Messkette mit deionisiertem oder destilliertem Wasser reinigen.

Eine repräsentative Teilprobe entnehmen und in ein Zwischenbehältnis füllen. Messkette eintauchen und röhren. Eine vorhergehende Homogenisierung der Probe kann notwendig sein. Heftiges Röhren, so dass enthaltene Gase ausgetrieben bzw. Gase aus der Luft aufgenommen werden können, vermeiden. Das Röhren einstellen und den Messwert der zu untersuchenden Probe nach Stabilisierung der Anzeige ablesen. Bei Messgeräten mit automatischer Driftkontrolle auf die Anzeige des stabilen Messwerts warten. Die Messung gegebenenfalls mit weiteren, identischen Teilproben wiederholen. Für Proben höherer Leitfähigkeit sollte die Reproduzierbarkeit des Messwerts 0,1 pH oder besser betragen.

Nach der Messung die Messkette gut mit deionisiertem oder destilliertem Wasser abspülen. Bei der Messung von Ab- oder Sickerwasserproben mindestens Leitungswasser verwenden. Zur Entfernung von Belägen an der Glasmembran oder am Diaphragma die Reinigungsanweisungen des Elektrodenherstellers beachten.

Für Proben niedriger Leitfähigkeit sollten Elektroden mit hohem Elektrolytaustritt verwendet werden. Bei einer Leitfähigkeit > 30 mS/m kann in den Bezugselektroden auch ein Elektrolytgel oder -polymerisat verwendet werden. Generell ist bei Elektrolytgel oder -polymerisat zu beachten, dass der Austausch innerhalb des Diaphragmas nicht durch Ausfluss des Elektrolyten, sondern vielmehr durch Diffusion der beteiligten Ionen erfolgt.

Bei Messungen direkt im Oberflächenwasser die Messkette, so weit als möglich unter die Wasseroberfläche tauchen.

Anhang D (informativ)

Messungen des pH-Werts in Wasser mit einer niedrigen Ionenstärke

D.1 Kalibrieren und Justieren

pH-Messketten und pH-Messgeräte analog 10.2 kalibrieren und justieren.

D.2 Messung

Die pH-Messungen in Wasser mit einer niedrigen Ionenstärke (Leitfähigkeit < 5 mS/m) und niedriger Pufferkapazität erfordern besondere Messbedingungen.

Zur pH-Messung sind spezielle Messketten erforderlich. Es ist vorteilhaft, Bezugselektroden mit Diaphragmen (z. B. Schliffdiaphragma) einzusetzen, die einen erhöhten Ausfluss des Elektrolyten der Bezugselektrode sicherstellen.

Der Abstand zwischen Mess- und Bezugselektrode sollte gering sein, um den Widerstand der Messlösung und damit den Einfluss von Streufeldern möglichst klein zu halten.

Es darf möglichst kein Elektrolyt aus der Bezugselektrode zur Messelektrode gelangen. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, dass das Messgefäß ständig von neuer Messlösung durchströmt wird und die Bezugselektrode in Strömungsrichtung hinter der Messelektrode angebracht ist.

Bei ionenarmen Proben können deutlich längere Einstellzeiten des pH-Messgeräts auftreten. Es sind die Herstellerangaben zu beachten.

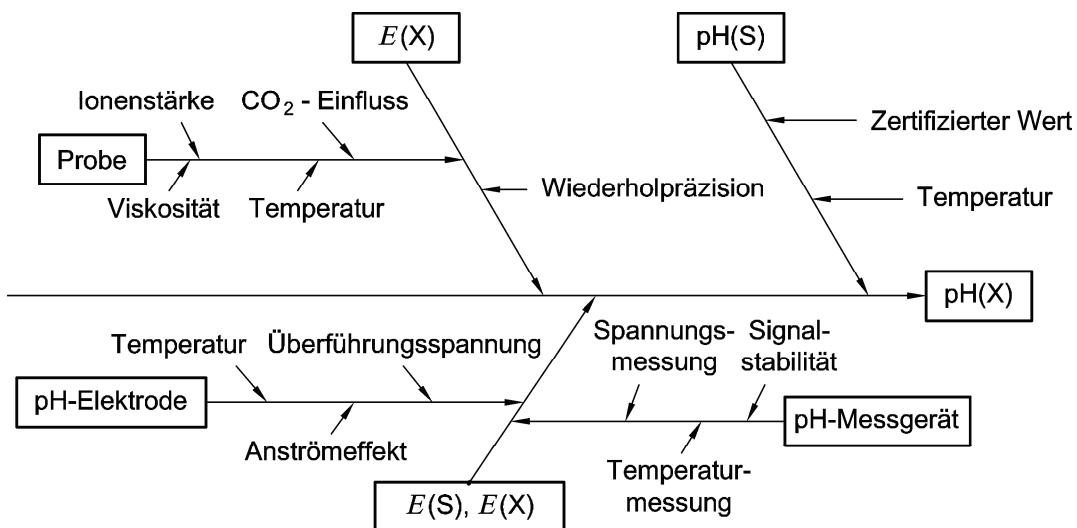
Bei ionenarmen Proben kann Kohlenstoffdioxid aus der Luft in der Probe gelöst werden, der Kontakt mit der Luft ist zu reduzieren.

Anhang E (informativ)

Berechnung der Messunsicherheit eines pH-Werts

E.1 Messunsicherheit

Im Ursachen-Wirkungsdiagramm (siehe Bild E.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 der Messlösung X
- $E(S)$ Messkettenspannung der Pufferlösungen S
- $E(X)$ Messkettenspannung der Messlösung X

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

Ein mathematisches Verfahren für die Kombination einzelner Beiträge ist in [9], [10] beschrieben.

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

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

Den pH-Wert der Messlösung, $\text{pH}(X)$ und die praktische Steilheit k' entsprechend den Gleichungen (E.2) bis (E.3) berechnen.

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

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

Gleichung (E.1) nach $\text{pH}(X)$ umstellen.

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

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 [6], [7], [8].

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

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

E.3 Sensitivitätskoeffizienten

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

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

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

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

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

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

E.4 Beispiel

Zur pH-Messung kam ein pH-Messgerät mit manueller Einstellung zum Einsatz. Die pH-Messkette und das pH-Messgerät wurden nach 10.2 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

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

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

Messung

$E(X) = 52$ mV (Abwasserprobe)

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

Aus den Messdaten ergeben sich folgende Werte:

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

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

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

Tabelle E.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	$7,17 \cdot 10^{-6}$	0,4
pH(S2)	6,87	0,01	0,73	$5,36 \cdot 10^{-5}$	2,8
$E(S1)$	175 mV	2 mV	0,004 61/mV	$8,30 \cdot 10^{-5}$	4,3
$E(S2)$	7 mV	2 mV	0,013 1/mV	$6,20 \cdot 10^{-4}$	32,3
$E(X)$	52 mV	2 mV	-0,017 1/mV	$1,16 \cdot 10^{-3}$	60,2
Messwert pH(X) = 6,10			Summe	$1,90 \cdot 10^{-3}$	100
Kombinierte Standardunsicherheit $u_c(y) = \sqrt{\sum [u_i(y)]^2}$				0,045	
Erweiterte Messunsicherheit $U(\text{pH}(X)) = 2 \cdot u_c(y)$				0,1	

E.5 Bestimmung des pH-Werts aus einer Mehrpunkt-Kalibrierung [4], [5]

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

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n \text{pH}(i)^2 \cdot \sum_i E(i) - \sum_{i=1}^n \text{pH}(i) \cdot \sum_i (\text{pH}(i) \cdot E(i))}{n \sum_{i=1}^n \text{pH}(i)^2 - (\sum_{i=1}^n \text{pH}(i))^2} \quad (\text{E.10})$$

$$\beta = \frac{n \sum_{i=1}^n (\text{pH}(i) \cdot E(i)) - \sum_{i=1}^n \text{pH}(i) \sum_{i=1}^n E(i)}{n \sum_{i=1}^n \text{pH}(i)^2 - (\sum_{i=1}^n \text{pH}(i))^2} \quad (\text{E.11})$$

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

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

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 Messkettenspannung in der unbekannten Lösung $E(X)$ nach Gleichung (E.14) $\text{pH}(X)$ ermitteln.

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

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

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

mit

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

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 (E.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 $k = 2$.

E.6 Beispiel

Eingangsgrößen

Messwerte ($n = 5$)

$$\text{pH}(1) 4,01; E(1) = 182,3 \text{ mV}$$

$$\text{pH}(2) 4,66; E(2) = 140,5 \text{ mV}$$

$$\text{pH}(3) 7,00; E(3) = 2,7 \text{ mV}$$

$$\text{pH}(4) 9,01; E(4) = -113,2 \text{ mV}$$

$$\text{pH}(5) 10,01; E(5) = -171,3 \text{ mV}$$

$$E(X) = 100,0 \text{ mV}$$

Hieraus werden die folgenden Summen berechnet:

$$\sum \text{pH}(i) = 34,69$$

$$\sum (\text{pH}(i) - \text{pH}_m)^2 = 27,50$$

$$\text{pH}_m = 6,94$$

$$\sum E(i) = 41,0 \text{ mV}$$

$$\sum (\text{pH}(i) \cdot E(i)) = -1329,99$$

$$\sum \text{pH}(i)^2 = 268,18$$

$$\sum (E(i))^2 = 95\,138,76 \text{ mV}$$

$$t_{0,05; 5-2} = 3,18$$

Den Mittelwert des Y-Achsenabschnitts der Bezugsgeraden berechnen:

$$\alpha = \frac{(268,18 \cdot 41,00) - (34,69 \cdot (-1329,99))}{(5 \cdot 268,18) - 1203,40} = 415,51 \text{ mV}$$

Der Mittelwert der Steigung ist

$$\beta = \frac{(5 \cdot (-1329,99)) - (34,69 \cdot 41,0)}{(5 \cdot 268,18) - (34,69)^2} = -58,71 \frac{\text{mV}}{\text{pH}}$$

Die Standardabweichung s_e ist

$$s_e = \sqrt{\frac{95\,138,76 - (415,51 \cdot 41,00 + 58,71 \cdot 1329,99)}{3}} = 2,53$$

Die 95%-Vertrauengrenze (entspricht der erweiterten Standardunsicherheit U) für den Y-Achsenabschnitt ist

$$\sigma_\alpha = 3,18 \cdot 2,53 \sqrt{0,2 + \frac{(6,94)^2}{27,50}} = 11,24 \text{ mV}$$

und für die Steigung

$$\sigma_\beta = 3,18 \cdot \frac{2,53}{\sqrt{27,50}} = 1,53$$

In der Lösung mit unbekanntem pH-Wert wurde eine Messkettenspannung von 100,0 mV gemessen. Hieraus wird pH(X) wie folgt berechnet:

$$\text{pH}(X) = \frac{100,0 - 415,51}{-58,71} = 5,35$$

Für die Messunsicherheit $s(\text{pH})_o$ und $s(\text{pH})_u$ gelten

$$g = \frac{3,18^2}{\left\{ -58,71 / \sqrt{\frac{2,53^2}{27,50}} \right\}^2} = 6,83 \cdot 10^{-4}$$

die 95%-Vertrauensintervalle

$$s(\text{pH})_o = (5,35 - 6,94) \cdot 6,83 \cdot 10^{-4} \pm \frac{\frac{3,18 \cdot 2,53}{-58,71} \sqrt{\frac{(5,35 - 6,94)^2}{27,50} + \frac{1,00}{5}}}{1,00} = -0,0011 \pm 0,074$$

Der erste Term $(5,35 - 6,94) \cdot 10^{-4} = -0,0011$ ist vernachlässigbar. Somit lässt sich im Falle der pH-Messung der Formalismus der linearen Regression vereinfachen zu

$$s(\text{pH})_o = s(\text{pH})_u = s(\text{pH}) = \\ U(\text{pH}(X)) = \frac{\frac{3,18 \cdot 2,53}{-58,71} \sqrt{\frac{(5,35 - 6,94)^2}{27,50} + \frac{1,00}{5}}}{1,00} = 0,07$$

$s(\text{pH})$ entspricht der erweiterten Messunsicherheit ($k = 2$), so dass $U(\text{pH}(X)) = 0,07$.

ANMERKUNG Die Vielzahl der numerischen Operationen, insbesondere die Bildung von Differenzen großer Produkte, macht die Berechnung empfindlich gegen Rundungsfehler. (Eine Berechnung dieses Beispiels mit einem in einfacher Genauigkeit rechnenden Computer ergibt beispielsweise einen Wert von $s_e = 1,925$ und $g = 3,961 \cdot 10^{-4}$). Es zeigt sich, dass insbesondere die Berechnung der Standardabweichung zu großen Rundungseffekten führen kann. Bei einer Berechnung der Standardabweichung s_e mittels Rechenmaschine darf nicht mit höherer Genauigkeit gearbeitet werden, als es die Messdaten zulassen.

Diese Messunsicherheit umfasst nur den Beitrag der Kalibrierung. Sie sollte deshalb als „minimale Messunsicherheit“ bezeichnet werden, wenn andere Unsicherheitsbeiträge nicht berücksichtigt werden sollten. Ihr Beitrag wird im Wesentlichen durch die Überführungspotentiale der Bezugslösungen bestimmt [6]. Andere Beiträge, wie sie im Ursache-Wirkungsdiagramm Bild E.1 aufgeführt sind, sind hierbei noch nicht berücksichtigt. Insbesondere die Temperatur (z. B. Differenz zwischen der Temperatur der Bezugslösungen und der Lösung mit unbekanntem pH-Wert), die Wiederholpräzision und Ionenstärkeeffekte (insbesondere im oberen und unteren Grenzbereich des Gültigkeitsbereichs dieser Norm) können wesentliche Beiträge zur Messunsicherheit leisten. Diese Beiträge werden quantifiziert und entsprechend berücksichtigt.

Anhang F (informativ)

Erläuterungen

Die vorliegende Norm enthält das vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN und von der Wasserchemischen Gesellschaft — eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker — gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren

„Bestimmung des pH-Werts (C 5)“.

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 dem Wiley-VCH Verlag publiziert.

Alle für die Abwasserverordnung (AbwV) nach § 7a des Gesetzes zur Ordnung des Wasserhaushaltes (Wasserhaushaltsgesetz — WHG) 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 Stoffkenngrößen (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, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, Postanschrift 10772, Auskunft.

Literaturhinweise

DIN 19261, *pH-Messung — Messverfahren mit Verwendung potentiometrischer Zellen — Begriffe*

DIN 19268, *pH-Messung — pH-Messung von wässrigen Lösungen mit pH-Messketten mit pH-Glaselektroden und Abschätzung der Messunsicherheit*

DIN 38402-11, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 11: Probenahme von Abwasser (A 11)*

DIN 38402-12, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus stehenden Gewässern (A 12)*

DIN 38402-13, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus Grundwasserleitern (A 13)*

DIN 38402-14, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme von Rohwasser und Trinkwasser (A 14)*

DIN 38402-15, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus Fließgewässern (A 15)*

DIN 38402-16, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus dem Meer (A 16)*

DIN 38402-18, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme von Wasser aus Mineral- und Heilquellen (A 18)*

DIN 38402-42, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 42: Ringversuche zur Verfahrensvalidierung, Auswertung (A 42)*

DIN EN ISO 5667-3, *Wasserbeschafftheit — Probenahme — Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben*

- [1] BUCK, R. P., RONDININI, S., COVINGTON, A. K., BAUCKE, F. G. K., BRETT, C. M. A., CAMOES, M. F., MILTON, M. J. T., MUSSINI, T., NAUMANN, R., PRATT, K. W., SPITZER, P., WILSON, G. S.: *Measurement of pH. Definition, Standards and Procedures*. Pure Appl. Chem. (2002) 74, 2169–2200
- [2] GALSTER, H.: *pH Measurement*. Verlag Wiley-VCH, Weinheim/FRG (1991)
- [3] SPITZER, P.: *Traceable Measurements of pH*. Accred. Qual. Assur. (2001) 6, 55–60
- [4] NAUMANN, R., ALEXANDER-WEBER, Ch., EBERHARDT, R., GIERA, J., SPITZER, P.: *Traceability of pH Measurements by Glass Electrode Cells: Performance Characteristic of pH Electrodes by Multi-Point Calibration*, Anal. Bioanal. Chem. (2002) 374, 778–786
- [5] MEINRATH, G., SPITZER, P.: *Uncertainties in Determination of pH*. Mikrochimica Acta (2000) 135, 155–168
- [6] DEGNER, R.: *Measurement Uncertainty in the pH Measurement Procedure*. Anal. Bioanal. Chem. (2002) 374, 778–786
- [7] LAWA: AQS-Merkblatt zu den Rahmenempfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen (2004) Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Erich Schmidt Verlag; Berlin/FRG
- [8] MAGNUSSON, B., NÄYKKI, T., HOVIND, H., KRYSELL, M.: *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories*. (2004) Report TR 537, 2nd ed., Nordtest, Espoo/FIN
- [9] ISO: *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, 2nd ed. (1995) ISO, Génève/CH dtsch.: Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, 1. Auflage (1999), DIN V ENV 13005, Beuth Verlag GmbH, Berlin
- [10] EURACHEM: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 2nd ed. (2000) EURACHEM, <http://www.eurachem.org/guides/QUAM2000-1.pdf>
- [11] IUPAC Documents “*Pure and Applied Chemistry*, pp. 2169–2200, MEASUREMENT OF pH. DEFINITION, STANDARDS AND PROCEDURES (IUPAC Recommendations 2002)”