

pH-Messung
Technische Pufferlösungen
vorzugsweise zur Eichung von technischen pH-Meßanlagen

DIN
19 267

pH measurement; technical buffer solutions,
preferably for the calibration of technical measuring installations

1 Anwendungsbereich

Diese Norm behandelt sogenannte technische Pufferlösungen, vorzugsweise zur Eichung technischer pH-Meßanlagen, jedoch auch zur Eichung von pH-Meßgeräten in Betriebslaboratorien¹⁾. Es wird ein Meßverfahren empfohlen, mit dem pH-Werte solcher Pufferlösungen auf der Grundlage von Standardpufferlösungen nach DIN 19266 und ihre Pufferwerte ermittelt werden können. In Abschnitt 4 werden Beispiele für technische Pufferlösungen gegeben. Mit Rücksicht auf die Entwicklung neuer technischer Pufferlösungen empfiehlt diese Norm jedoch nicht die ausschließliche Verwendung der als Beispiele aufgeführten technischen Pufferlösungen.

2 Mitgeltende Normen

- DIN 19260 pH-Messung; Allgemeine Begriffe
DIN 19261 pH-Messung; Begriffe für Meßverfahren mit Verwendung galvanischer Zellen
DIN 19266 pH-Messung; Standardpufferlösungen

3 pH-Werte und Pufferwerte technischer Pufferlösungen

Die in DIN 19266 als Grundlage der Messung konventioneller pH-Werte empfohlenen Standardpufferlösungen nach NBS erfüllen alle Ansprüche in bezug auf die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit ihrer pH-Werte²⁾. Bedingt durch das bei der Auswertung der Messungen verwendete Debye-Hückel'sche Gesetz für verdünnte Elektrolytlösungen sind die Standardpufferlösungen nach DIN 19266 verhältnismäßig verdünnte Lösungen und besitzen deshalb einen verhältnismäßig geringen Pufferwert, was sich bei Messungen in der Praxis ungünstig auswirkt. Zur Eichung von pH-Meßketten in der Technik sind deshalb weitere Pufferlösungen wünschenswert, die sich durch höhere Pufferwerte auszeichnen. Die pH-Werte solcher technischer Pufferlösungen müssen in Übereinstimmung stehen mit den als Eichgrundlage dienenden pH-Werten, deren Genauigkeit außer von ihrer Ionenstärke von dem angewendeten Meßverfahren und der dazu verwendeten Meßkette beeinflusst wird. Technische Pufferlösungen sind also verhältnismäßig konzentrierte Lösungen mit hohem Pufferwert, deren pH-Werte auf der Grund-

lage von Standardpufferlösungen nach DIN 19266 gemessen und mit durch diese Messung bedingten Unsicherheiten behaftet sind. Technische Pufferlösungen im Sinne dieser Norm sollen einen Pufferwert $\beta \geq 0,05 \text{ mol l}^{-1}$ (je ΔpH) besitzen³⁾.

3.1 Ermittlung der pH-Werte technischer Pufferlösungen

Während die pH-Werte der Standardpufferlösungen nach DIN 19266 mittels Ketten ohne Überführung ermittelt wurden (siehe Anmerkung 1), müssen die pH-Werte technischer Pufferlösungen durch Verwendung von Ketten mit Überführung gemessen und auf die pH-Werte der Standardpufferlösungen bezogen werden. Dies geschieht unter Verwendung der Zelle:

Bezugselektrode // Puffer / pH-Meßelektrode [1]

Am Diaphragma zwischen Bezugslösung⁴⁾ und Pufferlösung besteht eine durch ihre verschiedenen Ionen und deren Konzentrationen bewirkte Diffusionsspannung, auch Überführungsspannung genannt, die grundsätzlich nicht gemessen, sondern nur durch geeignete Wahl der Bezugslösung klein gehalten werden kann. Diese unbekannt Diffusionsspannung ist als ein Teil der Kettenspannung

- 1) Das Wort „Eichen“ und mit ihm zusammengesetzte Wörter sind in dieser Norm nicht im Sinne des amtlichen Eichens durch eine Eichbehörde zu verstehen.
- 2) DIN 19266 geht zurück auf Messungen, die im National Bureau of Standards (NBS), Washington, durchgeführt wurden. Ausführliche Angaben siehe: R. G. Bates, J. Res. N.B.S., A 66 (1962), 2, 179-184.
- 3) Begriff Pufferwert siehe DIN 19260. Die untere Grenze $\beta = 0,05 \text{ mol l}^{-1}$ (je ΔpH) für technische Pufferlösungen ist empirisch begründet; Pufferlösungen mit Pufferwerten, die für industrielle Anwendungen unzureichend sind (einschließlich fast aller Standardpufferlösungen nach DIN 19266), haben kleinere, industriell verwendbare Pufferlösungen größere Pufferwerte.
- 4) Z. B. 3,0 oder 3,5 molare oder bei der Meßtemperatur gesättigte KCl-Lösung.

Fortsetzung Seite 2 bis 4

Arbeitsausschuß pH-Meßtechnik im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.

der pH-Meßkette [1] einer der Gründe für die Unsicherheit der mit ihr gemessenen pH-Werte.

Anmerkung 1: Bei Meßketten ohne Überführung tauchen Meßelektrode und Bezugselektroden-System in dieselbe Lösung ein, z. B. bei der von Bates benutzten Kette²⁾ eine Platin-Wasserstoff-Elektrode und eine Silber-Silberchlorid-Elektrode in eine KCl enthaltende Pufferlösung

Ag/AgCl, Pufferlösung mit KCl/Pt, H₂

Bei Meßketten mit Überführung, wie z. B. bei Zelle [1], befindet sich die Meßelektrode in der Meßlösung, die Bezugselektrode in der Bezugselektroden-Elektrolytlösung. Die beiden Lösungen sind voneinander getrennt durch ein Diaphragma, das ihren elektrolytischen Kontakt vermittelt, aber ihre Vermischung durch Konvektion weitgehend verhindert (Schreibweise und Kurzzeichen für Elektroden und Meßketten siehe DIN 19261).

Zur Ermittlung des pH-Wertes einer technischen Pufferlösung wird eine Meßkette [1], die vorzugsweise eine Glaselektrode als Meßelektrode enthält, mittels zweier Standardpufferlösungen nach DIN 19266 bei der Temperatur geeicht, bei der der pH-Wert der technischen Pufferlösung gemessen werden soll. Anschließend wird die Kettenspannung derselben Kette bei Eintauchen in die technische Pufferlösung unbekanntem pH-Wertes bei derselben Temperatur gemessen. Betragen in den beiden Standardpufferlösungen mit den pH-Werten pH_{S1} und pH_{S2} die entsprechenden Kettenspannungen U₁ und U₂ und wird in der technischen Pufferlösung die Kettenspannung U gemessen, so ist der pH-Wert der technischen Pufferlösung gegeben durch

$$\text{pH} = \text{pH}_{S1} - \left| \frac{\text{pH}_{S2} - \text{pH}_{S1}}{U_2 - U_1} \right| (U - U_1). \quad [2]$$

Anmerkung 2: Gleichung [2] ergibt sich aus der Definitionsgleichung des konventionellen pH-Wertes

$$\text{pH} = \text{pH}_S - \frac{U - U_S}{U_N},$$

in die für die theoretische Steilheit U_N die Steilheit der verwendeten Meßkette

$$\frac{\Delta U}{\Delta \text{pH}} = \left| \frac{U_1 - U_2}{\text{pH}_{S1} - \text{pH}_{S2}} \right|$$

eingesetzt wird⁵⁾.

Für die Anwendung von Gleichung [2] auf Glaselektroden-Meßketten im Sinne dieser Norm sind folgende Voraussetzungen zu erfüllen:

- Zur Messung muß eine symmetrische Glaselektroden-Meßkette verwendet werden.
- Die verwendete Glaselektrode sollte bei der Meßtemperatur im pH-Gebiet der Messungen keinen Alkalifehler besitzen⁶⁾.
- Um die Diffusionsspannung möglichst gering zu halten, soll die zu verwendende KCl-Lösung der Bezugselektrode mindestens 3,0 molar sein⁴⁾.
- Es soll vorzugsweise ein Schlifffdiaphragma verwendet werden.
- Die Messung des pH-Wertes muß isotherm durchgeführt werden, d. h. die Standardpufferlösungen und die technische Pufferlösung müssen dieselbe Meßtemperatur ($\pm 0,5$ K) besitzen. Auf sehr guten Temperaturausgleich zwischen Lösung und Elektroden ist durch möglichst tiefes Eintauchen der Elektroden zu achten.
- Wird eine Bezugselektrode mit gesättigter KCl-Lösung verwendet, so ist es für die Einstellung des Temperaturgleichgewichts ganz besonders wichtig, daß die Lösung bei der Meßtemperatur an Elektrolyt gesättigt

ist, d. h. eine über eine längere Zeitspanne konstante Kettenspannung beobachtet wird. Für einen ausreichenden und schnellen Temperaturausgleich wird die Verwendung eines doppelwandigen temperierbaren Meßgefäßes mit Deckel empfohlen. Es ist für Druckausgleich zwischen Innenraum und Umgebung zu sorgen.

- Es ist darauf zu achten, daß die KCl-Lösung innerhalb der Bezugselektrode mindestens 5 cm höher steht als die Meßlösung. Der Nachfüllstutzen der Bezugselektrode muß geöffnet sein.
- Die Reproduzierbarkeit des verwendeten pH-Meßgerätes muß gleich oder besser als $\pm 0,5$ mV sein. Bei jeder Messung ist die Konstanz der Meßspannung abzuwarten. Die Verwendung eines an das pH-Meßgerät angepaßten Schreibers wird empfohlen.
- Beim Übergang auf eine andere Meßlösung sind Meßkette und Meßgefäß mit destilliertem oder deionisiertem Wasser und anschließend mit der nächsten zu messenden Pufferlösung zu spülen. Die Messungen sind in der Reihenfolge erste Standardpufferlösung, zweite Standardpufferlösung, technische Pufferlösung mindestens einmal zu wiederholen. Stimmen dabei entsprechende Werte nicht innerhalb 1,0 mV überein, so ist eine weitere Wiederholung der Meßserie notwendig.
- Der pH-Wert der technischen Pufferlösung soll aus den beiden nächstliegenden pH-Werten der Standardpufferlösungen bei der Meßtemperatur interpoliert werden, d. h. eine der beiden verwendeten Standardpufferlösungen soll im Vergleich zur technischen Pufferlösung bei der Meßtemperatur den nächsthöheren, die andere den nächsttieferen pH-Wert besitzen. Ist der pH-Wert der technischen Pufferlösung kleiner als der der Standardpufferlösung A (Kaliumtetraoxalat) oder größer als der der Standardpufferlösung G (Calciumhydroxid), so muß eine Extrapolation die Interpolation ersetzen. In diesem Fall sollen die beiden Standardpufferlösungen mit den nächsten pH-Werten verwendet werden, d. h. die Standardpufferlösungen A und B bei geringerem pH-Wert der technischen Pufferlösung als dem der Standardpufferlösung A, die Standardpufferlösungen F bzw. J und G bei höherem pH-Wert der technischen Pufferlösung als dem der Standardpufferlösung G.
- Sollen die pH-Werte einer technischen Pufferlösung bei mehr als einer Temperatur gemessen werden, so muß der Meßvorgang bei jeder der Temperaturen durchgeführt werden.

3.2 Messung des Pufferwertes

Der Pufferwert

$$\beta = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta \text{pH}}$$

wird ermittelt, indem einem bestimmten Volumen V₀ (in Litern) des Puffers eine bestimmte Stoffmenge n (z. B. 0,01 mol) einer starken Säure (HCl) oder Base (NaOH) in konzentrierter Lösung (z. B. 1,0 N) zugesetzt und vor und nach dem Zusatz der pH-Wert des Puffers gemessen wird. Die Differenz der vor und nach dem Zusatz gemessenen

²⁾ Siehe Seite 1

⁴⁾ Siehe Seite 1

⁵⁾ U_N ist die Nernstspannung, auch theoretische Elektrodensteilheit genannt. $U_N = \frac{RT}{F} \cdot \ln 10$, also eine positive Größe; es muß daher auch die reale Elektrodensteilheit eine positive Größe sein. Es sind also für ΔU und ΔpH die Beträge zu nehmen.

⁶⁾ Die diesbezüglichen Angaben der Hersteller von Glaselektroden sind zu beachten.