

DEUTSCHER KALIBRIERDIENST



---

**Abschlussbericht**

**DKD-Ringvergleich  
pH-Wert 2002**

---

Herausgegeben von der Akkreditierungsstelle des Deutschen Kalibrierdienstes (DKD) bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Zusammenarbeit mit der OE 3.202 der PTB.

Copyright © 2002 by DKD

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

## **Deutscher Kalibrierdienst (DKD)**

Im DKD sind Kalibrierlaboratorien von Industrieunternehmen, Forschungsinstituten, technischen Behörden, Überwachungs- und Prüfinstitutionen zusammengeschlossen. Sie werden von der Akkreditierungsstelle des DKD bei der PTB akkreditiert und überwacht. Sie führen Kalibrierungen von Messgeräten und Maßverkörperungen für die bei der Akkreditierung festgelegten Messgrößen und Messbereiche durch. Die von ihnen ausgestellten DKD-Kalibrierscheine sind ein Nachweis für die Rückführung auf nationale Normale, wie sie von der Normenfamilie DIN EN ISO 9000 und der DIN EN ISO/IEC 17025 gefordert wird.

Kalibrierungen durch DKD-Laboratorien geben dem Anwender Sicherheit für die Verlässlichkeit von Messergebnissen, erhöhen das Vertrauen der Kunden und die Wettbewerbsfähigkeit auf dem nationalen und internationalen Markt und dienen als messtechnische Grundlage für die Mess- und Prüfmittelüberwachung im Rahmen von Qualitätssicherungsmaßnahmen.

Im DKD werden Kalibriermöglichkeiten für elektrische Messgrößen, für Länge, Winkel und weitere geometrische Größen, für Rauheit, Koordinaten- und Formmesstechnik, für Zeit und Frequenz, für Kraft, Drehmoment, Beschleunigung, Druck, Durchfluss, Temperatur, Feuchte, medizinische Messgrößen, akustische Messgrößen, optische Messgrößen, ionisierende Strahlung und weitere Messgrößen angeboten.

**Veröffentlichungen:** siehe Internet

### **Anschrift:**

Deutscher Kalibrierdienst bei der  
Physikalisch-Technischen Bundesanstalt  
Bundesallee 100, D-38116 Braunschweig  
Postfach 33 45, D-38023 Braunschweig  
Telefon Sekretariat: (05 31) 5 92-19 01  
Fax: (05 31) 5 92-19 05  
E-Mail: [dkd@ptb.de](mailto:dkd@ptb.de)  
Internet: [www.dkd.info](http://www.dkd.info)



Deutscher Kalibrierdienst



Physikalisch-Technische  
Bundesanstalt  
FB: Chemische Physik

# Abschlussbericht zum DKD-Ringvergleich

## **pH-Wert 2002**

*Bestimmung des pH-Wertes eines unbekanntes Phosphat-Puffers mit der Differenzpotentiometrie, sowie mit der Glaselektrodenmesskette nach Mehrpunktkalibrierung*

DKD / PTB – FB 3.2  
Juni 2003

## Zusammenfassung

Die Vergleichsmessung wurde durchgeführt, um die Fähigkeiten der beteiligten Laboratorien zur Messung des pH-Wertes mit den Verfahren, für die sie beim Deutschen Kalibrierdienst (DKD) akkreditiert sind, zu demonstrieren.

Für die Organisation der Vergleichsmessung, die Herstellung und Verteilung der Messlösung, sowie die Auswertung der Messergebnisse war als Referenzlabor die Organisationseinheit (OE) 3.202 der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) zuständig. Der Referenzwert bei der jeweiligen Messtemperatur wurde mit der pH-Normalmessapparatur der PTB in einem primären Messverfahren mit der Platin-Wasserstoffelektrode ermittelt.

Die Teilnehmer bestimmten den pH der Messlösung durch Differenzpotentiometrie und mit einer Glaselektrodenmesskette nach Fünf-Punkt-Kalibrierung.

Die folgenden Laboratorien nahmen an der Vergleichsmessung teil:

*DKD-K-14301*

*Merck KGaA / LPRM*

*Frankfurter Straße 250*

*64293 Darmstadt*

*DKD-K-06901*

*ZMK GmbH Sachsen-Anhalt*

*P-D ChemiePark Bitterfeld-Wolfen*

*Areal A, Filmstraße Nr. 7*

*06766 Wolfen*

Beim Vergleich der von den teilnehmenden Laboratorien gemessenen pH-Werte mit den pH(PS)-Referenzwerten ist der Absolutwert der nach EA-2/03 berechneten „normalisierten Abweichung zwischen Messwert und Referenzwert“  $E_n$  [1] stets kleiner als 1. Die Messwerte stimmen innerhalb der von den Teilnehmern angegebenen erweiterten Messunsicherheiten ( $k = 2$ ) mit den Referenzwerten überein.

## Einleitung

Ziel der im September 2002 vereinbarten Vergleichsmessung war die Bestimmung des pH-Wertes eines unbekanntem Phosphatpuffers mit der Differenzpotentiometrie, sowie mit der Glaselektrodenmesskette nach einer Fünfpunkt-Kalibrierung.

Die Differenzpotentiometrie [2] ist ein Verfahren zur Bestimmung des pH (S)<sup>1</sup>-Wertes sekundärer Referenzpufferlösungen, die den primären Referenzpufferlösungen in Zusammensetzung und Ionenstärke sehr ähnlich (quasi-identisch) sind. Die pH-Messung mit der Glaselektroden-Messkette nach einer Fünf-Punkt Kalibrierung wird in den am Vergleich teilnehmenden Kalibrierlaboratorien eingesetzt, um den pH sogenannter technischer Pufferlösungen auf den pH(PS)<sup>2</sup>-Wert primärer Pufferlösungen rückgeführt zu messen. Technische Pufferlösungen haben in der Regel eine höhere Ionenstärke und eine von der primären Referenz abweichende Zusammensetzung.

Ein Teil der im Vergleich eingesetzten Messlösung verwendeten die PTB und das bulgarische metrologische Institut NCM für einen bilateralen Vergleich. Der pH-Wert des Phosphatpuffers wurde dabei mit einer Platin-Wasserstoffelektrode in einem primären Messverfahren [3] bestimmt.

## Zeitplan

Herstellung der Messlösung in der PTB	25. Oktober 2002
Versand der Proben	14. November 2002
Abgabe der Ergebnisse	01. März 2003
Entwurf des Ergebnisberichtes	15 Mai 2003

## Teilnehmer

DKD-K-14301  
**Merck KGaA / LPRM**  
Frankfurter Straße 250  
64293 Darmstadt  
DR. HARALD UNTENECKER  
[harald.untenecker@merck.de](mailto:harald.untenecker@merck.de)

DKD-K-06901  
**ZMK GmbH Sachsen-Anhalt**  
P-D ChemiePark Bitterfeld-Wolfen  
ArealA, Filmstraße Nr. 7  
06766 Wolfen  
DR. BARBARA WERNER  
[info@zmk-wolfen.de](mailto:info@zmk-wolfen.de)

**PTB** Physikalisch-Technische Bundesanstalt  
3.202 Metrologie in der Elektrochemie  
Bundesallee 100  
38116 Braunschweig  
PETRA SPITZER

---

<sup>1</sup> das S in pH(S) steht für Standard

<sup>2</sup> das PS in pH(PS) steht für primärer Standard

## Messlösung

Zur Herstellung der Messlösung verwendete die PTB die Standardreferenzmaterialien (SRM) SRM 186 I f, Kaliumdihydrogenphosphat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und SRM 186 II f, Natriumhydrogenphosphat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , des National Institutes of Standards and Technology (NIST).

Die Zusammensetzung des Puffers war:

$0,025 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4 + 0,025 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$

Jeder Teilnehmer erhielt ein Liter Phosphat-Puffer in einer HDPE Flasche, die zusätzlich in einem PE Schutzbeutel eingeschweißt worden war. Die Masse der geschlossenen Flasche (auftriebskorrigiert), der Masseanteil Wasser in der Probe und die Gesamteinwaage Puffer (auftriebskorrigiert) wurden dem Teilnehmer mitgeteilt. Die Angaben sind in Tab.1 zusammengefasst.

Das Natriumsalz wurde vier Stunden bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Das Reinstwasser zur Herstellung der Messlösung hatte eine Leitfähigkeit von kleiner  $0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Die Ionenstärke des Puffers betrug  $0,100 \text{ mol kg}^{-1}$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Der pH der Messlösung wurde als pH(PS)-Wert mit der primären pH-Messprozedur der PTB [4] bestimmt.

Die Teilnehmer überprüften die Flaschen sofort nach Erhalt auf eventuelle Beschädigungen oder Undichtigkeiten. Die Proben erreichten die Teilnehmer unversehrt, die Masse stimmte in allen Fällen innerhalb von  $0,1 \text{ g}$  mit der mitgeteilten Masse überein.

Bezeichnung	Masse Anteil Wasser / %	Gesamtmasse (Flasche, Etikett, Lösung) /g (auftriebskorrigiert)	Einwaage Lösung /g (auftriebskorrigiert)
1 PTB	99,3093	1111,67	1008,02
2 NCM	99,3092	1112,07	1008,01
3 NCM	99,3093	1111,26	1008,04
4 PTB	99,3092	1112,66	1008,00
5 Merck	99,3093	1112,15	1008,03
6 ZMK	99,3093	1112,05	1008,01

Tab. 1. Angaben zur Messlösung

## Messverfahren

### pH-Wert-Bestimmung durch Differenzpotentiometrie

Bei der Differenzpotentiometrie werden pH ( $\Delta\text{pH}$ )- bzw. Potentialdifferenzen ( $\Delta E$ ) von in

Konzentration und chemischer Zusammensetzung sehr ähnlichen (quasi-identischen) Pufferlösungen bestimmt.

Die Teilnehmer am Ringversuch verwendeten die Anordnung nach Baucke [2], bei der die beiden Halbzellen der Zelle (I) durch eine Glasfritte mittlerer Porosität verbunden sind. Abbildung 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau dieser Messzelle.

Pt, H<sub>2</sub> / Puffer (1), pH(S) // Puffer (2), pH(X) / Pt, H<sub>2</sub> Zelle (I)

Bei quasi-gleichen Pufferlösungen ist der Beitrag der Überführungsspannung, die an der Verbindung (Überführung) der beiden Halbzellen entsteht, zum messbaren Zellpotential kleiner als 10% des gemessenen Zellpotentials. Das gilt für Puffer mit pH-Werten zwischen pH = 3 bis pH = 10.

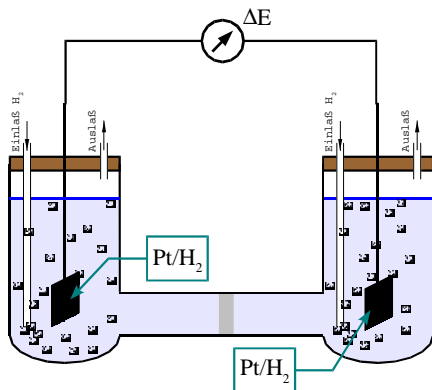


Abb. 1. Prinzip der differenzpotentiometrischen Messzelle

Der pH-Wert der unbekannt Pufferlösung pH (X) ergibt sich nach Gleichung (1) zu

$$pH(X) = pH(S) - \frac{E}{k} \quad \text{mit} \quad k = \frac{R \cdot T \cdot \ln(10)}{F} \quad (1)$$

pH(X)	pH der unbekannt Pufferlösung (Probe)
pH(S)	pH der Referenzpufferlösung
E	Potentialdifferenz E(X)-E(S), gemessen in der Probe und in der Referenzpufferlösung
T	Temperatur der Messlösung
R	Gaskonstante: 8,314472 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
F	Faradaykonstante: 96485,3415 As mol <sup>-1</sup> .

Die Werte für die Konstanten R und F sind der Codata Datenbank entnommen.<sup>3</sup>

### Referenzpufferlösung

Als Referenzpufferlösung, pH(S) verwendeten die Teilnehmer einen Phosphatpuffer 0,025 mol·kg<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + 0,025 mol·kg<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Das Ausgangsmaterial war

bei Merck: NIST SRM 186 I f/186 II f ,

beim ZMK: sekundäres Referenzmaterial des DKD-K-06901, U (pH(S)) = 0,003 (bei 25 °C)

<sup>3</sup> <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>

## Messtemperaturen

Der pH-Wert wurde bei 15°C, 25°C und 37°C gemessen.

## Messbedingungen

In Tab 2 sind die von den Teilnehmern angegebenen Messbedingungen, die Einfluss auf die Ermittlung der Messunsicherheit haben, zum Vergleich zusammengefasst.

Messbedingung	Merck	ZMK
Multimeter	Prema 5001	DMM 2001 ( Keithley)
Auflösung der Anzeige am Multimeter	0,4 nV	2,9 nV
Elektroden	Platin-Stiftelektroden (Schott)	Platin-Stiftelektroden (Sensortechnik Meinsberg)
Temperaturkonstanz während der Messung	0,1 K	0,005 K
Erweiterte Unsicherheit aus der Kalibrierung des Temperatursensors	$U = 0,03 \text{ K} (k=2)$	$U = 0,01 \text{ K} (k=2)$
Unterschied in den Eintauchtiefen der H <sub>2</sub> - Ausströmvorrichtungen und unterschiedliche Abstände zwischen Elektrode und H <sub>2</sub> - Ausströmvorrichtung	< 10 mm	< 10 mm

Tab. 2. Messbedingungen

## pH-Wert-Messung nach Mehrpunktkalibrierung der Glaselektrodenmesskette

Der pH-Wert einer Pufferlösung wird mit einer an ein pH-Meter angeschlossenen Messkette, einer kombinierten pH-Glaselektrode<sup>4</sup> bestimmt. Die Kalibrierung der Messkette erfolgt mit fünf Referenzpufferlösungen. Die Kalibrierfunktion, Gleichung (2), erhält man aus den gemessenen Messkettenspannungen als Funktion des pH(S)-Wertes der Referenzpufferlösungen durch lineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

$$E(\text{pH}) = a_0 + \text{pH} \cdot a_1 \quad (2)$$

Der unbekannte Puffer, pH(X), wird mit der Messkette unter den gleichen Messbedingungen wie bei der Kalibrierung gemessen und nach Gleichung (3) berechnet.

$$\text{pH}(X) = \frac{E(X) - a_0}{a_1} \quad (3)$$

$E(X)$       Messkettenspannung des unbekanntes Puffers (Probe)  
 $a_0$          Standardpotential der Messkette  
 $a_1$          Steigung der Messkette

---

<sup>4</sup> Einstabmesskette, Glas- und Referenzelektrode sind in einem Elektrodenkörper untergebracht



## Referenzpufferlösungen

In Tab.3 sind die zur Kalibrierung der Messkette verwendeten sekundären pH-Referenzpufferlösungen (Standardpuffer) zusammengestellt. Die in Tab. 4 enthaltenen Angaben zu den einzelnen Pufferlösungen wurden den Zertifikaten entnommen.

Kurzbezeichnung	Name	Chemische Formel	Molalität / mol·kg <sup>-1</sup>
Ox	Kaliumtetraoxalat	$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05
Tar	Kaliumhydrogentartrat	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	gesättigt bei 25°C
Pht	Kaliumhydrogenphthalat	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	0,05
Pho	Kaliumdihydrogenphosphat/ di-Natriumhydrogenphosphat	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ / $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	0,025/ 0,025
Bo	Natriumtetraborat-Decahydrat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	0,01
Car	Natriumbicarbonat/ Natriumcarbonat	$\text{NaHCO}_3$ / $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,025/ 0,025

Tab.3. Angaben zur chemischen Zusammensetzung und Konzentration der von den Teilnehmern zur Fünf-Punkt-Kalibrierung der pH-Messkette verwendete Referenzpufferlösungen.

Referenzpuffer Kurzbezeichnung	Merck		ZMK	
	pH(S)	<i>U</i> (pH(S))	pH(S)	<i>U</i> (pH(S))
Ox	1,677	0,003	1,681	0,003
Tar	3,640	0,003		
Pht	4,008	0,003	4,008	0,003
Pho	6,865	0,003	6,865	0,003
Bo	9,184	0,003	9,184	0,003
Car			10,014	0,003

Tab.4 Aus den Zertifikaten entnommene pH(S) -Werte der zur Kalibrierung der pH-Messkette verwendeten Referenzpufferlösungen. Angegeben ist die erweiterte Messunsicherheit. Der Erweiterungsfaktor ist  $k = 2$ .

## Messtemperatur

Die Kalibrierung der Messkette und die pH-Messung erfolgten bei 25°C.

## Messbedingungen

Tab.5 gibt einen Überblick über die von den Teilnehmern im Protokoll beschriebenen Messbedingungen.

Messbedingung	Merck	ZMK
verwendete Elektrode/ Diaphragma	Porotrode (Metrohm)/ Einzelpore	Einstabmesskette Typ EGC 151/ Keramik
pH-Messeinrichtung	WSA – T 10 S	764 Multicalimatic
Auflösung des Messverstärkers	0,01 mV	0,1 mV
Driftkontrolle	0,03 mV/min	0,1 mV / Messzeit
Erweiterte Unsicherheit aus der Kalibrierung des Temperatursensors	$U = 0,01 \text{ K } (k=2)$	$U = 0,01 \text{ K } (k = 2)$
Stabilität der Temperatur über die Messzeit	0,03 K	0,005 K

Tab. 5 Messbedingungen für die pH-Messung nach 5-Punkt-Kalibrierung

## Ergebnisse

Die Ergebnisse der Vergleichsmessung, wie sie von den Teilnehmern dem Referenzlabor mitgeteilt wurden, sind in der Tab. 6 zusammengefasst. Angegeben ist die erweiterte Messunsicherheit, die sich auf eine Überdeckungswahrscheinlichkeit von 95 % bezieht. Der Erweiterungsfaktor beträgt  $k = 2$ .

Die Referenzwerte sind die pH(PS)-Werte der PTB bei den jeweiligen Messtemperaturen. Als zusätzliche Information wurde das Ergebnis der Vergleichsmessung zwischen der PTB und dem bulgarischen metrologischen Institut NCM aufgenommen. Die Messwerte von PTB und NCM stimmen innerhalb der erweiterten Messunsicherheiten ( $k = 2$ ) überein.

Mess- verfahren	Platin-Wasserstoff Elektrodensystem (Harned-Zelle [3])		Differenz potentiometrie [2]		pH Glaselektrode / 5-Punkt Kalibrierung	
	pH(PS)	$U(\text{pH(PS)})$	pH(S)	$U(\text{pH(S)})$	pH	$U(\text{pH})$
Temperatur	25 °C					
PTB	<b>6,8634</b>	0,002				
NCM	6,8635	0,004				
ZMK			6,864	0,003	6,86	0,02
Merck			6,860	0,005	6,88	0,02
Temperatur	15 °C					
PTB	<b>6,8976</b>	0,002				
ZMK			6,899	0,003		
Merck			6,893	0,006		
Temperatur	37 °C					
PTB	<b>6,8398</b>	0,002				
NCM	6,8402	0,004				
ZMK			6,840	0,004		
Merck			6,839	0,006		

Tab. 6. Zusammenfassung der Messergebnisse.

Alle Teilnehmer lieferten zusammen mit den Messergebnissen ein Unsicherheitsbudget auf

der Grundlage des GUM [5].

## Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Teilnehmer stimmen innerhalb der angegebenen erweiterten Messunsicherheiten überein. Sowohl die mit der Differenzpotentiometrie, als auch die mit einem pH-Meter mit pH-Glaselektrodenmesskette nach Fünf-Punkt-Kalibrierung gemessenen pH-Werte sind innerhalb der angegebenen Unsicherheit mit den vom Referenzlabor PTB und vom NCM, Bulgarien, mit einem primären Verfahren bestimmten pH(PS) Werten vergleichbar. Der Grad der Übereinstimmung ist bei der Differenzpotentiometrie höher als für die pH-Messung mit der Glaselektrode. Alle Ergebnisse sind in den Abbildungen 2 bis 4 zusammengefasst.

In Tab. 7 ist der Absolutwert des nach EA-02/03 [1] entsprechend Gleichung (4) berechneten  $E_n$  -Wertes aufgeführt. Bei einem  $E_n$  -Wert kleiner als 1 stimmt das Messergebnis im Rahmen der angegebenen Messunsicherheit mit dem Referenzwert überein.

$$E_n = \frac{\text{pH}_{lab} - \text{pH(PS)}}{\sqrt{U_{lab}^2 - U_{\text{pH(PS)}}^2}} \quad (4)$$

$E_n$  normalisierte Abweichung zwischen Referenzwert und Messwert [1]

$\text{pH}_{lab}$  Messergebnis des Teilnehmers

$\text{pH(PS)}$  Referenzwert

$U_{lab}$  erweiterte Unsicherheit von  $\text{pH}_{lab}$  ( $k=2$ )

$U_{\text{pH(PS)}}$  erweiterte Unsicherheit des Referenzwertes ( $k=2$ )

Die Abweichungen der gemessenen pH-Werte vom Referenzwert pH(PS) bei der jeweiligen Messtemperatur sind immer kleiner als die kombinierte Messunsicherheit von Mess- und Referenzwert. Der  $E_n$ -Wert ist bei allen Messungen kleiner als 1.

Messverfahren	Differenzpotentiometrie	Glaselektrodenmesskette / 5-Punkt-Kalibrierung
Teilnehmer	$E_n$ -Wert	
Temperatur 25 °C		
ZMK	0,17	0,17
Merck	0,63	0,83
Temperatur 15 °C		
ZMK	0,39	-
Merck	0,73	-
Temperatur 37 °C		
ZMK	0,05	-
Merck	0,13	-

Tab. 7.  $E_n$ -Wert nach EA-02/03 [1]

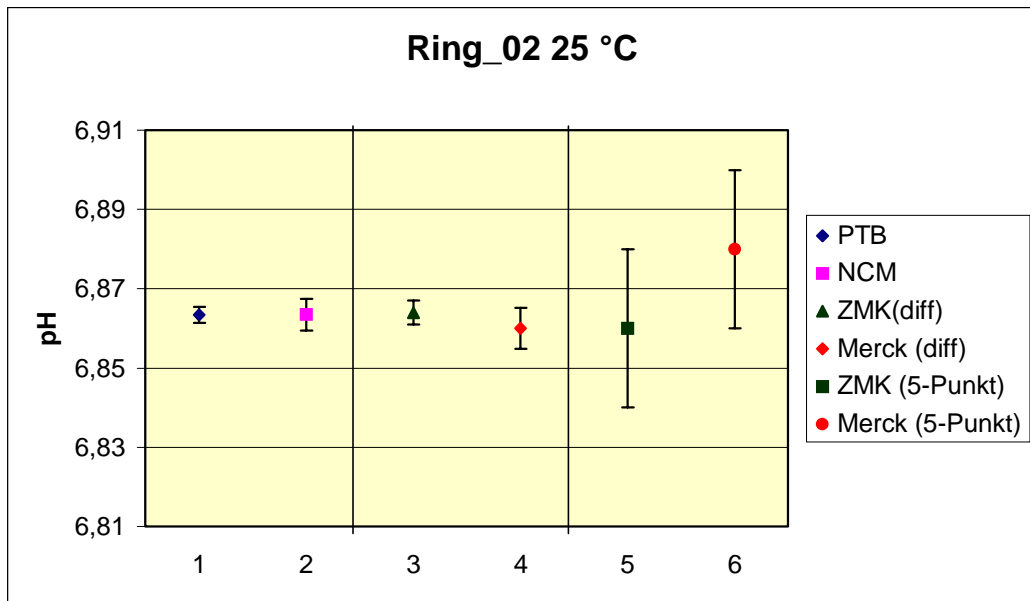


Abb. 2. Messergebnisse bei 25 °C. 1 und 2: primäre pH-Messung, 3 und 4: Differenzpotentiometrie, 5 und 6: pH-Messung mit der Glaselektrode nach 5-Punkt-Kalibrierung.

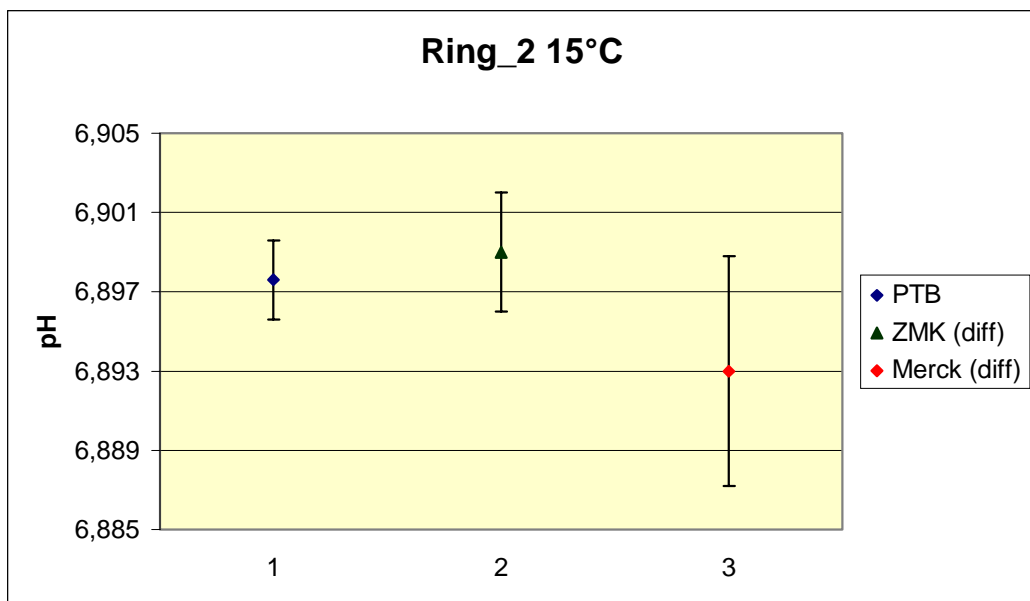


Abb. 3. Messergebnisse bei 15 °C. 1: primäre pH-Messung, 2 und 3: Differenzpotentiometrie.

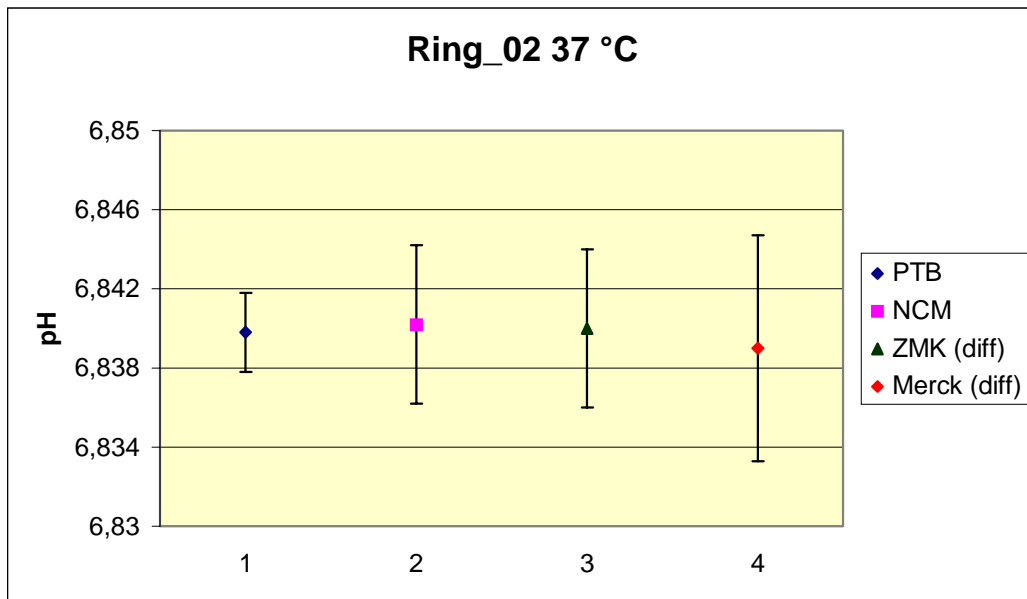


Abb. 4. Messergebnisse bei 37 °C. 1 und 2: primäre pH-Messung, 3 und 4: Differenzpotentiometrie

## Referenzen

- 1 EA-2/03, EA Interlaboratory Comparison, (1996), Anhang H
- 2 FGK Baucke (1994) J Electroanal Chem 368:67
- 3 Buck R.P., Rondinini S., Baucke F.G.K., Camoes M.F., Covington A.K, Milton M.J.T., Mussini T., Naumann R., Pratt K.W., Spitzer P., Wilson G.S. The Measurement of pH - Definition, Standards and Procedures, Report of the Working Party on pH, IUPAC Recommendations 2002 (V, I) (2002) Pure Appl. Chem. 74 : 2169-2200
- 4 P. Spitzer, R. Eberhardt, I. Schmidt, U. Sudmeier .(1996) Improved traceability of pH measurements, Fresenius J. Anal.Chem 356:178-181
- 5 Guide of Expression of Uncertainty in Measurement (1993) ISO, Genf