



# Messunsicherheitsbetrachtung bei der Bestimmung des pH-Wertes



Diana Jehnert, Dr. Barbara Werner, Nadine Schiering  
ZMK -ANALYTIK- GmbH



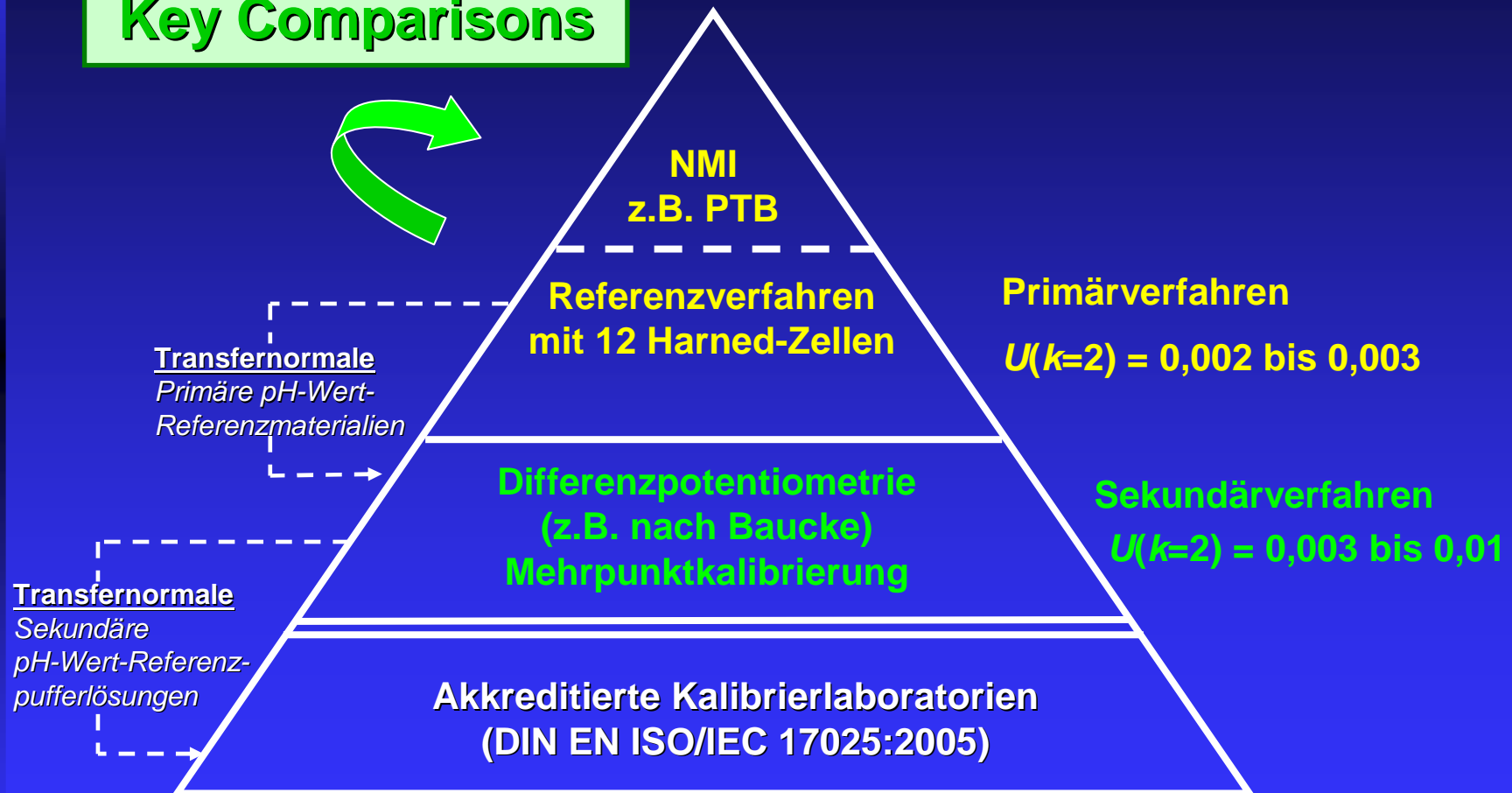
# Agenda

- Metrologische Hierarchie des pH-Wertes
- Messunsicherheitsbetrachtung für die pH-Messung mit kommerziellen pH-Messgeräten - Hinweise für den Anwender
- Zusammenfassung



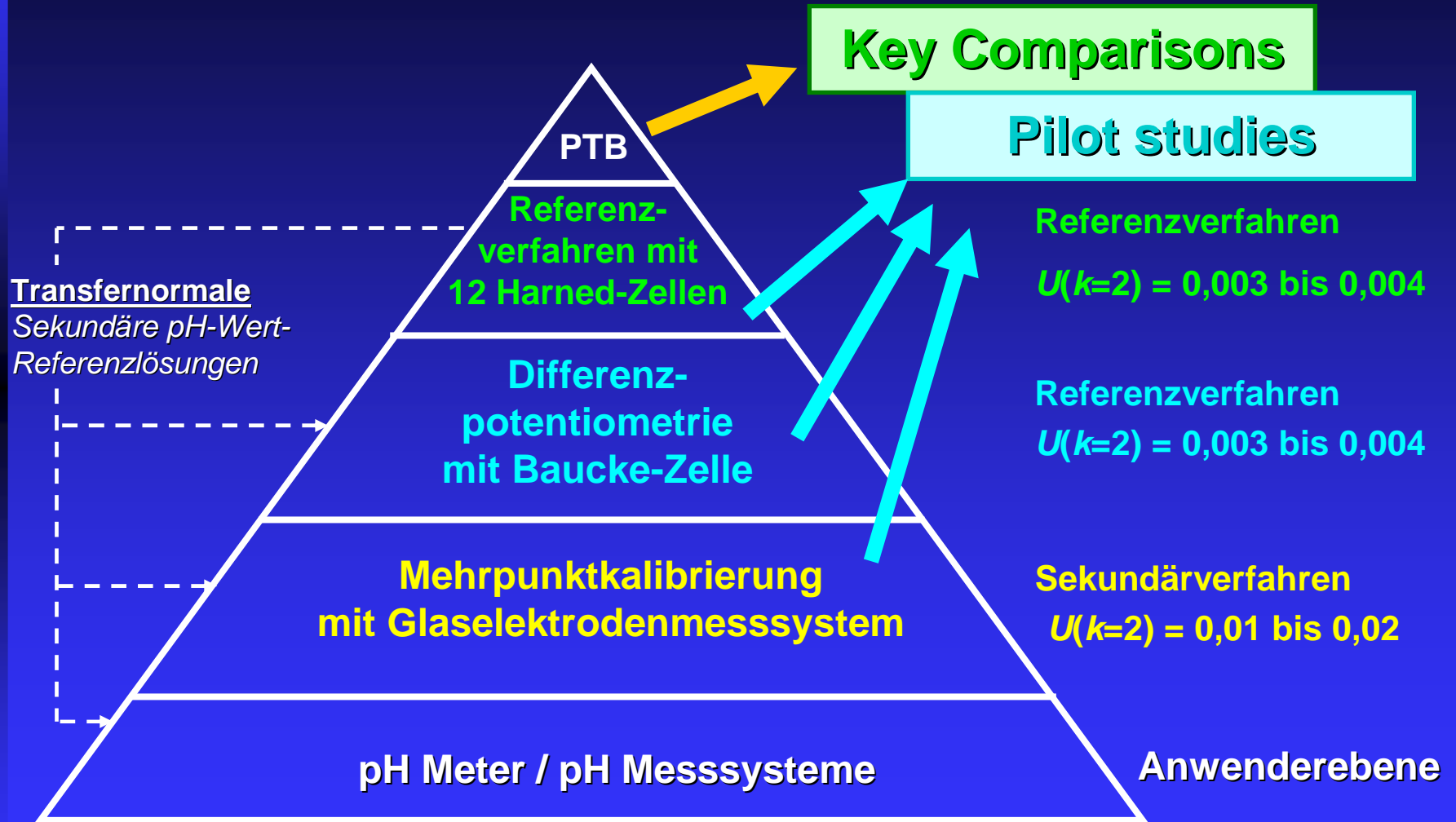
# Metrologische Hierarchie des pH-Wertes

## Key Comparisons



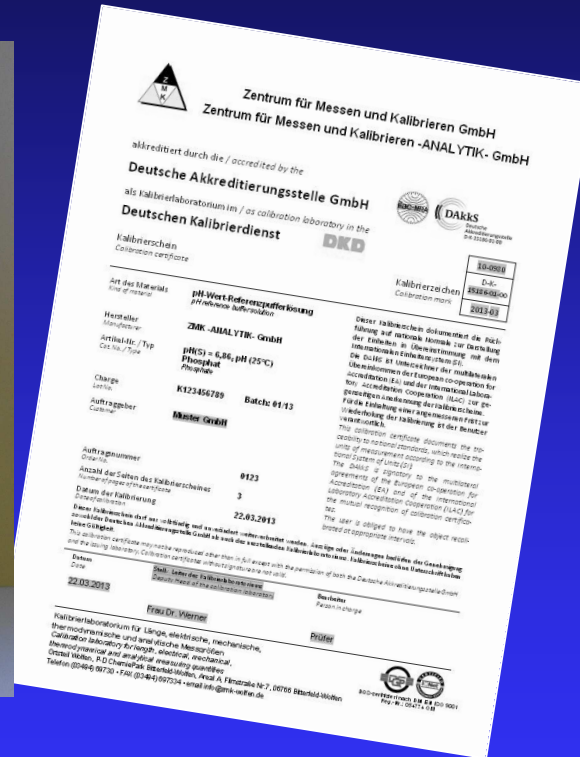


# Metrologische Hierarchie des pH-Wertes des D-K-15186-01-00





# pH-Wert-Referenz-Pufferlösungen mit DAkkS-Kalibrierschein



$$U(k=2) = 0,003 \text{ bis } 0,02$$



**Transfernormallösungen** für die Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen durch den Anwender



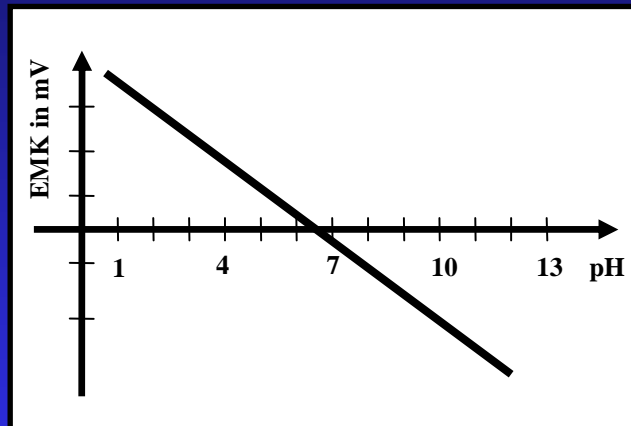
# Messunsicherheitsbetrachtung für die pH-Messung mit kommerziellen pH-Messgeräten - Hinweise für den Anwender

- 1. Zweipunkt-Kalibrierung des pH-Meters  
mit pH-Wert-Referenzpufferlösungen*
- 2. pH-Messung der zu bestimmenden Probe*

# pH-Messung mit Glaselektrodenmesssystem

## 1. Zweipunktkalibrierung mit 2 pH-Wert-Referenzpufferlösungen

Bestimmung der *praktischen* Steilheit und Nullpunkt der Messkette



$$\text{Steilheit} = \frac{E_{R_2} - E_{R_1}}{pH_{R_2} - pH_{R_1}}$$

$$\text{Nullpunkt} = pH_{R_2} - \frac{E_{R_2}}{\text{Steilheit}}$$

→ *Individuell für jede Elektrode*

→ *abhängig von der Beanspruchung*

$E_{R_1}$

Elektrodenpotenzial in mV bei der Messung in der Referenzpufferlösung 1

$E_{R_2}$

Elektrodenpotenzial in mV bei der Messung in der Referenzpufferlösung 2

$pH_{R_1}$

pH-Wert der Referenzpufferlösung 1 (aus Kalibrierschein / Analysenzertifikat)

$pH_{R_2}$

pH-Wert der Referenzpufferlösung 2 (aus Kalibrierschein / Analysenzertifikat)

# pH-Messung mit Glaselektrodenmesssystem

## 2. pH-Wert-Messung der zu bestimmenden Probe

$$pH_x = \text{Nullpunkt} + \frac{E_x}{\text{Steilheit}}$$

*Individuelle Parameter  
aus Zweipunktkalibrierung*

$E_x$  Elektrodenpotenzial in mV der zu bestimmenden Probe

$pH_x$  pH-Wert der zu bestimmenden Probe

**Modellfunktion:**

$$pH_x = pH_{R_1} + \frac{(E_x - E_{R_1}) \cdot (pH_{R_2} - pH_{R_1})}{E_{R_2} - E_{R_1}}$$

→ Basis für Berechnung der Empfindlichkeitskoeffizienten





# Eingangsgrößen

## Unsicherheit der EMK-Messung mit dem pH-Meter

### Unsicherheit des pH-Meters

$$u(E_{Cal}) = \frac{1}{2} \cdot U(E_{Cal})$$

- Kalibrierschein der elektrischen Kalibrierung
- Normalverteilung ( $k=2$ )

### Auflösung des pH-Meters

$$u(E_{Res}) = \frac{1}{2 \cdot \sqrt{3}} \cdot E_{Res}$$

- Rechteckverteilung, halbe Weite

### Drift des pH-Meters

$$u(E_{Drift}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot E_{Drift}$$

- Annahme, Rechteckverteilung

# Eingangsgrößen

## Unsicherheit der EMK-Messung

$$u(E) = \sqrt{(u(E_{Cal}))^2 + (u(E_{Res}))^2 + (u(E_{Drift}))^2}$$



Gilt nur für den elektrischen Teil  
(die Spannungsmessung) des pH-Meters,  
**NICHT** für das Glaselektrodenmesssystem

➔ *Kalibrierung der gesamten Messkette  
(Glaselektrodenmesssystem und pH-Meter)  
erfolgt durch **Zweipunkt-Kalibrierung***





# Eingangsgrößen

## Unsicherheit der pH-Wert-Referenzpufferlösungen

*pH-Messungen sind nur so präzise wie die zur Kalibrierung des pH-Meters verwendeten pH-Referenzpufferlösungen !*

$$u(pH_R) = \frac{1}{2} \cdot U(pH_R)$$

→ Kalibrierschein / Analysenzertifikat  
→ Normalverteilung ( $k=2$ )



# Eingangsgrößen

## Messtemperatur

### Unsicherheit des Thermometers

$$u(T_{Cal}) = \frac{1}{2} \cdot U(T_{Cal})$$

→ Kalibrierschein

→ Normalverteilung ( $k=2$ )

*Die Kalibrierung des pH-Meters mit pH-Referenzflüssigkeiten muss bei der gleichen Temperatur erfolgen wie die anschließende pH-Messung ! (Bei der Kalibrierung wird die temperaturabhängige **praktische** Steilheit der Elektrode bestimmt)*



**Temperierung in einem Thermostaten wird empfohlen !**

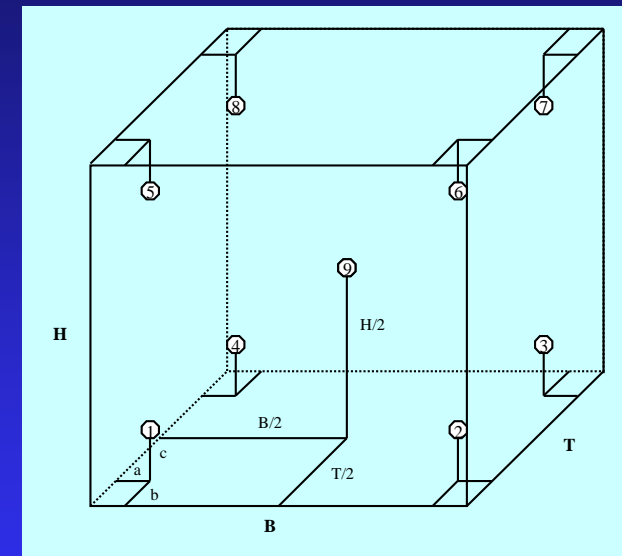
# Eingangsgrößen

## Charakterisierung des Thermostaten

### *Homogenität*

im Nutzvolumen des Thermostaten

Bestimmung der max. Abweichung der Temperatur zwischen den Messorten



$$u(T_{\text{hom}}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot (T_{\text{Max}} - T_{\text{Min}})$$

- Untersuchung
- Rechteckverteilung



# Eingangsgrößen

## Charakterisierung des Thermostaten

### *zeitliche Stabilität*

Bestimmung der max. Temperaturdifferenz  
am Referenzort über einen Zeitraum von 30 min

$$u(T_{stab}) = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot (T_{Max} - T_{Min})$$

- Untersuchung
- Rechteckverteilung

## Unsicherheit der Messtemperatur

$$u(T) = \sqrt{(u(T_{Cal}))^2 + (u(T_{Hom}))^2 + (u(T_{Stab}))^2}$$

# Empfindlichkeitskoeffizienten

**Modellfunktion:**

$$pH_x = pH_{R_1} + \frac{(E_x - E_{R_1}) \cdot (pH_{R_2} - pH_{R_1})}{E_{R_2} - E_{R_1}}$$

**pH-Referenzpufferlösung 1**

$$\frac{\partial pH_x}{\partial pH_{R_1}} = 1 - \frac{E_x - E_{R_1}}{E_{R_2} - E_{R_1}}$$

**pH-Referenzpufferlösung 2**

$$\frac{\partial pH_x}{\partial pH_{R_2}} = \frac{E_x - E_{R_1}}{E_{R_2} - E_{R_1}}$$

**EMK-Messung 1**

$$\frac{\partial pH_x}{\partial E_{R_1}} = -\frac{pH_{R_2} - pH_{R_1}}{E_{R_2} - E_{R_1}} + \frac{(pH_{R_2} - pH_{R_1}) \cdot (E_x - E_{R_1})}{(E_{R_2} - E_{R_1})^2}$$

**EMK-Messung 2**

$$\frac{\partial pH_x}{\partial E_{R_2}} = -\frac{(E_x - E_{R_1}) \cdot (pH_{R_2} - pH_{R_1})}{(E_{R_2} - E_{R_1})^2}$$



# Empfindlichkeitskoeffizienten

## EMK-Messung der Probe

$$\frac{\partial pH_x}{\partial E_x} = \frac{pH_{R2} - pH_{R1}}{E_{R2} - E_{R1}}$$

Temperatur → *worst case*

$$\frac{\partial pH_x}{\partial T} \leq \frac{pH_{\max}}{273,15 + T}$$



# Messunsicherheitsbilanz

*Bsp. für die Verwendung von pH-Referenzpufferlösungen mit einer Messunsicherheit  $U(k=2)=0,003$*

Messgröße	Symbol	Bester Schätzwert	Standardunsicherheit	Empfindlichkeitskoeffizient	Unsicherheitsbeitrag
<b>Zweipunktkalibrierung</b>					
Referenzpufferlösung 1	$pH_{R1}$	4,008	0,0015	-0,0530	-7,95E-05
Referenzpufferlösung 2	$pH_{R2}$	6,865	0,0015	1,0530	1,58E-03
EMK-Messung 1 (Kal.)	$E_{R1}$	174,6 mV	0,071 mV	-0,00090 1/mV	-6,40E-05
EMK-Messung 2 (Kal.)	$E_{R2}$	6,6 mV	0,071 mV	0,01791 1/mV	1,27E-03
Temperatur	$T$	25,00 °C	0,080 K	0,047 1/K	3,76E-03
Steilheit		-58,80			
Nullpunkt		6,98			
<b>pH-Messung der Probe</b>					
EMK Messung der Probe	$E_x$	-2,3 mV	0,071 mV	-0,01701 1/mV	-1,21E-03
Temperatur	$T$	25,00 °C	0,080 K	0,047 1/K	3,76E-03
pH-Wert der Probe	$pH_x$	7,02	kombinierte Standardunsicherheit $u(pH_x)$		0,006
			erweiterte Messunsicherheit $U(pH_x)$		0,02



# Messunsicherheitsbilanz

Bsp. für die Verwendung von pH-Referenzpufferlösungen mit einer Messunsicherheit  $U(k=2)=0,02$

Messgröße	Symbol	Bester Schätzwert	Standardunsicherheit	Empfindlichkeitskoeffizient	Unsicherheitsbeitrag
<b>Zweipunktkalibrierung</b>					
Referenzpufferlösung 1	$pH_{R1}$	4,008	0,01	-0,0530	-5,30E-04
Referenzpufferlösung 2	$pH_{R2}$	6,865	0,01	1,0530	1,05E-02
EMK-Messung 1 (Kal.)	$E_{R1}$	174,6 mV	0,071 mV	-0,00090 1/mV	-6,40E-05
EMK-Messung 2 (Kal.)	$E_{R2}$	6,6 mV	0,071 mV	0,01791 1/mV	1,27E-03
Temperatur	$T$	25,00 °C	0,080 K	0,047 1/K	3,76E-03
Steilheit		-58,80			
Nullpunkt		6,98			
<b>pH-Messung der Probe</b>					
EMK Messung der Probe	$E_x$	-2,3 mV	0,071 mV	-0,01701 1/mV	-1,21E-03
Temperatur	$T$	25,00 °C	0,080 K	0,047 1/K	3,76E-03
pH-Wert der Probe	$pH_x$	7,02	kombinierte Standardunsicherheit $u(pH_x)$		0,012
			erweiterte Messunsicherheit $U(pH_x)$		0,03



# Weitere zu berücksichtigende anwendungsspezifische Einflussgrößen

*Alkalifehler der Glaselektrode*

*Ansprechverhalten der Glaselektrode*

*Diffusionspotenziale*

*Temperaturabhängigkeit der Elektrodensteilheit*

*CO<sub>2</sub> Einfluss aus der Umgebung*

*Einflüsse, die sich aus den Eigenschaften der Probe ergeben*



# Zusammenfassung

## Voraussetzungen für präzise pH-Messungen mit Glaselektrodenmesssystemen

- Auswahl des Glaselektrodenmesssystems in Abhängigkeit vom Anwendungsbereich
- Berücksichtigung der Eigenschaften der zu bestimmenden Probe auf das Glaselektrodenmesssystem
- Bewertung des Glaselektrodenmesssystems durch Überwachung der praktischen Steilheit



# Zusammenfassung

- Auswahl eines geeigneten pH-Meters
- Elektrische Kalibrierung des pH-Meters
- Verwendung von kalibrierten pH-Wert-Referenzpufferlösungen mit Angabe der *Temperaturabhängigkeit*
- Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit durch Thermostatisierung der pH-Wert-Referenzpufferlösungen und der zu bestimmenden Probe
- Berücksichtigung anwendungsspezifischer Einflüsse bei der Messunsicherheitsbetrachtung



# Vielen Dank für die Aufmerksamkeit !



**ZMK GmbH / ZMK -ANALYTIK- GmbH**

[www.zmk-wolfen.de](http://www.zmk-wolfen.de)



# Referenzen / Literatur

- [1] F.G.K. Baucke: Differential-potentiometric cell for the restandardization of pH reference materials, in Journal of Electroanalytical Chemistry, 368 (1994), 67-75,
- [2] R. Naumann, Ch. Alexander-Weber, R. Eberhardt, P. Spitzer: Traceability of pH Measurements by Glass electrode Cells: Performance Characteristic of pH Electrodes by Multipoint calibration, in: 166th PTB Seminar, PTB-ThEx-25, 2001
- [3] P. Spitzer, B. Werner: Improved Reliability of pH Measurements, in Anal Bioanal Chem (2002) Anal and Bioanal Chem Volume 374,787-795
- [4] R.P. Buck, S. Rondinini, F.G. K. Baucke, M.F. Camoes, A.K. Covington, M.J.T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K.W. Pratt, P. Spitzer, G.S. Wilson: The Measurement of pH-Definition, Standards and Procedures, Pure and Appl Chem (2002) 74:2169.2200
- [6] ISO Guide 34, "General requirements for the competence of reference material producers, 3. edition, 2009
- [7] Breuel, U.; Jehnert, D.; Werner, B.; Metrology in Chemistry for pH and Electrolytic Conductivity Traceability Dissemination; Chimia 63 (2009) 643-646
- [8] P. Spitzer, B. Adel, B. Werner, D. Jehnert, Traceable Calibration of pH measurement Devices, tm – Technisches Messen 77 (2010) 3 / DOI 10.1524 / teme.2010.0043, 156-161
- [9] DIN 19268:2007-05: pH-Messung - pH-Messung von wässrigen Lösungen mit pH-Messketten mit pH-Glaselektroden und Abschätzung der Messunsicherheit