



Praxis-Fibel

## Leitfaden zur pH-Messtechnik



2., überarbeitete  
Auflage



testo

## Vorwort

Der vorliegende „Leitfaden zur pH-Messtechnik“ entstand auf vielfachen Wunsch unserer Kunden.

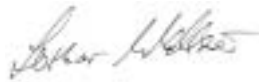
Testo hat versucht diesen Leitfaden so zusammenzustellen, dass der engagierte Einsteiger einen Überblick über das ganze Spektrum der pH-Messung erhält. Für den erfahrenen pH-Messprofi ist die Fibel ein wertvolles Nachschlagewerk. Tips und Tricks aus der Praxis für die Praxis geben wertvolle Ratschläge.

Für weitere Anregungen sind wir dankbar. Diese arbeiten wir bei einer Neuauflage gern ein. Schreiben Sie uns einfach.

Der Vorstand



Burkart Knospe



Lothar Walleser



## Inhaltsverzeichnis

### Inhalt pH-Messtechnikfibel

VORWORT .....	3
INHALTSVERZEICHNIS .....	4
<b>1. GRUNDLAGEN .....</b>	<b>6</b>
1.1 Was ist der pH-Wert? .....	6
1.1.1 Einleitung .....	6
1.1.2 Definition des pH-Wertes .....	7
1.2. Bestimmungsmethoden .....	8
1.2.1 Abschätzung des pH-Wertes .....	8
1.2.2 Potentiometrie (pH-Elektroden) .....	9
<b>2. PH-MESSTECHNIK IM DETAIL .....</b>	<b>10</b>
2.1 Aufbau eines Mess-Systems .....	10
2.2 Die pH-Elektrode .....	11
2.2.1 Die Messelektrode .....	13
2.2.2 Die Referenzelektrode .....	14
2.2.3 Die Einstabmesskette .....	16
2.2.4 Testo pH-Elektroden mit Polymer-Elektrolyt .....	18
2.3 Vorbereitung und Hintergründe einer Messung .....	19
2.3.1 Kalibrierung .....	19
2.3.2 Pufferlösungen .....	22
2.3.3 Temperatureinfluss .....	25
2.3.4 Testo-Pufferlösungen mit Kalibrierreservoir .....	26
2.4 Durchführung einer Messung .....	27
<b>3. PRAKTISCHE ASPEKTE DER PH-MESSUNG .....</b>	<b>28</b>
3.1 Der tägliche Umgang mit der pH-Elektrode .....	28
3.1.1 Aufbewahrung .....	28
3.1.2 Reinigung .....	29
3.1.3 Aufbewahrung .....	29
3.2 Fehlerquellen .....	30
3.2.1 Chemische Einflüsse .....	30
3.2.2 Physikalische Einflüsse .....	30
3.2.3 Elektrodenhalterung und Mess-Störungen .....	31
3.2.4 Säure- und Alkalifehler .....	35
3.2.5 Ionenarme Medien .....	36
3.2.6 Das Gesamtsystem .....	36

The logo for 'testo' is an orange circle with the word 'testo' written in white lowercase letters inside it.

## Inhaltsverzeichnis

4.	ANWENDUNGSBEISPIELE UND AUSWAHLKRITERIEN	39
4.1	Anwendungsbeispiele	39
4.1.1	Bäckerei	39
4.1.2	Fleischerzeugnisse	39
4.1.3	pH-Messungen im Umweltbereich	41
4.1.4	Photographie	42
4.1.5	pH-Messung im Industriebereich	42
4.1.6	Weitere Anwendungsbeispiele	43
4.2	Die richtige Elektroden- und Gerätewahl	44
5.	REFERENZEN	46
6.	VORSTELLUNG DER TESTO-GERÄTE	47

## 1. Grundlagen

### 1.1 Was ist der pH-Wert?

#### 1.1.1 Einleitung

Im Bereich Chemie, Pharmazie und Umwelttechnik ist der pH-Wert neben der Temperatur eine der wichtigsten Messgrößen. Am Ablauf vieler chemischer und biochemischer Reaktionen hat der pH-Wert eine wichtige Indikatorfunktion. Durch Fortschritte in der Messtechnik, neue Sondentechnologien und kompaktere Bauweise ist die pH-Messung selbst zwischenzeitlich vom komplexen Vorgang für Spezialisten zur Standardmessaufgabe für den Berufsalltag geworden.

#### *– Beispiel Lebensmittel*

Sowohl bei der Fleischanlieferung wie bei den Prozessen der Fleisch- und Wurstreifung, im Sauerkonserven-, Fruchtsaft- oder Feinkostbereich ist der pH-Wert der Ausgangsstoffe und der Lebensmittel von großer Bedeutung für die Qualität des fertigen Produktes.

#### *– Beispiel Galvanik/Härterei*

Die richtige Einstellung des pH-Werts entscheidet in galvanischen Bädern über die Qualität der erzeugten metallischen Schichten. Die Entgiftung von Abwässern aus Galvaniken und Härtereien verläuft meist nur in einem engen pH-Bereich optimal.

#### *– Beispiel Umweltschutz (Trink- und Abwasser)*

Als Leitparameter im Umweltschutz ist der pH-Wert längst nicht mehr wegzudenken. Bei der Qualitätsüberprüfung des Oberflächenwassers, Grundwassers, Niederschlagswassers und des Abwassers gibt er Hinweise auf die Aggressivität und damit zum Beispiel auf die Bioverträglichkeit des Wassers.

#### *– Beispiel Fischgewässer*

Der pH-Wert zeigt zum Beispiel an, ob ein Gewässer für Fische geeignet ist. Dies soll anhand des stark pH-abhängigen Ammonium/Ammoniak-Gleichgewichts dargestellt werden.

Ammoniak (NH<sub>3</sub>) ist sehr giftig für Fische. Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) dagegen relativ ungefährlich. Bei pH 6 liegt praktisch nur Ammonium vor, gefährliches Ammoniak bildet sich nicht. Bei pH 9 jedoch beträgt der Anteil des Ammoniaks schon 25 %!

### 1.1.2 Definition des pH-Wertes

pH ist die Abkürzung für den lateinischen Ausdruck „pondus hydrogenii“ (pondus = Druck, Hydrogenium = Wasserstoff). Er ist damit ein Maß für die Konzentration an Wasserstoffionen in einem Medium. Die Konzentration hängt direkt mit dessen sauren, neutralen oder basischen Charakter zusammen.

Tabelle 1 zeigt, daß mit zunehmender Konzentration an Wasserstoffionen (von unten nach oben) der pH-Wert sinkt und damit das Medium sauer wird.

Bereich	pH	H <sup>+</sup> Konzentration (mol/l)	
sauer	0	10 <sup>0</sup>	1
	1	10 <sup>-1</sup>	0.1
	2	10 <sup>-2</sup>	0.01
	3	10 <sup>-3</sup>	0.001
	4	10 <sup>-4</sup>	0.0001
	5	10 <sup>-5</sup>	0.00001
neutral	6	10 <sup>-6</sup>	0.000001
	7	10 <sup>-7</sup>	0.0000001
alkalisch	8	10 <sup>-8</sup>	0.00000001
	9	10 <sup>-9</sup>	0.000000001
	10	10 <sup>-10</sup>	0.0000000001
	11	10 <sup>-11</sup>	0.00000000001
	12	10 <sup>-12</sup>	0.000000000001
	13	10 <sup>-13</sup>	0.0000000000001
	14	10 <sup>-14</sup>	0.00000000000001

Tabelle 1: pH-Skala

Zur Vereinfachung der Handhabung dieser Größe „Konzentration“ schlug Sørensen 1909 die Einführung eines „Wasserstoffexponenten“ als negativen dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration vor [1]:

$$\text{pH} = -\log c \text{ H}^+ \quad (1) \quad c = \text{Konzentration}$$

Die negative Hochzahl aus Tabelle 1 entspricht also dem pH-Wert.

**Beispiel:** H<sup>+</sup> Konzentration = 10<sup>-4</sup> mol/l → pH-Wert = 4

## Grundlagen

Die (praktische) pH-Skala wird heute durch eine Reihe von standardisierten Pufferlösungen festgelegt [1-4]. Pufferlösungen sind Lösungen mit einem genau definierten pH-Wert. Dieser kann theoretisch über die Zusammensetzung der Lösung berechnet werden.

In höher konzentrierten Säuren oder Laugen findet man durchaus auch pH-Werte unter 0 und über 14. Entsprechend sind die  $H^+$ -Konzentrationen grösser  $1 \text{ mol/l}$  ( $\text{pH} < 0$ ) oder kleiner  $10^{-14} \text{ mol/l}$  ( $\text{pH-Wert} > 14$ ).

Bild 1 zeigt einige Beispiele für pH-Werte von alltäglichen Stoffen.

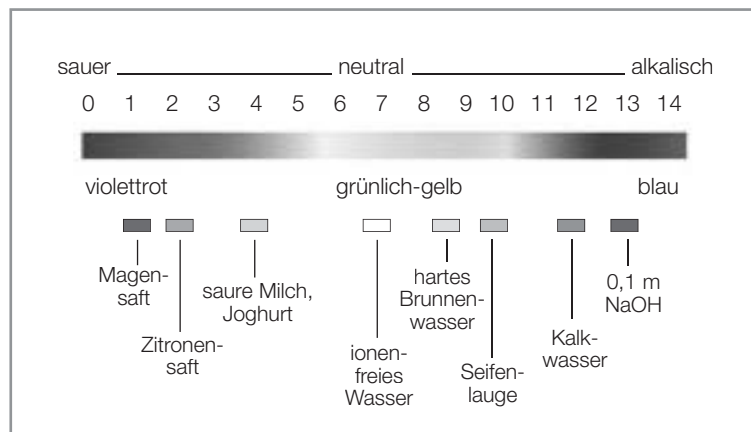


Bild 1: pH-Skala mit Zuordnung von Beispielen

## 1.2 Bestimmungsmethoden

### 1.2.1 Abschätzung des pH-Wertes

Die älteste Bestimmungsmethode ist der Geschmackssinn. Nimmt man eine Geschmacksprobe von Stoffen mit unterschiedlichen pH-Werten vor, erfahren die im Mund befindlichen Nervenendungen Reize, die wir als „sauer“ oder „seifig“ bezeichnen. Diese „Bestimmungsmethode“ ist jedoch sehr unpräzise und vor allem mit erheblichen Gefahren für die Gesundheit verbunden. Man denke nur an die Geschmacksbestimmung von Salzsäure. Man hat daher andere Methoden entwickelt, um den pH-Wert präzise und sicher zu ermitteln.

## Grundlagen

Bei den Farbindikatoren (pH-Streifen) macht man sich zu Nutze, daß viele chemische Reaktionen vom vorliegenden pH-Wert beeinflusst werden [1]. Diese speziellen Verbindungen sind in der Lage, Wasserstoffionen - Protonen - abzugeben oder aufzunehmen und dabei ihre Farbe zu verändern. Die Intensität und Art der Farbänderung kann z.B. mit einer Vergleichsskala ermittelt werden. Die Änderung entscheidet über den gemessenen pH-Wert des Messmediums. Obwohl sehr einfach bei der Messung, ist diese Methode nur eine Näherung an den tatsächlichen pH-Wert des Mediums. Die Genauigkeit liegt hier bei einigen Zehntel pH-Einheiten. Die Messungen sind in der Regel bei Raumtemperatur durchzuführen. Eine Grundleitfähigkeit größer ca. 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  sollte gegeben sein.

Auf dem Prinzip der Auswertung einer Farbänderung funktioniert auch ein Photometer. Die Zuordnung Intensität  $\rightarrow$  pH geschieht über eine Kalibrierung, die zuvor in Form einer Messreihe erstellt wurde. Lösungen mit bekannten pH-Werten ( $\rightarrow$  Pufferlösungen) dienen als Grundlage. Wie auch bei pH-Papieren ist die erreichbare Messgenauigkeit nicht sehr groß und der Messbereich sehr eingeschränkt. Man ist deshalb zur potentiometrischen pH-Messung übergegangen.

### 1.2.2 Potentiometrie (zum Beispiel Testo pH-Elektroden)

Die Messung des pH-Wertes mit einer so genannten pH-Glaselektrode ist die heute am meisten verwendete Methode. Dabei gibt die Glaselektrode eine elektrische Spannung ab, die proportional dem pH-Wert ist. Da die Elektrode nur einen sehr geringen elektrischen Strom abgeben kann (der Fachmann spricht von einem hohen elektrischen Innenwiderstand) spricht man von einer potentiometrischen Messung mit einem elektrochemischen Sensor.

Elektrochemische Sensoren geben eine Spannung ab, die sich mit der Wasserstoffionen- Konzentration des Mediums ändert. Je nach Sensortyp und Güte der Kalibrierung sind so Genauigkeiten von besser als  $\pm 0,03$  pH-Einheiten erreichbar.

Die pH-Glaselektrode zeichnet sich durch einen weiten Messbereich bei hoher Präzision und einfacher Handhabung aus und ist zudem sehr vielseitig einsetzbar. Beispiele für weitere Elektroden sind die Wasserstoff-, die Chinhydron-, die Antimon- und die Bismutelektrode. Weiterhin gibt es pH-Sensoren in Halbleiter-Technologie (ISFET's) [5]. Diese sind jedoch mit den üblichen pH-Metern nicht auswertbar.



## pH-Messtechnik im Detail

### 2. pH-Messtechnik im Detail

#### 2.1 Aufbau eines Mess-Systems

Je nach Aufgabenstellung können verschiedene Arten von pH-Messgeräten verwendet werden. Im mobilen Bereich besteht die Auswahl zwischen kompakten Taschen-Messgeräten (zum Beispiel testo 206), bei dem Sonde und Messelektronik in einem Gehäuse vereint sind (Bild 2) und Geräten mit wechselbaren pH-Sonden wie z.B. testo 230 und testo 206 pH-3.



**Bild 2: Kompakte Taschen-Messgeräte zur Erfassung des pH-Wertes und der Temperatur (testo 206-pH1, testo 206-pH2).**

Bei Kompakt-Messgeräten im Taschenformat ist die Sonde fest am Gerät angebracht, so dass keine Kabelverbindung zwischen Sonde und Gerät notwendig ist. In der Regel werden diese Messgeräte bevorzugt bei immer wiederkehrenden, gleichen Messaufgaben eingesetzt, bei denen das Gerät besonders einfach transportiert werden muss. Alternativ dazu gibt es Mess-Systeme, bei denen Messgerät und Sonden getrennt sind.

## pH-Messtechnik im Detail



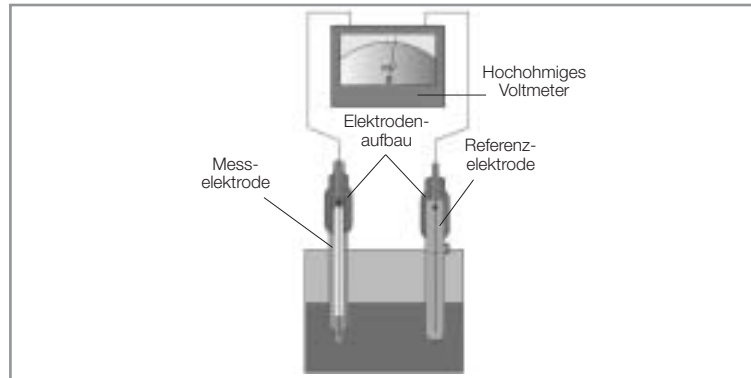
**Bild 3: Beispiel eines pH-Mess-Systems mit separaten Messfühlern (testo 230 mit pH-Sonde und Edelstahl-Temperaturfühler und testo 206-pH3).**

Geräte mit wechselbaren Fühlern haben den Vorteil, dass die Sonden den unterschiedlichen Anwendungszwecken angepasst werden können. Diese Geräte finden speziell im Labor und bei wechselnden Messaufgaben in der Produktion, dem Umweltbereich usw. Verwendung.

### 2.2 Die pH-Elektrode

pH messen bedeutet, die Konzentration der Wasserstoffionen in eine elektrische Spannung umzusetzen. Um dies zu realisieren wurden schon Ende des 19. Jahrhunderts Experimente mit polierten Platinblechen und einer Elektrolytbrücke (salzhaltige Lösung) durchgeführt. Da sich der Elektrolyt verbraucht und die Messwerte, um stabile Ergebnisse zu erhalten, sich auf eine Referenz beziehen müssen, wurde das Zweielektrodensystem eingeführt.

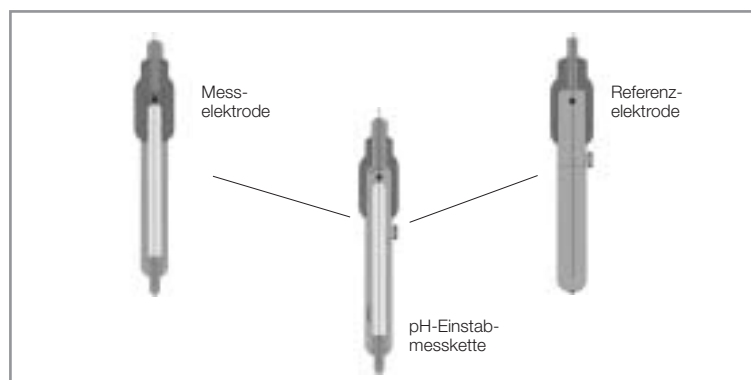
## pH-Messtechnik im Detail



**Bild 4: pH-Mess-System, bestehend aus Messelektrode und Referenzelektrode.**

Die Referenzelektrode gibt aber eine Spannung ab, die dem pH-Wert proportional ist. Die Referenzelektrode stellt die Spannungsreferenz des Systemes dar. Der pH-Wert ist die Differenzspannung zwischen Messelektrode und Referenzelektrode.

Im Zuge des technischen Fortschrittes ist es gelungen, die etwas umständliche Handhabung der zwei Sonden (Laboreinsatz) zu vereinfachen, indem beide Messketten in eine einzige Elektrode, die so genannte Einstabmesskette, integriert worden sind. Heute werden fast ausschließlich pH-Einstabmessketten verwendet.



**Bild 5: Eine pH-Einstabmesskette besteht aus einer pH-Messelektrode sowie einer Referenzelektrode.**

## pH-Messtechnik im Detail

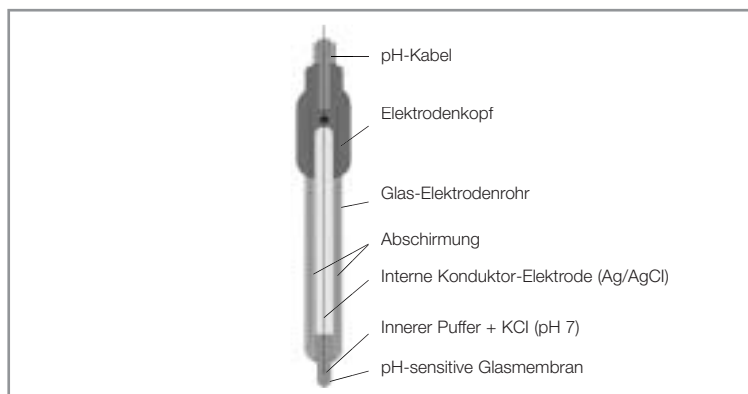
Eine elektrische Spannung kann zwischen zwei Messpunkten gemessen werden. Jeder Messpunkt besitzt dabei ein bestimmtes elektrisches Potential. Eine gemessene Spannung entspricht dann der Differenz zwischen den beiden elektrischen Potentialen.

Genau so kann man sich die pH-Messung mit Messelektrode und Referenzelektrode vorstellen. An der Messelektrode stellt sich ein Potential in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration (pH-Wert) im Messmedium ein. Die Referenzelektrode muß ein bekanntes Potenzial besitzen.

**Fazit:** Die tatsächlich vom pH-Messgerät gemessene Ausgangsspannung einer pH-Einstabmesskette resultiert demzufolge aus der Potentialdifferenz zwischen Messelektrode und Referenzelektrode.

### 2.2.1 Die Messelektrode

Die Glaselektrode (Bild 6) besitzt von allen möglichen Sensoren (vgl. Kap. 1.2.3) die weitaus besten messtechnischen Eigenschaften. Neben einer einfachen Handhabung bietet sie zudem ein Maximum an Genauigkeit. Sie ist universell einsetzbar und ist gegen Einflüsse der Lösungen, wie Farbe, Viskosität und chemische Zusammensetzung sehr resistent.



**Bild 6: Aufbau einer Messelektrode**

## pH-Messtechnik im Detail

Das Kernstück dieser Messelektrode ist eine sehr dünne Glasmembran (pH-Membran) aus einem speziellen pH-selektiven Glas. Dieses Glas besitzt die Fähigkeit mit Feuchtigkeit oder Wasser so zu reagieren, dass sich an der Oberfläche eine hauchdünne, nicht sichtbare, wasserhaltige Quellschicht bildet. Diese Gel- oder Quellschicht dient als selektive Barriere, die praktisch nur die  $H^+$ -Ionen mit der Messlösung austauscht. Der Austausch anderer Ionen wird blockiert.

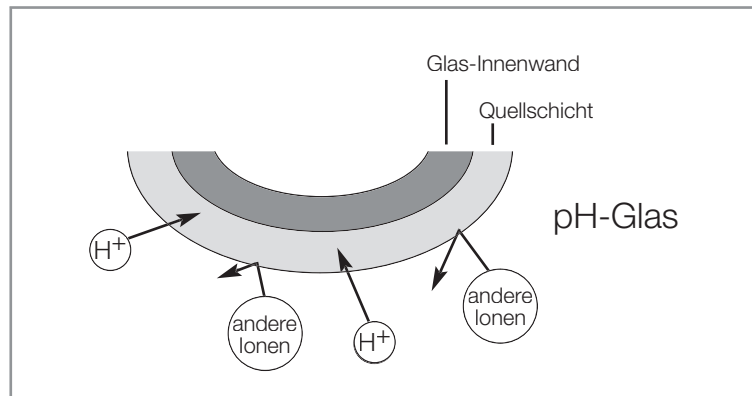


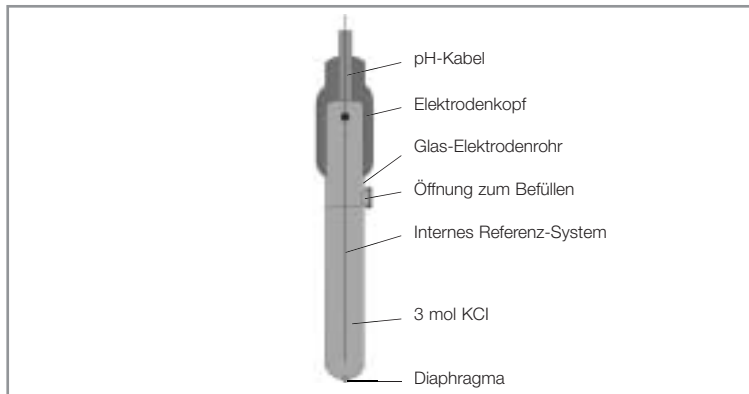
Bild 7: Schematischer Aufbau einer pH-Glasmembran

**Beispiel:** Während der Messung in einer sauren Probe mit vielen  $H^+$ -Ionen diffundieren positiv geladene Teilchen in die Quellschicht. Die elektrische Ladung der pH-Membran, das heißt deren Potential, steigt an. Die pH-Elektrode gibt eine positive Spannung ab. Diese Spannung wird vom pH-Messgerät ausgewertet und als pH-Wert angezeigt.

### 2.2.2 Die Referenzelektrode

Die Referenzelektrode ist die zweite, benötigte Elektrode. Ihr Potential wird nicht durch die Messlösung beeinflusst. Da das Erdpotential zu wenig konstant ist, hat die Referenzelektrode die Aufgabe, ein konstantes Bezugspotential zu liefern.

## pH-Messtechnik im Detail



**Bild 8: Aufbau einer Referenzelektrode**

Jede Referenzelektrode besteht aus einem Referenzelement, welches sich in einer definierten Elektrolytlösung befindet. Dieser Elektrolyt muss mit dem Messmedium Kontakt haben. Diese Verbindung wird bei handelsüblichen Referenzelektroden über ein sogenanntes Diaphragma hergestellt. Hierdurch wird der elektrische Stromfluss gewährleistet.

Das Potential des Referenzsystems wird durch den Referenzelektrolyten und das Referenzelement definiert. Meist wird eine 3 molare Kaliumchloridlösung (KCl) als Referenzelektrolyt verwendet. Das Referenzelement besteht dann meist aus chloriertem Silberdraht. Aus elektrochemischen Gleichgewichtsgründen muss im Referenzelektrolyten auch Silberchlorid (AgCl) gelöst sein.

Da das AgCl bei manchen Messlösungen zu Verstopfungen im (Keramik)-Diaphragma führen kann, sind neuere pH-Elektroden mit einer sogenannten Patrone im Referenzsystem versehen in der das AgCl zurückgehalten wird. Der Referenzelektrolyt zum Nachfüllen sollte dann AgCl-frei sein.

Es gibt viele Typen von Diaphragmen: ein Holzstück, ein poröser Keramikstift, ein kleines Loch, Glasschliff, ein Spalt oder ein Faserbündel, um nur einige Beispiele zu nennen (vgl. Kap. 3.2.3).

Welcher Typ zum Einsatz kommt hängt von der Messaufgabe, oft aber auch von der Firmenphilosophie des jeweiligen Elektroden-Herstellers ab. Das weit verbreitete Keramikdiaphragma kann aufgrund seiner porösen,

## pH-Messtechnik im Detail

schwammartigen Struktur bei kritischen Messmedien zu Problemen führen. Es verstopft, der Messwert wird instabil. Deshalb werden für spezielle Aufgaben wie Messungen im hochreinen Wasser, z.B. pH-Elektroden mit Schliffdiaphragma eingesetzt.

Für die meisten Messaufgaben jedoch wird weiterhin das im täglichen Gebrauch „pflegeleichte“ Keramikdiaphragma verwendet, bei Elektroden mit Gel-Elektrolyt das verschmutzungsunempfindliche Lochdiaphragma.

Testo Elektroden-Typ	Diaphragmen-Typ	Anwendung
Typ 01, 02, 04	Keramik	partikelarme Proben, bei Verwendung von Elektrolyten nicht in S <sup>2-</sup> -, Br-, J-haltigen Proben, in Standardelektroden
Typ 05	Pore/Kapillare	stark partikelhaltige Proben, Abwässer, Emulsionen, Suspensionen, Konzentrate, ionenarme Wässer
Typ 03	Loch	in Verbindung mit verfestigten Elektrolyten in Einstichelektroden, Messung in Feststoffen wie Fleisch und Käse, Pasten
Sonder-elektrode	Schliff	ionenarme Wässer, je nach Referenzelektrolyt in teil- und nichtwässrigen Lösungen, Emulsionen, Konzentrate, Abwässer, Präzisionsmessungen
–	Holzstift	speziell für Abwässer
–	Faserbündel	ähnlich wie Keramik-Diaphragmen
–	Metalldrähte	nicht in stark oxidierenden und reduzierenden Lösungen

Tabelle 2: Diaphragmentypen und deren Einsatzgebiete

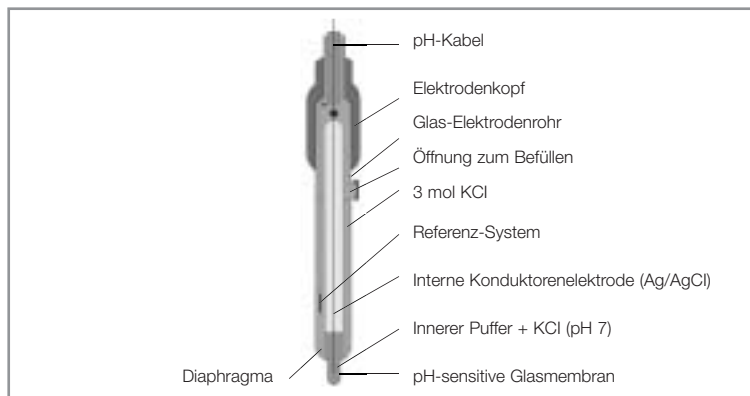
### 2.2.3 Die Einstabmesskette

Getrennte Mess- und Referenzelektroden sind nur dann sinnvoll, wenn deren Lebensdauer stark unterschiedlich ist. In der Praxis hat sich heute überwiegend die Einstabmeßkette durchgesetzt. Sie ist im Vergleich zur getrennten Anordnung einfacher zu handhaben.

Bei einer Einstabmesskette ist die Messelektrode und die Referenzelektrode zu einer Einheit zusammengefasst (Bild 9).

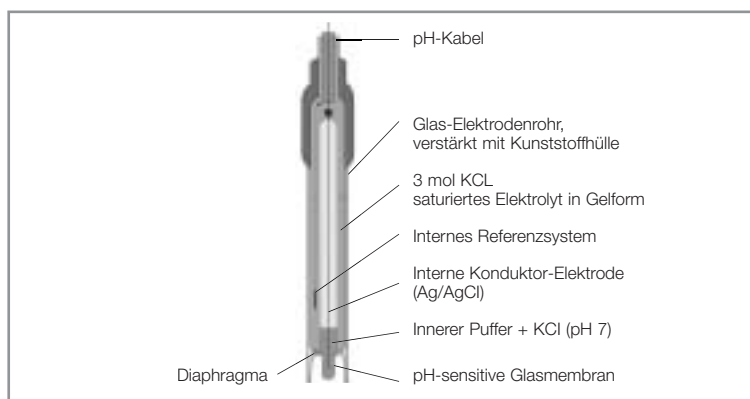
## pH-Messtechnik im Detail

Zusammen mit einem zusätzlich integrierten Temperatursensor wird also nur noch ein einziger Messfühler zur pH-Messung benötigt.



**Bild 9: Aufbau einer Einstabmesskette**

Bei diesem Elektrodenaufbau ist das Referenzelektrolyt 3 molare Kaliumchloridlösung (KCl) in flüssiger Form vorhanden. Durch eine Nachfüllöffnung kann diese Flüssigkeit aufgefüllt werden. Sonden dieser Art besitzen eine sehr lange Lebensdauer, haben aber den Nachteil, dass die Referenzelektrolytlösung regelmäßig aufgefüllt werden muss. Wird dieser Referenzelektrolyt durch ein Gel ersetzt, spricht man von einer Gel-Elektrode.



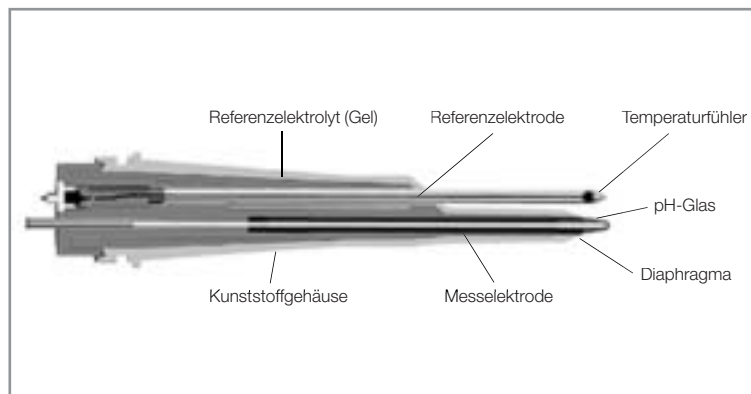
**Bild 10: Aufbau einer Einstabmesskette mit Gel-Elektrolyt**



## pH-Messtechnik im Detail

### 2.2.4 Testo pH-Elektroden mit Polymer-Elektrolyt

Bei den patentierten Testo pH-Elektroden handelt es sich um Einstabmessketten mit integriertem Temperaturfühler. So ist auch bei Einstechelektroden eine gleichzeitige Temperaturmessung neben der Erfassung des pH-Wertes möglich. Als Elektrolyt wird ein Polymergel verwendet. Aufgrund des großen Innenraumes (Füllvolumens) hat die Elektrode eine längere Lebensdauer als bei vergleichbaren Elektroden hat. Dem Problem des Glasbruchs, besonders bei Anwendungen im Lebensmittel, wurde entgegen gewirkt, indem die Messglas-Elektrode fast komplett mit Kunststoff ummantelt ist. Nur die Sondenspitze ragt einige Millimeter aus der Kunststoffummantelung heraus, um das Quellglas in Verbindung mit dem Messobjekt zu bringen. Durch eine entsprechende Lagerung des Glasröhrchens ist eine gewisse Nachgiebigkeit bei auftreffen auf feste Materialien erreichbar, so dass auch bei robustem Einsatz eine stark verlängerte Lebensdauer die Folge ist.



**Bild 11: Querschnitt durch die patentierte Testo Gel-Elektrode.**

Ein weiterer Vorzug dieser Elektroden ist das spezielle Diaphragma. Durch den Gel-Charakter der Referenz (also keine Flüssigkeit) genügt es, ein kleines Verbindungsloch zwischen dem Elektrolyten und dem Messmedium zu haben. Dieses sogenannte **Lochdiaphragma** sind bei den Testo-Sonden zwei kleine Löcher, die den Ionenaustausch ermöglichen. Loch-Diaphragmen haben den großen Vorteil, dass durch den direkten Kontakt des Referenzgels zum Medium ein Verstopfen so gut wie nicht mehr auftritt. Dies ist besonders bei fetthaltigen Lösungen, im Lebensmittelbereich und im Abwasserbereich von großer Bedeutung.

## 2.3 Vorbereitung und Hintergründe einer Messung

### 2.3.1 Kalibrierung

An dieser Stelle sollen verschiedene Begriffe voneinander abgegrenzt werden. Messtechnisch unterscheidet man zwischen

- Kalibrieren
- Justieren
- Eichen.

Unter Kalibrieren versteht man die Feststellung und Dokumentation einer Abweichung. Man vergleicht den Messwert mit einem Sollwert und stellt die Abweichung fest. Das Messgerät zeigt aber immer noch den „falschen“ Wert an, nur ist die Abweichung vom Sollwert jetzt bekannt.

Unter Justieren versteht man die Einstellung eines Messgerätes auf die beim Kalibrieren festgestellte Abweichung. Das Messgerät zeigt jetzt den „richtigen“ Wert an.

Unter Eichen versteht man die amtliche Überprüfung (Landeseichamt) auf Einhaltung von Eichfehlergrenzen.

Der Begriff der Kalibrierung beinhaltet also streng genommen die Einstellung des Messgerätes – das Justieren – nicht. Die Zusammenfassung von Kalibrieren und Justieren unter dem Begriff „Kalibrierung“ ist jedoch üblicher Sprachgebrauch. Daher wird im folgenden Kalibrierung als umfassender Begriff für den Kalibrier- und Justiervorgang verwendet.

#### *Warum muss kalibriert werden*

Der innere Aufbau einer pH-Elektrode ist in der Praxis so gewählt, daß sie bei einer Messlösung mit pH 7,00 eine elektrische Spannung von 0 mV abgibt. Dies bezeichnet man als den Nullpunkt einer Einstabmesskette. In der Praxis weicht der reale Nullpunkt einer Einstabmessketten aber etwas von diesem idealen Nullpunkt ab. Die Elektrode gibt daher bei pH 7,00 eine von 0 mV etwas abweichende Spannung ab (z.B. +5 mV).

Gründe hierfür sind z.B. unterschiedliche Fertigungschargen und die Alterung der pH-Elektroden. Deshalb wird bei der Kalibrierung eine sogenannte Nullpunktkorrektur durchgeführt. Die Nullpunktspannung einer pH-Einstabmesskette wird oft auch, elektrochemisch nicht ganz korrekt, als ihr Asymmetriepotential bezeichnet.

Es kommt aber noch ein weiterer Aspekt hinzu. Wie in Kapitel 2.2 schon festgestellt, gibt eine pH-Elektrode ja eine Spannung in mV ab. Diese pH-

## pH-Messtechnik im Detail

abhängige Spannung beträgt bei 25° C ca. 59 mV/pH (Millivolt pro pH-Einheit). Ändert man z.B. den pH-Wert des Messgutes bei gleichbleibender Temperatur von 25° C um eine Einheit von von pH 4,00 nach pH 5,00, dann wird sich auch die abgegebene Spannung der Elektrode um 59 mV ändern. Dieser Sachverhalt wird durch die sogenannte Nernst-Gleichung beschrieben [1].

Die Spannungsänderung bei Änderung des pH-Wertes um eine Einheit wird als Steigung der pH-Elektrode angegeben. Auch die Steigung ist vom Zustand der pH-Elektrode abhängig (Lebensalter, Beanspruchung etc.).

Da sich ihr Nullpunkt und ihre Steigung durch die äussere Messbedingungen sowie durch den natürlichen Alterungsprozess verändern können, muss eine pH-Elektrode regelmässig kalibriert werden.

**Fazit:** Durch die Kalibrierung wird die Nullpunktspannung sowie die Steigung einer pH-Elektrode ermittelt und im Messgerät gespeichert. Damit erst kann jeder gemessenen Spannung ein pH-Wert zugeordnet werden.

### *Wie funktioniert nun eine Kalibrierung?*

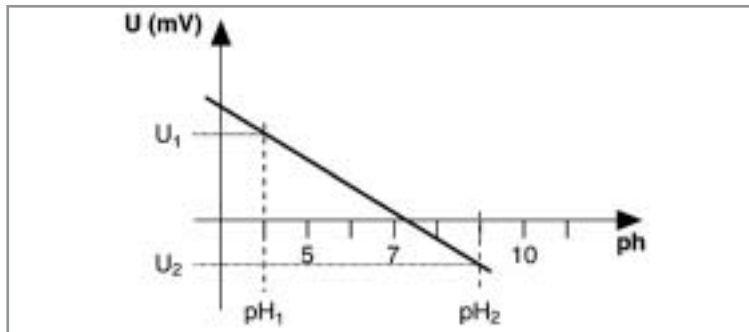
Bei der folgenden Beschreibung wird von modernen mikroprozessor-gesteuerten pH-Messgeräten ausgegangen. Bei diesen Messgeräten ist, im Gegensatz zu pH-Metern mit Drehpotentiometern o.ä., die Reihenfolge der verwendeten pH-Pufferlösungen nicht von Bedeutung.

Durch den Kalibriervorgang soll nach dem oben gesagten die Funktion zwischen Spannungsabgabe der Elektrode und zugehörigem pH-Wert bestimmt werden. Bei einer Zweipunkt-Kalibrierung wird ein linearer Verlauf zwischen der Spannung und dem pH-Wert angenommen. Die Spannungs/pH-Wert-Beziehung stellt demnach eine Gerade dar.

Damit der Nullpunkt und die Steigung der Elektrode ermittelt werden können, ist es erforderlich, die Spannung der Elektrode an zwei Messpunkten, also bei 2 verschiedenen pH-Werten, zu bestimmen; deshalb auch der Begriff „Zweipunkt-Kalibrierung“.

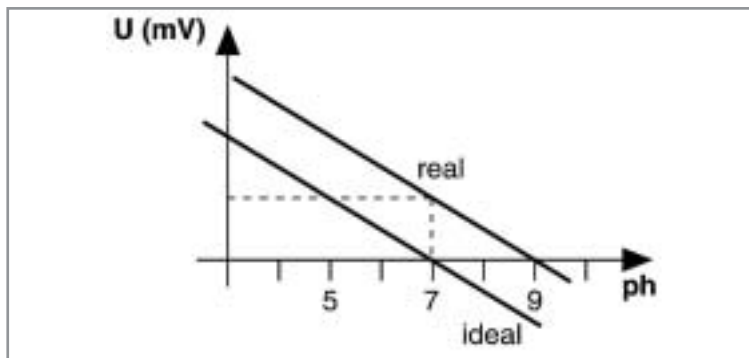
Um die Geradengleichung bestimmen zu können, werden damit die Wertepaare ( $pH_1/mV_1$ ) und ( $pH_2/mV_2$ ) benötigt. Durch die Verwendung von Pufferlösungen mit bekannten pH-Werten sind die beiden Werte  $pH_1$  und  $pH_2$  festgelegt. Diese sind z.B. pH 4,00 und pH 7,00. Durch das Eintauchen der pH-Elektrode in die beiden Pufferlösungen misst das Gerät nacheinander die zugehörigen Spannungen  $U_1$  und  $U_2$ .

## pH-Messtechnik im Detail



**Bild 12: Zweipunktkalibrierung einer pH-Elektrode**

Aus den beiden Wertepaaren  $(\text{pH}_1/U_1)$  sowie  $(\text{pH}_2/U_2)$  berechnet das Messgerät die zur pH-Elektrode gehörige Kalibrierkurve. Damit können sowohl die Nullpunktverschiebung (Bild 13) als auch die Elektrodensteigung  $S$  (Bild 14) bestimmt werden.



**Bild 13: Bestimmung der Nullpunktverschiebung einer pH-Elektrode**

Einen wesentlichen Einfluss auf den pH-Wert hat auch die Temperatur. Der pH-Wert ändert sich mit der Temperatur (-> Kapitel 2.3.3), da sich auch die Aktivität der Ionen sowie der Dissoziationsgrad (Zerfallsgrad) von Inhaltsstoffen einer wässrigen Flüssigkeit mit der Temperatur ändert. Dies gilt selbstverständlich auch für die bei der Kalibrierung eingesetzten pH-Pufferlösungen.

## pH-Messtechnik im Detail

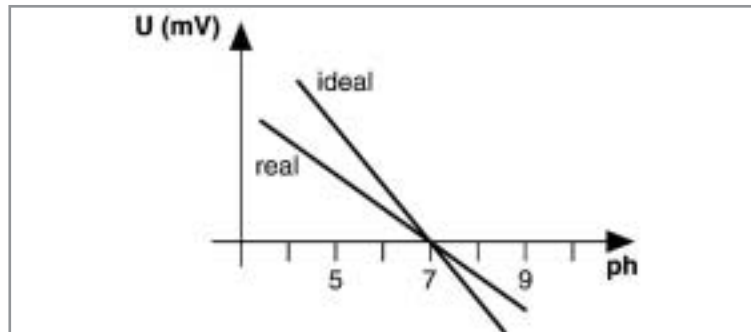


Bild 14: Bestimmung der Steigung S einer pH-Elektrode

Deshalb ist es wichtig, dass der genaue Temperaturverlauf der verwendeten pH-Puffer bekannt und im Gerät abgespeichert ist. Weiterhin muss dem Messgerät die aktuelle Temperatur mitgeteilt werden. Dies kann entweder automatisch durch einen Temperaturfühler oder manuell durch die Eingabe über die Tastatur erfolgen. Bei der manuellen Eingabe muss die Temperatur bekannt sein oder geschätzt werden.

### Wann muss kalibriert werden?

Die Kalibrierung muss wiederholt werden, sobald die Überprüfung in einem pH-Standard ergibt, dass der angezeigte Messwert vom Messgerät nicht mehr mit dem auf der Pufferlösung aufgedruckten Wert übereinstimmt. Hierbei ist die an die Messung geforderte Genauigkeit zu berücksichtigen.

### 2.3.2 Pufferlösungen

Pufferlösungen werden zum Überprüfen und zur Kalibrierung eines pH-Mess-Systems benötigt. Sie heißen pH-Pufferlösungen, da sie den pH-Wert sehr stabil halten können; ihn also gut „puffern“ können.

Im allgemeinen unterscheidet man folgende Pufferlösungen:

- DIN-Pufferlösung nach DIN 19266
- Technische Pufferlösungen
- Spezial-Pufferlösungen

### **DIN-Pufferlösungen nach DIN 19266**

Durch die DIN 19266 werden Standardpufferlösungen empfohlen, die als Kalibrierstandards für Präzisionsmessungen geeignet sind [6]. Die in der Norm beschriebenen „Standard“-Pufferlösungen wurden im National Bureau of Standards (NBS, heute NIST, USA) wegen ihrer einfachen Herstellung, ihrer Haltbarkeit, ihrer guten Puffereigenschaften und ihrer Reproduzierbarkeit ausgewählt. Die Unsicherheit der pH-Werte der „Standard“-Pufferlösungen wird mit maximal 0.005 pH-Einheiten für den Temperaturbereich von 0 °C bis 60 °C und mit maximal 0.008 pH-Einheiten für den Temperaturbereich bis von 60 °C bis 95 °C angegeben.

Die hohen erreichbaren Genauigkeiten erfordern auch besonders sorgfältiges Arbeiten während der Kalibration. Dies bezieht sich sowohl auf die Wartung des Mess-Systems als auch auf den Kalibriervorgang selbst. Entsprechende Hinweise finden Sie in Kap. 2.3.1.

### **Technische Pufferlösungen**

Im Gegensatz zu den Pufferlösungen nach DIN 19266 sind technische Pufferlösungen, wie auch die Testo-Pufferlösungen, eher für den täglichen Gebrauch konzipiert. Es existiert eine Vielzahl möglicher Rezepturen zu ihrer Herstellung [1].

Die Genauigkeitsanforderungen sind bei diesen Pufferlösungen mehr den täglichen Erfordernissen angepasst; übliche Toleranzen liegen zwischen 0.01 und 0.05 pH-Einheiten.

Durch die etwas niedrigere Genauigkeit können diese Puffer preisgünstiger als die Puffer nach DIN 19266 angeboten werden. Weiterhin besitzen technische Puffer oft eine höhere sogenannte Pufferkapazität d.h., ihr pH-Wert bleibt länger stabil [1]. Um Verwechslungen der einzelnen Puffer durch den Anwender auszuschließen, werden diese Puffer zudem oft farblich differenziert angeboten.

Eine weitere Variante der technischen Puffer stellen die technischen Pufferlösungen nach DIN 19267 dar [7].

## pH-Messtechnik im Detail

	DIN Pufferlösungen					Testo-Pufferlösungen		
°C	1.685	4.006	6.865	9.180	2.00	4.00	7.00	10.00
10	1.670	4.000	6.923	9.332	2.00	4.00	7.07	10.18
15	1.672	3.999	6.900	9.276	2.00	4.00	7.04	10.14
20	1.675	4.001	6.881	9.225	2.00	4.00	7.02	10.06
25	1.679	4.006	6.865	9.180	2.00	4.00	7.00	10.00
30	1.683	4.012	6.853	9.139	1.98	4.01	6.99	9.95
35	1.688	4.021	6.844	9.102	1.99	4.02	6.98	9.91
38	1.691	4.027	6.840	9.081				
40	1.694	4.031	6.838	9.068	2.00	4.03	6.97	9.85
45	1.700	4.043	6.834	9.038				
50	1.707	4.057	6.833	9.011	1.99	4.05	6.96	9.78
55	1.715	4.071	6.834	8.985				
60	1.723	4.087	6.836	8.962	1.99	4.08	6.96	9.75

**Tabelle 3: Vergleich DIN-Puffer mit Testo-Puffer**

Die Tabelle 3 zeigt die Temperaturverläufe verschiedener DIN [6] und Testo-Pufferlösungen. Es ist zu beachten, dass eine Pufferlösung den „gross“ aufgedruckten Wert nur bei einer bestimmten Temperatur besitzt. Ein pH 7,00 Puffer hat z.B. nur bei genau 25°C den pH-Wert von 7,00. Bei 15°C hat die gleiche Lösung z.B. den Wert pH 7,04.

### Spezial-Pufferlösungen

Für spezielle Aufgabenstellungen kann theoretisch jede Lösung mit bekanntem pH-Wert bei einer bestimmten Temperatur als Kalibrierlösung verwendet werden. Es gibt hierzu z.B. im biologischen Bereich viele spezielle Pufferlösungen. Die bekanntesten sind die TRIS-Lösungen. Hier ist es natürlich für den Anwender vorteilhaft, wenn dem Messgerät die pH-Werte dieser Puffer frei eingegeben werden können. Sonst ist mit diesen speziellen Lösungen eine Kalibrierung nicht möglich.

### Weitere Hintergründe und Tips zum Umgang mit pH-Pufferlösungen

Basische Pufferlösungen sind an der Luft weniger stabil als saure Pufferlösungen, da bei ersteren das sauer reagierende Kohlendioxid aus der Luft eine pH-Wertniedrigung bewirkt. Deshalb sind die pH-Pufferflaschen nach Gebrauch sofort wieder dicht zu verschliessen.

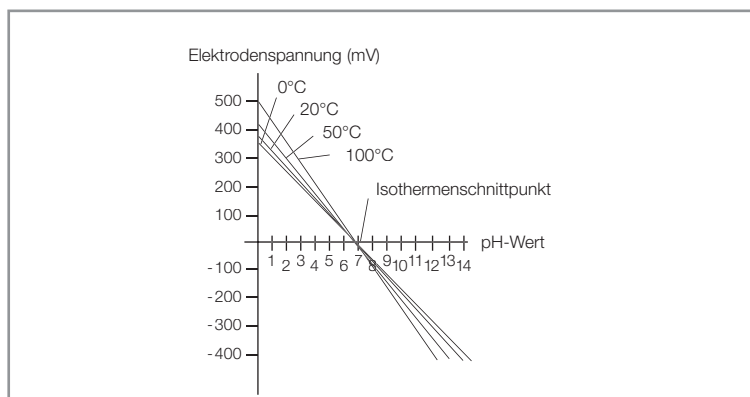
Pufferlösungen nur einmal verwenden. Nie in die Pufferflasche zurückgiessen, da sonst die Messgenauigkeit leidet.

## pH-Messtechnik im Detail

### 2.3.3 Temperatureinfluss

Die Temperatur ist einer der wichtigsten Parameter, der bei der pH-Messung beachtet werden muss. Alle chemischen Prozesse sind temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktionen. Deshalb ist sowohl der pH-Wert der Messlösung als auch das Signalverhalten der pH-Messkette temperaturabhängig.

Das Temperaturverhalten der pH-Pufferlösungen wurde schon im vorigen Kapitel besprochen. Dieses Kapitel behandelt ausschliesslich das Temperaturverhalten der pH-Elektrode selbst.



**Bild 15: Temperaturabhängigkeit der pH-Elektrode**

Eine Einstabmesskette wird durch Ihre Steigung und Nullpunktspannung charakterisiert. Diese beiden Grössen werden deshalb bei der Kalibrierung und vom pH-Messgerät angezeigt (Kap. 2.3.1).

Während die Nullpunktspannung bei guten Elektroden eine Konstante darstellt, ist die Steigung der pH-Elektrode eine Funktion der Temperatur. Ändert sich beispielsweise das Signal der pH-Elektrode bei +25 °C je pH-Einheit um ca. 59 mV, so beträgt die Steigung bei +10 °C nur ca. 56 mV/pH, bei +60 °C dagegen ca. 66 mV/pH. Die gleiche Messkette gibt also in einer Probe mit konstantem pH-Wert von 4,0 bei +10 °C eine Spannung von ca. 168 mV, bei +25 °C ca. 177 mV und bei +60 °C etwa 198 mV zuzüglich der Nullpunktspannung ab.

Diese Abhängigkeit wird vom pH-Messgerät berücksichtigt. Es zeichnet nach der Kalibrierung die Steigung einer pH-Elektrode immer umgerechnet auf eine Referenztemperatur (meistens +25 °C) an.



## pH-Messtechnik im Detail

Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass bei der pH-Messung immer nur das Temperaturverhalten der Messkette, niemals das der Probe kompensiert wird. pH-Wert und Temperatur bilden bei der Angabe von Messergebnissen immer eine Einheit. Nur pH-Werte, die bei der gleichen Temperatur gemessen wurden, können miteinander verglichen werden.

Moderne pH-Meter mit zweizeiligem Display für die gleichzeitige Anzeige von beiden Messgrößen und pH-Elektroden mit integriertem Temperatursensor erleichtern dem Anwender die Arbeit beträchtlich.

### 2.3.4 Testo-Pufferlösungen mit Kalibrierreservoir

Es ist wichtig, vor dem Kalibrieren die Sonde zu reinigen, um eine Verschmutzung der Pufferlösung zu vermeiden. Trotzdem werden immer kleine Mengen des Messmediums, kleine Feststoffe oder ähnliches in die Pufferlösung gelangen. Deshalb sollte die Kalibrierung in einem entsprechenden Gefäß (zum Beispiel Becherglas) erfolgen und die Pufferlösung anschließend weggeschüttet werden. Die neuen Testo pH-Pufferflaschen mit Kalibrierreservoir vereinfachen diesen Vorgang stark, bei gleichzeitiger Einsparung von Pufferlösung. Am Kopfteil der 250 ml fassenden Flaschen ist ein Kalibrierreservoir, das durch Drücken der Flasche gefüllt wird. Nach Durchführen der Kalibrierung wird die Kalibrierflüssigkeit im Reservoir weggeschüttet, die restliche Flüssigkeit verbleibt in der Flasche. Dadurch ist eine Verschmutzung der frischen Pufferlösung ausgeschlossen. Die Testo pH-Pufferlösungen gibt es für die pH-Werte 4,01; 7,00 und 10,01.



Bild 16: Einfache und schnelle Kalibrierung mit Hilfe des Kalibrierreservoirs

## 2.4 Durchführung einer Messung

Vor der Inbetriebnahme sollten zunächst das Messgerät sowie die Elektroden optisch auf deren einwandfreien Zustand überprüft werden. Das Mess-System nach den Herstellerangaben gegebenenfalls kalibrieren.

### Danach sollte wie folgt vorgegangen werden:

- a. Richtige Elektrode und Gerät für den Einsatzzweck auswählen (-> Kapitel 4.2).
- b. Überprüfen der Elektrode (Flüssigkeitsstand, Glasbruch, Verschlussstopfen vor der Messung öffnen).
- c. Elektrode an das pH-Meter anschliessen.
- d. Elektrode mit Wasser abspülen und abtupfen. Abreiben kann elektrische Ladungen auf die Glasmembran bringen, was zu einer verzögerten Anzeige führt.
- e. Elektrode in die Messlösung tauchen und kurz schwenken. Danach stehen lassen. Elektrode dabei soweit eintauchen, bis mindestens das Diaphragma mit Messlösung bedeckt ist. Es kann vorkommen, dass in gerührten Lösungen ein etwas anderer pH-Wert angezeigt wird als in stehenden Lösungen. Meist ist der „ungerührte“ pH-Wert korrekter. Bei Sonden mit Schutzkorb muss beachtet werden, dass keine Luftblasen an der Glasmembran oder am Diaphragma sitzen.
- f. Warten, bis ein stabiler Messwert erreicht ist (z.B. mit Hilfe einer automatischen „Hold“-Funktion) und den Wert ablesen, ausdrucken, speichern oder direkt auf den PC übertragen.
- g. Elektrode mit Leitungswasser abspülen und nach Herstellerangabe aufbewahren.
- h. Die Temperatur der Messlösung muss mit dem pH-Wert protokolliert werden. Dies gilt für alle pH-Messungen und für alle pH-Messgeräte.

Bei Geräten mit fest angebrachter Elektrode entfällt das Anschließen der Elektrode an das Messgerät.

## Praktische Aspekte der pH-Messung

### 3. Praktische Aspekte der pH-Messung

#### 3.1 Der tägliche Umgang mit der pH-Elektrode

##### 3.1.1 Aufbewahrung

Zur Aufbewahrung gibt es eine wichtige Regel:

Eine Einstabmesskette sollte grundsätzlich in der Lösung aufbewahrt werden, die auch im Referenzsystem verwendet wird.

Der Grund hierfür ist, dass in der Aufbewahrungslösung und in der Referenzlösung die gleichen Salzkonzentrationen und -arten vorliegen. Dies ist z.B. nicht der Fall, wenn Elektroden in destilliertem Wasser oder in Pufferlösung aufbewahrt werden. In diesen Fällen kommt es zu Ionenwanderungen oder Wasser aus der falschen Aufbewahrungslösung diffundiert durch das Diaphragma in die Elektrode hinein und verdünnt den Referenzelektrolyten.

Als Folge wird die Messung sehr langsam und auch unpräzise.

Eine Lagerung in Pufferlösung (möglichst pH 4) ist allerdings im Notfall einer Trockenlagerung vorzuziehen. Eine Trockenlagerung zerstört die Quellschicht der Glasmembran und führt auch zum Austrocknen des Referenzsystems. Nach einer Austrocknung der pH-Membran muss die pH-Elektrode vor einer erneuten Messung für einige Stunden in destilliertem Wasser regeneriert werden. Danach wird sie in der entsprechenden Aufbewahrungslösung gelagert.

Als Referenzlösung wird bei pH-Elektroden meist eine Lösung mit sehr hoher Salzkonzentration verwendet. Da sich Referenzlösung und Aufbewahrungslösung in ihrer Konzentration entsprechen sollten, hat auch die Aufbewahrungslösung eine sehr hohe Salzkonzentration. Dies führt in der Praxis häufig zu einer Bildung von Salzkristallen.

Mann kann Kristalle leicht an der Bildung einer weissen Schicht am Elektrodenschaft und aussen an der Wässerungskappe erkennen. Sie ist unschädlich für die Elektrode und kann leicht mit Wasser abgespült werden. Deshalb stellt sie auch keinen Qualitätsmangel dar. Eine stehende Lagerung der Elektroden mindert diese Auskristallisierung.

## Praktische Aspekte der pH-Messung

### 3.1.2 Reinigung

Eine Elektrodenreinigung sollte grundsätzlich erfolgen:

- vor der Kalibrierung (vor dem Eintauchen in eine Pufferlösung),
- vor der Messung
- nach der Messung.

Eine Reinigung ist notwendig, damit

- die Pufferlösungen nicht verunreinigt werden (pH-Wert Änderung),
- damit das Messgut nicht verunreinigt wird und
- damit die Elektrode zu der nächsten Messung wieder „fit“ ist.

Die Elektroden sollten mit (warmen) Wasser abgespült werden. Falls notwendig, anschließend das noch an der Elektrode anhaftende Wasser vorsichtig in ein weiches Papiertuch ablaufen lassen.

Regenerierungsmöglichkeiten werden in Kapitel 3.2.3 beschrieben.

Ein Abreiben der pH-Membran kann elektrische Ladungen auf die Glasmembran bringen. Die Einstellung des richtigen Messwertes wird hierdurch erheblich verzögert.

Bei einer Messung in hochviskosen oder klebrigen Medien muss sofort nach der Messung mit (warmen) Wasser gereinigt werden; also bevor das Messgut auf der Elektrode antrocknet.

Für diese und auch für weitere kritische Messmedien können auch Spezialelektroden nach Herstellerempfehlung verwendet werden.

### 3.1.3 Prüfung

Die einfachste Prüfung einer pH-Elektrode ist die Sichtprüfung. Folgende Punkte sind dabei zu beachten:

Prüfpunkt	Abhilfe
Ist der Gerätestecker trocken?	Mit einem Fön trocknen
Ist das Elektrodenkabel in Ordnung?	Erneuern (bei Steckkopfelektroden)
Ist der Steckkopf an der Elektrode und der Kabelanschluss trocken?	Mit einem Fön trocknen
Ist ein mechanischer Defekt an der Elektrode (Bruch oder Riss an der Glasmembran)	Elektrode erneuern
Ist der Referenzelektrolyt in Ordnung (Füllstand, richtiger Elektrolyt, Farbe, ...)?	Auffüllen

## Praktische Aspekte der pH-Messung

### Weitere Prüfmöglichkeiten:

Eine einfache und schnelle Überprüfung ist die Messung in Pufferlösungen. Hierbei muss das Gerät nach der Kalibrierung den Wert der Pufferlösung anzeigen. Der hierbei tolerierbare Fehler hängt natürlich von der Puffergenauigkeit, der verwendeten Elektrode und der Arbeitsweise bei der vorhergehenden Kalibrierung ab. Zu beachten ist, dass der pH-Wert des Puffers bei Messtemperatur abgelesen wird; z.B. pH 7,07 bei 10 °C. Diesen Wert muss auch das Gerät im Messmodus anzeigen.

Eine genauere Überprüfung der pH-Elektrode stellt die Neukalibrierung (Nullpunkt und Steilheit) dar. Hierzu sind die Herstellerangaben zu beachten, die auch die noch akzeptierbaren Toleranzen enthalten. Ein modernes pH-Messgerät zeigt an, wenn eine pH-Elektrode nicht mehr zur Messung geeignet ist. Es wird eine Fehlermeldung ausgegeben. Zusätzlich können Elektrodenalterungen an den Kalibrierdaten (Nullpunkt und Steilheit der Elektrode) erkannt werden. Hierzu beachten Sie bitte die Herstellerangaben.

### 3.2 Fehlerquellen

#### 3.2.1 Chemische Einflüsse

Zu den chemischen Einflüssen zählt man im allgemeinen sämtliche Verunreinigungen, die das Elektrodenverhalten beeinflussen (siehe Bild 17).

Ein Extrembeispiel ist die Messung in Fluss-Säure. Diese Säure greift das pH-Glas stark an und kann es zerstören. Abhilfe können hier Elektroden mit speziellem pH-Membranglas schaffen.

Speziell bei gering gepufferten Wässern ist zu beachten, dass deren pH-Wert nur im geschlossenen, blasenfreien Gefäß bestimmt werden sollte (vgl. auch Kap. 3.2.5). Da in der Regel schon der Transport einer Probe mit einer Temperaturänderung verbunden ist, sollte immer vor Ort gemessen werden.

Eine weitere Fehlerquelle, z.B. bei Probenahmen aus dem Grundwasser oder bei Rohwasserentnahmen aus dem Hahn, ist das CO<sub>2</sub> aus der Luft, welches zur Bildung Kohlensäure in der Probe führt. Innerhalb eines Tages kann aus diesem Grund der pH-Wert um mehr als 0,1 pH-Einheiten fallen.

#### 3.2.2 Physikalische Einflüsse

Im Vordergrund stehen hier mechanische Einwirkungen auf die pH-Glasmembran (siehe Bild 17). Die heute gängigen pH-Elektroden mit Glasmembran werden deshalb durch einen Kunststoffschutzkorb geschützt, wenn dies die Bauart zulässt.

## Praktische Aspekte der pH-Messung

Bei Rissbildung oder Sprungbildung am pH-Glas ist die Elektrode auszu-tauschen, da sonst eine korrekte Messung nicht mehr gewährleistet ist.

### 3.2.3 Elektrodenalterung und Mess-Störungen

pH-Elektroden sind elektrochemische Sensoren. Die „Lebenskurve“ einer Elektrode beginnt praktisch mit der Produktion. Ab diesem Zeitpunkt laufen fortwährend chemische Prozesse überall an der Elektrode ab. Z.B. bildet und verbraucht sich die Quellschicht auf der pH-Membran. Diese chemischen Prozesse sind aber auch einer der Gründe, warum eine Elektrode altert.

Die Lebensdauer der Einstabmessketten beträgt im allgemeinen 1-3 Jahre. Sie wird hauptsächlich bestimmt durch das Referenzsystem sowie durch die Mess- und Lagerbedingungen.

Extreme Beanspruchung, wie z.B. sehr hohe pH-Werte und hohe Temperaturen und/oder mechanische Belastung, verkürzt die Lebensdauer auf wenige Monate bis hin zu wenigen Wochen oder auch nur Tagen. Im stark alkalischen Bereich ( $\text{pH} > 13$ ) wird das pH-Glas besonders in Verbindung mit hohen Temperaturen, stark angegriffen. Im Gegensatz hierzu verkürzen sogar sehr starke Säuren ( $\text{pH} < 1$ ) die Lebensdauer der pH-Elektrode meist nicht (vgl. Kap. 3.2.4).

#### Faustregel:

Eine Temperaturerhöhung um  $10^\circ\text{C}$  halbiert die Lebensdauer der pH-Elektrode.

Durch die Kalibrierung können die Alterungseffekte in Grenzen kompensiert werden. Sinkt die Steigung einer Elektrode z.B. unter  $-52 \text{ mV/pH}$  bei  $25^\circ\text{C}$ , dann sollte diese Elektrode spätestens ersetzt werden. Diese Angaben werden von allen Testo pH-Metern gemacht.

#### Erkennung von Alterungserscheinungen der pH-Elektrode:

- Zunahme der Ansprechzeit der Elektrode
- Zunahme der Empfindlichkeit gegenüber dem Abreiben der Glasmembran (elektrostatische Einflüsse)
- Zunahme der Querempfindlichkeit der Elektrode z.B. gegen Natrium-Ionen
- Abnahme der Steilheit
- Änderung der Nullpunktspannung

## Praktische Aspekte der pH-Messung

### Wie kann eine pH-Membran regeneriert werden?

Die pH-Membran kann durch Ätzen mit verdünnter Fluss-Säure teilweise wieder regeneriert werden.

#### Es ist dabei folgendermassen vorzugehen:

- pH-Glasmembran ca. 1 Minute in eine Lösung aus Natriumfluorid ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ) und Salzsäure ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) tauchen
- Elektrode danach ca. 1 Minute in Salzsäure ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) tauchen und dann
- Elektrode sorgfältig abspülen und 1 Tag in destilliertem Wasser neu konditionieren. Danach in Aufbewahrungslösung lagern.

Diese Art der Regenerierung ist nur wenige Male durchführbar.

#### Achtung:

#### Der Umgang mit Fluss-Säure erfordert besondere Vorsichtmassnahmen!

Eine weitere, sanftere Möglichkeit ist die Regenerierung mit 4 % NaOH und anschliessend mit 4 % HCl während je 5 Minuten. Dieser Vorgang ist schonender für die Membran und gegebenenfalls mehrere Male zu wiederholen.

Sollten diese Behandlungen erfolglos bleiben muss die pH-Elektrode ersetzt werden.

#### Messstörungen werden häufig durch Störeinflüsse auf die pH-Membran oder auf das Referenzsystem verursacht.

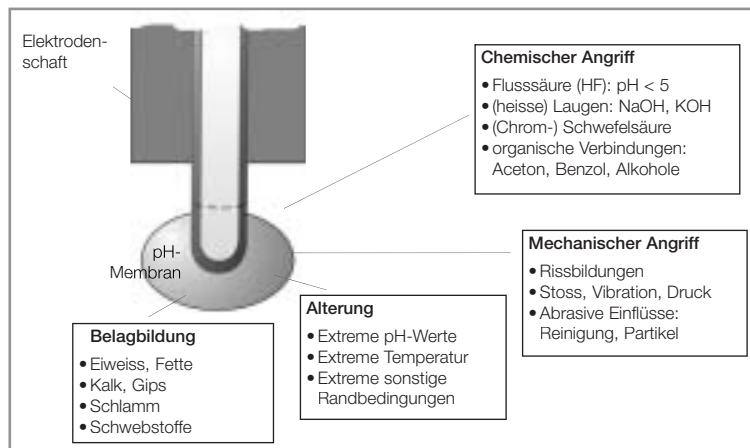


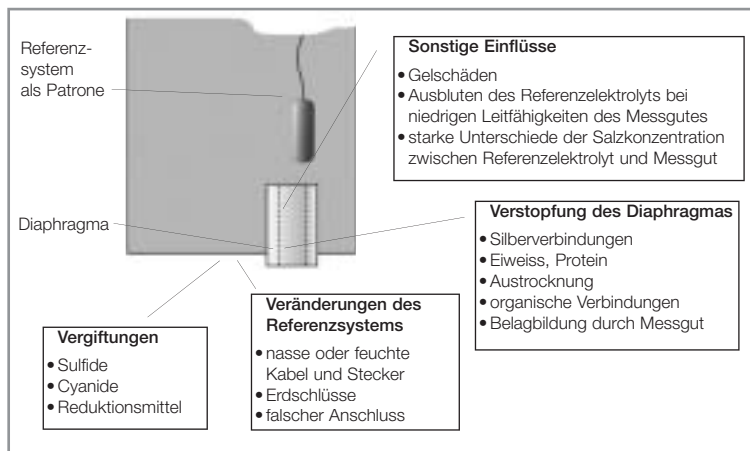
Bild 17: Störeinflüsse auf eine pH-Membran

## Praktische Aspekte der pH-Messung

Wenig bekannt ist, dass bei rund 80 % sämtlicher Messprobleme die Ursache beim Referenzsystem der pH-Elektrode zu suchen ist.

### Mögliche Ursachen für Mess-Störungen können hier sein:

- Verdunsten von Referenzlösung,
- Eindringen von Messlösung,
- Defektes oder verstopftes Diaphragma,
- Fehlerhafter oder falscher Referenzelektrolyt (nur bei nachfüllbaren Elektroden),
- Falsche Aufbewahrung oder
- Falsche Lagerung.



**Bild 18: Einflüsse auf das Referenzsystem**

Die Auswahl eines geeigneten Diaphragmas und somit einer geeigneten pH-Elektrode sollte deshalb sehr sorgfältig ausgeführt werden (-> Kapitel 4.2.1).



## Praktische Aspekte der pH-Messung

Im Folgenden soll die richtige Diaphragmawahl an zwei Beispielen erläutert werden.

### – *Beispiel Sickerwassermessung:*

Im Sickerwasser wird ein herkömmliches Keramikdiaphragma sehr schnell zugesetzt. Verursacht wird dies durch Silbersulfid, da Silber aus dem Referenzelektrolyten mit Sulfid aus dem Messgut reagiert. Dieser Vorgang kann an einem schwarzen Diaphragma erkannt werden. Durch den mangelnden Elektronenfluss entstehen Fehlmessungen.

Abhilfe schafft hier ein Spezialdiaphragma in Verbindung mit einem silberfreien Referenzelektrolyten. Ein großes Diaphragma, welches nicht sehr viele kleine Poren besitzt wie das Keramikdiaphragma, sondern eine große Pore (Single Pore bzw. Lochdiaphragma), kann in diesem Fall nicht zugesetzt werden. Die Bindung des Silbers aus dem Referenzelektrolyten in einer Referenzpatrone verhindert zusätzlich die Bildung des Silbersulfids. Hier kann zum Beispiel die Testo-Elektrode Typ 05 mit Single Pore-Diaphragma verwendet werden, oder das testo 206-pH 1 bzw. 206-pH 3 mit Elektrode Typ 05.

### – *Beispiel Fleischmessung:*

Herkömmliche pH-Einstichelektroden mit Keramikdiaphragma verstopfen sehr schnell. Das schwammartig aufgebaute Keramikdiaphragma besitzt sehr viele kleine Öffnungen, die durch Proteinverbindungen zugesetzt werden. Ein dünner, oft nicht zu bemerkender Fettfilm legt sich über das Diaphragma. Die Folge sind sehr träge Ansprechzeiten, was zu nahezu konstanten pH-Wert-Anzeigen führt.

Durch ein spezielles Lochdiaphragma in Verbindung mit einem Gel-Elektrolyten kann die Elektrodenverschmutzung durch Proteinverbindungen stark vermindert werden. Schnellere Messung und längere Lebenszeit werden hierdurch gewährleistet. Für diese Art Messung empfiehlt sich zum Beispiel das testo 205 mit Lochdiaphragma oder das testo 230 mit pH-Sonde Typ 13, die über den gleichen Diaphragmenaufbau verfügt. Beide Sonden haben durch den geringen Glasanteil den Vorteil, sehr robust zu sein.

## Praktische Aspekte der pH-Messung

### 3.2.4 Säure- und Alkalifehler

Als Säure- und Alkalifehler werden Fehler bezeichnet, die bei pH-Werten unter ca. 1 bzw. über ca. 12 auftreten. Diese Fehler sind am nichtlinearen Verlauf der Elektroden-Kennlinie in diesen Bereichen zu erkennen (Bild 19).

Bei pH-Werten über ca. 12 zeigt sich besonders bei Standard-pH-Gläsern der sogenannte „Natrium- oder Alkalifehler“. Lösungen mit sehr hohen pH-Werten enthalten meist auch hohe Konzentrationen an Alkali-Ionen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,...). Der Natriumfehler einer pH-Elektrode ist tatsächlich mit einer Querempfindlichkeit der pH-Membran gegenüber diesen Ionen zu erklären. Das heisst, das pH-Glas misst hier die Konzentration (Aktivität) der Alkali-Ionen mit.

Die im alkalischen Bereich negative Ausgangsspannung der pH-Elektrode wird dadurch in die positive Richtung verschoben, das pH-Messgerät zeigt damit einen zu niedrigen pH-Wert an.

Durch die Verwendung von speziellen Membrangläsern kann dieser unerwünschte Effekt reduziert werden. Eine zusätzliche Kalibration mit einem geeigneten pH-Puffer hohen pH-Werts ist hierbei empfehlenswert. Hier kommen Spezialelektroden zur Anwendung.

Ähnliches gilt auch für den Messfehler in stark sauren Lösungen ( $\text{pH} < \text{ca. } 1$ ), den sogenannten „Säurefehler“. Dieser Effekt hat jedoch in der Messtechnik nicht die Bedeutung des Alkalifehlers, und soll deshalb nicht näher erläutert werden [1].

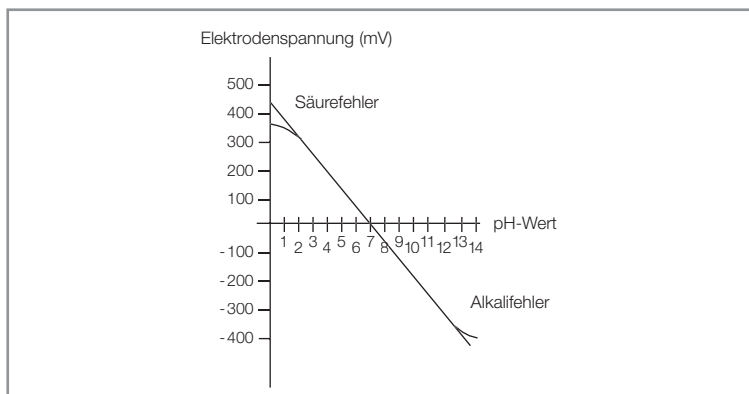


Bild 19: Alkali- und Säurefehler einer pH-Elektrode

## Praktische Aspekte der pH-Messung

### 3.2.5 Ionenarme Medien

Als ionenarm werden Medien bezeichnet, die einen niedrigen Salzgehalt (Salzkonzentration) im Bereich von mmol/l (Millimol pro Liter) aufweisen. Die Folgen eines derart niedrigen Salzgehalts spiegeln sich zum einen in einer geringen Leitfähigkeit ( $< 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) wieder. Die Leitfähigkeit kann mit dem Testo Leitfähigkeits-Messgerät testo 240 ermittelt werden. Zum anderen wirkt sich der niedrige Salzgehalt aber auch in einem erhöhten Widerstand im Diaphragma aus. Dieser Übergangswiderstand wird durch die starke Verdünnung des Referenzelektrolyten durch das ionenarme Messmedium im Diaphragma verursacht. Die Ausflussgeschwindigkeit des Referenzelektrolyten wird dadurch beträchtlich herabgesetzt. Die pH-Elektrode reagiert deshalb deutlich träger auf pH-Änderungen.

Resultierende Messfehler können im Extremfall einige pH-Einheiten betragen.

Durch Verwendung spezieller Diaphragmen (Single-Pore-Diaphragma, Schliffdiaphragma), kann dieses Kontaktproblem weitestgehend vermieden werden.

Oft wird empfohlen, der Messlösung eine geringe Menge von hochreinem, pH-neutralem Salz (Kaliumchlorid) zur Erhöhung der Ionenstärke zuzugeben. Dadurch erniedrigen sich die Einstellzeiten der pH-Elektrode. Allerdings verändern sich dabei die Gleichgewichtskonzentrationen in der Messlösung, was auch den pH-Wert beeinflusst. Allgemeine Verhaltensregeln sind hier nicht angebar, es muss von Fall zu Fall entschieden werden.

Der extremste Fall eines ionenarmen Mediums ist sicherlich Reinstwasser. Hier sollte nur mit Schliffdiaphragma sowie in Durchflussmesszellen aus ionenarmen Gläsern gearbeitet werden. Die Zugabe von Neutralsalz kann hier nicht empfohlen werden. Ausserdem ist bei Reinstwasser besonders auf gute elektrische Abschirmung und Erdung bei der Messung zu achten (vgl. Kap. 3.2.6).

### 3.2.6 Das Gesamtsystem

Mit diesem Kapitel soll die Notwendigkeit des Einbeziehens auch der gesamten Mess- oder Systemumgebung in die eigentliche pH-Messung verdeutlicht werden. Die meisten der hierbei diskutierten Fehlerquellen sind durch den hohen Membranwiderstand der pH-Elektrode begründet.

Die Einstabmesskette selbst stellt nach Kap. 2.2 eine hochohmige elektrische Spannungsquelle dar. Ihre pH-abhängigen Ausgangsspannungen liegen hierbei im mV-Bereich (ca.  $-400 \text{ mV}$  bis  $+400 \text{ mV}$ ). Handelsübliche pH-Elektroden weisen dabei typische Membranwiderstände zwischen 5 und  $1000 \text{ M}\Omega$  ( $5 \times 10^6$  bis  $1 \times 10^9 \text{ Ohm}$ ) auf.

## Praktische Aspekte der pH-Messung

Da die Spannungsquelle pH-Elektrode zudem nur sehr wenig Strom liefern kann, muss für eine saubere Messung der Messeingang des pH-Meters einen ca. 1000-mal hochohmigeren Eingangswiderstand aufweisen. Diese Anforderung erfüllen nur speziell dafür vorgesehene Messgeräte (pH-Meter) mit einem Eingangswiderstand von mehr als  $10^{12}$  Ohm.

Eine pH-Messung darf also niemals mit einem gewöhnlichen Voltmeter (Spannungsmessgerät) durchgeführt werden, da diese Geräte meist nur Eingangswiderstände bis ca. 20 MOhm besitzen.

Aus dem oben Gesagten resultiert auch eine starke Anfälligkeit der Signale gegenüber elektromagnetischer Störungen. Sie entstehen z.B. durch in der Nähe befindliche Magnetschalter oder durch statische Aufladung des Menschen, z.B. durch Kunststoffböden in Gebäuden (Chemielabor).

Die Verbindungsleitung zwischen Messkette und Gerät soll daher möglichst kurz und abgeschirmt sein. Hierfür werden Spezialkabel mit zusätzlicher innerer Abschirmung sowie mit einem schützenden und elektrisch leitenden Aussengeflecht verwendet. Eine Unterbrechung dieser Abschirmung an irgendeiner Stelle zwischen pH-Elektrode und pH-Meter hat die bekannte „Handempfindlichkeit“ zur Folge. Die pH-Anzeige wird instabil und verändert sich bei Bewegungen der messenden Person.

Die maximal zulässige Kabellängen liegen bei ca. 5 Metern. Für grössere Entfernungen zwischen pH-Elektrode und Messgerät wird der Einsatz zusätzlicher Verstärker (Impedanzwandler) empfohlen. Diese werden meist direkt auf die Steckköpfe der pH-Elektrode geschraubt. Das schon vorhandene Kabel kann dann einfach weiterverwendet werden.

Die Messgeräte selbst können z.B. durch eine metallische Schicht auf der Gehäuseinnenseite, durch sorgfältige Auswahl der elektronischen Komponenten sowie durch spezielle Massnahmen beim Erstellen der Leiterbahnen geschützt werden.

In besonderen Fällen (Reinstwasser, organische Lösungsmittel) kann es erforderlich sein, dass auch das Messgerät selbst mit in die Schirmung einbezogen werden muss. Man spricht hier von Messungen in einem Faraday'schen Käfig.

Die Beeinflussung des Messsystems durch elektrische oder elektromagnetische Felder wird unter Begriff „Elektromagnetische Verträglichkeit“ (kurz: „EMV“) zusammengefasst. Hierzu existieren deutsche und internationale Normentwürfe [9]. Die oben geforderte Hochohmigkeit der Messung kann bei feuchten oder gar nassen Steckern bzw. Gerätebuchsen aufgrund von Kriechströmen nicht mehr gewährleistet werden. Es kommt zu instabilen oder gar vollkommen falschen Messanzeigen.

## Praktische Aspekte der pH-Messung

Deshalb müssen die Innenseiten der Stecker bzw. Buchsen immer absolut trocken gehalten werden. Ein eventueller Feuchtebeslag kann durch vorsichtige Behandlung mit warmer Luft (Fön) beseitigt werden. Zur Beseitigung von festen Rückständen (Salze, ...) sollten die Stecker bzw. Buchsen danach vorsichtig mit einem trockenen, weichen Tuch ausgerieben werden.

Verschiedene Systeme sind von der Elektrode bis zum Gerät wassergeschützt. Die Angaben für die Schutzklassen (meist IP54, IP65 oder IP66) gelten dabei meist nur in gestecktem Zustand, also wenn alle Komponenten miteinander verbunden sind. Auch bei Geräten mit wassergeschützten Buchsen muss nach Wasserkontakt eine Trocknung nach obiger Prozedur erfolgen.

### – Erdschleifen

Besonders bei netzbetriebenen Messsystemen muss auch auf die Vermeidung sogenannter Erdschleifen geachtet werden. Diese entstehen, wenn mehr als nur eine Komponente (Messlösung, Messgefäß, Messgerät, Referenzelektrode, externer Drucker, externer Schreiber, Netzteil, Stativ, Rührer, Analogausgänge, PC-Schnittstellen, ...) des Systems gleichzeitig an zwei unterschiedlichen Punkten mit der Erde verbunden ist. Zwei unterschiedliche Punkte bedeuten hierbei z.B. die Erde der Netzverbindung sowie meist zufällige Erdverbindungen o.g. Komponenten.

Durch den dann resultierenden geschlossenen Stromkreis (bzw. durch den darin fließenden Strom) können starke Messwertverfälschungen, instabile Anzeigen, ja sogar Zerstörungen des Referenzsystems verursacht werden. Da Erdungen von Systemkomponenten vom Messenden oft nicht gewollt sind und deshalb sogar zeitlich variieren können, sind diese Erdschleifen nicht leicht zu erkennen. Die o.g. Messwertschwankungen sind deshalb u.U. auch nicht immer zu beobachten. Hier hilft nur systematisches Vorgehen (s.u.).

Abhilfe kann durch konsequentes Erden aller Komponenten an einer einzigen Stelle (Erde der Netzverbindung oder Wasserleitung) geschaffen werden. Bei zusätzlichen Verbindungen am Messgerät (Drucker, PC-Schnittstelle) muss zudem für eine einwandfreie galvanische Trennung gesorgt werden. Die entsprechenden Teile finden Sie im Testo Zubehör.

Eine sorgfältige Behandlung vorausgesetzt, kommen Fehler oder Störungen an den Messgeräten selbst heutzutage nur noch selten vor. Moderne Geräte führen nach dem Einschalten oder Selbsttest aller wichtigen Komponenten durch. Eventuelle Störungen werden hier oder während des Betriebes durch entsprechende Fehlermeldungen vom Gerät selbsttätig ausgegeben.

## Anwendungsbeispiele und Auswahlkriterien

### 4. Anwendungsbeispiele und Auswahlkriterien

#### 4.1 Anwendungsbeispiele

##### 4.1.1 Bäckerei

Hier wird die pH-Wert-Messung zum Beispiel angewandt, um das Aufgehen des Teiges zu steuern. Hohe pH-Werte der Mischung verursachen einen Verlust an Volumen und eine unangenehme Festigkeit der Backprodukte. Ist der pH-Wert bei Keksen zu niedrig, neigen sie zum „Bröseln“. Ein pH-Wert von 7 bis 8 gilt hier als optimal. Eine pH-Wert-Kontrolle kann helfen, längerfristig gleichbleibende Qualität zu produzieren.

Empfehlung: testo 206-pH 2 mit Einstichelektrode für zähplastische Stoffe oder testo 230 mit pH-Elektrode Typ 03.

##### 4.1.2 Fleischerzeugnisse



**Bild 20: pH-Messung in der fleischerzeugenden Industrie**

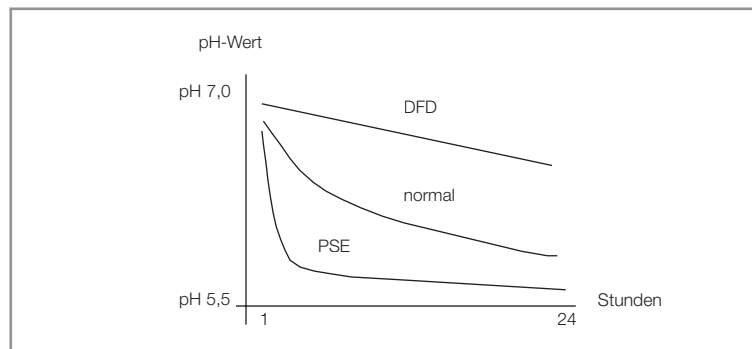
Die Bedeutung des pH-Wertes für die fleischerzeugende Industrie ist inzwischen zur Selbstverständlichkeit geworden. Er ist bei Fleischerzeugnissen und auch bei anderen Lebensmitteln sehr wichtig zur Qualitätsbeurteilung bzw. Verwendungsentscheidung von Halbfertig- und Fertigerzeugnissen. Speziell die Fleischreifung ist pH-Wert abhängig.

## Anwendungsbeispiele und Auswahlkriterien

Der pH-Wert sämtlicher Fleischerzeugnisse muss innerhalb des Bereiches pH 4,5 bis pH 8 liegen. Darüber hinaus werden drei verschiedene Fleischtypen unterschieden:

DFD-Fleisch (dark-firm-dry, dunkel-fest-trocken)  
 Normales Fleisch  
 PSE-Fleisch (pale-soft-exudative, blass-weich-wässrig)

Folgendes Schaubild verdeutlicht den unterschiedlichen pH-Verlauf der Fleischtypen nach der Schlachtung.



**Bild 21: Unterschiedlicher pH-Verlauf von Fleischtypen**

Man erkennt, dass der pH-Wert des DFD-Fleisches sehr langsam sinkt, wogegen der pH-Wert des PSE-Fleisches relativ schnell sinkt. Aus der Geschwindigkeit des Absinkens des pH-Wertes können Rückschlüsse auf die Eignung des Fleisches für bestimmte Verarbeitungszwecke gezogen werden. PSE-Fleisch ist nicht geeignet für die Herstellung von Rohschinken aufgrund von hohen Trocknungsverlusten und der blassen Farbe.

Eine pH-Elektrode für diese Anwendung muss gegen Eiweißverschmutzung unempfindlich sein, da sonst ihre Lebensdauer und vor allen Dingen die Reaktionszeit sehr schnell sinken. Weiterhin ist eine lageunabhängige Messung unabdingbar, da zum Beispiel die Mess-Stellen in der Schweinehälfte in verschiedenen Höhen liegen. Hier ist eine Gelelektrode empfehlenswert.

## Anwendungsbeispiele und Auswahlkriterien

Empfehlung: testo 205 Einhand-pH-Messgerät für die Fleischindustrie, testo 206-pH 2 oder testo 230 mit pH-Elektrode Typ 13.



Bild 22: pH-Messung bei der Rohwurstreifung

### 4.1.3 pH-Messungen im Umweltbereich

Im Bereich Trinkwasser, Abwasser oder beim Neutralisieren von Kondensat in der Heizungstechnik (Brennwertkessel) sind wasserdichte Geräte kompakter Bauform ideal. Bei Trinkwasser ist ein pH-Wert zwischen 6,5 und 9,5 in der Trinkwasserverordnung festgelegt. pH-Werte unter 6,5 fördern den Eintrag von Blei, Kupfer und Zink aus Wasserrohren. Zur Minimierung dieser Metalle muss der pH-Wert regelmäßig gemessen und auch eingestellt werden.

Im Bereich des Abwassers finden die biologischen Reaktionen in der sogenannten „Biosstoffe“ nur in einem bestimmten pH-Bereich statt. Dabei interessiert der pH-Anstieg über einen bestimmten Zeitraum.

Empfohlene Geräte: testo 206-pH 1 oder testo 230 mit Sonde Typ 04 pH.



Bild 23: pH-Bereich in der biologischen Stufe der Abwasserreinigung



## Anwendungsbeispiele und Auswahlkriterien

### 4.1.4 Photographie

Der pH-Wert beim Entwickeln, Fixieren und anderen photographischen Lösungen bestimmt die Qualität der fertigen Bilder. Der Entwickler für Farbfilme muss einen pH-Wert von etwa 12,4 haben. Bei großen Prozessautomaten empfiehlt sich die Entnahme einer Probe (zum Beispiel einem Becherglas).

Empfehlung: testo 206-pH 1 oder testo 206-pH 3 mit Sonde Typ 04 oder testo 230 mit Sonde Typ 04.



Bild 24: pH-Wert des Entwicklers in Foto-Großlabor

### 4.1.5 pH-Messung im Industriebereich

Der Einsatz von pH-Messgeräten im Industriebereich ist sehr vielschichtig und die Auswahl der Sonde hauptsächlich abhängig von möglichen Elektrodengiften in den zu messenden Lösungen. Generell sind hochwertige Glaselektroden oder Gel-Elektroden mit Lochdiaphragma empfehlenswert.



Bild 25: Bestimmung des pH-Wertes der Schmier- und Kühlmembran in einer Dreherei

## Anwendungsbeispiele und Auswahlkriterien

Als Beispiel für die pH-Messung im Metallverarbeitungsbereich gilt der pH-Wert von Schmiermitteln zum Beispiel beim Drehen oder Fräsen.

Die Schmiermittel sind aufgrund der Inhaltsstoffe leicht basisch. Der pH-Wert sollte jedoch 9,0 nicht übersteigen, da sonst Drehteile im Backenfutter nicht mehr richtig gehalten werden können. Außerdem entsteht bei Hautkontakt Juckreiz. Durch ständiges Umpumpen (Wiederverwendung) der Schmierflüssigkeit wandert der pH-Wert von ursprünglich 7,5 im Laufe der Nutzung bis auf 9. Dann sollte frisches Schmiermittel zugesetzt werden, oder das komplette Schmiermittel ausgetauscht werden.

Empfehlung: testo 206-pH 1 oder testo 230 mit Sonde Typ 04.

### 4.1.6 Weitere Anwendungsbeispiele von A bis Z

Bakteriologie	Lederverarbeitung
Bonbonherstellung	Leimherstellung
Brauerei	Marmeladeherstellung
Düngemittel	Medizinische Anwendungen
Eier	Metallbehandlung
Eisen und Stahl	Molkereiindustrie
Färberei	Neutralisationsprozesse
Fermentationsreaktionen	Öltests
Fischzucht	Papier und Papiermasse
Fleisch- und Fischkonservierung	Petroleum
Gelatine	Pharmazeutische Produkte
Gemüse	Pigmentherstellung
Gerbungsprozess	Qualitätskontrollen
Gesundheitswesen	Reinigungstechnik
Getränke	Schwimmbecken
Giessereiwesen	Tabak
Herstellung von Farben	Teppichherstellung
Joghurtherstellung	Textilindustrie
Käsereien	Wäscherei
Keramik	Wassertests
Kosmetika	Zahnpflegemittel
Kühlsolen	Zement-Produktion
Landwirtschaft	Zoologie



## Anwendungsbeispiele und Auswahlkriterien

Ihre Anforderung	testo 230	testo 205	testo 206
Messgrösse pH	x	x	x
Messgrösse mV	x		
Messgrösse °C (über pH-Elektroden)	x	x	x
Messgrösse mS/cm			
1 Punkt-Kalibrierung		x	x
2 Punkt-Kalibrierung	x	x	x
3 Punkt-Kalibrierung		x	x
Automatische Temperaturkompensation pH	x	x	x
Pufferflaschen mit Dosierkopf		x	x
Gel-Aufbewahrungskappe		x	x
IP 54-Schutzart	x		
IP 68-Schutzart		x	x
separate NTC-Temperaturfühler	x		
Kalibrierdaten-Anzeige	x	x	x

Tabelle 5: Kriterien für die Geräteauswahl

## Referenzen

### 5. Referenzen

- [1] H. Galster; pH-Messung; Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Geräte; VCH Weinheim, (1990)
- [2] DIN 19266; pH-Messung - Standardpufferlösungen, (10/1971)
- [3] DIN 19267; pH-Messung - Technische Pufferlösungen vorzugsweise zur Eichung von technischen pH-Messanlagen, (8/1978)
- [4] R. G. Bates; Determination of pH; John Wiley & Sons, (1973)
- [5] P. Gimmel; Ionensensitive Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Feldeffekttransistoren: Aufbau, Optimierung und Einsatz in der Biosensorik; Dissertation, Universität Tübingen, (1991)
- [6] Grundwassermeßgeräte; DVWK Schriften Band 107, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, (1994)
- [7] DIN 19260; pH-Messung - Allgemeine Begriffe, (3/1971)
- [8] DIN 19261, pH-Messung - Begriffe für Meßverfahren mit Verwendung galvanischer Zellen, (3/1971)
- [9] pr-EN 50082, Teil 2 sowie pr-EN 50081, Teil 2; Elektro-Magnetische Verträglichkeit

## Vorstellung der Testo-Geräte

### 6. Vorstellung der Testo-Geräte



#### Das Unternehmen

Testo wurde 1957 gegründet und ist mittlerweile ein weltweit führender Hersteller tragbarer, elektronischer Messgeräte für...

- **Klima-/Kältetechnik**  
Messen von Temperatur, Feuchte und Luftströmung zur Erhaltung eines gesunden Raumklimas für Menschen und optimale Rahmenbedingungen zur Produktion und Lagerung sensibler Produkte.
- **Heizungsanlagen**  
Effizienz-Messungen ermöglichen Energieeinsparung.  
Sicherheitsmessungen bei Installation und Wartung verhindern Personen- und Sachschäden (Gasheizungen!).
- **Lebensmittelqualität,**  
Regelmäßige Temperatur-Kontrollmessungen verhindern die Vermehrung von Mikroorganismen (z.B. Salmonellen).
- **Emissionen**  
Beherrschen von Verbrennungsprozessen schont die Umwelt und spart Ressourcen. Sicherung der Produktqualität durch Kontrolle entscheidender Prozessparameter.
- **Industrie**  
Messtechnik zur Qualitätssicherung bei der Produktion. Thermische Schwankungen im Herstellungsprozess haben Einfluss auf die Qualität der Produkte. Die Temperaturkontrolle dient der Qualitätssicherung. Im Laborbereich der chemischen und pharmazeutischen Industrie müssen Messwerte präzise und unkompliziert erfasst und im PC verarbeitet werden. Messgeräte von Testo erfüllen diese Voraussetzungen.

#### Mitarbeiter

1.100 Mitarbeiter weltweit (davon 570 in Lenzkirch) entwickeln, fertigen, verkaufen, warten und kalibrieren nach DIN EN ISO 9001:2000.



## Vorstellung der Testo-Geräte

### Ausbildung

Testo bietet jedes Jahr zukunftsorientierte Ausbildungsplätze im gewerblichen, kaufmännischen und technischen Bereich sowie Praktikanten- und Diplomandenstellen für Studenten an Fachhochschulen.

Testo bildet aus zum/zur

- Mechatroniker(in),
- Industrie-Elektroniker(in),
- Industrie-Kaufmann(frau).

In Zusammenarbeit mit Berufsakademien (BA)

gibt es Ausbildungsplätze für

- Dipl.-Ingenieur(in),
- Dipl.-Betriebswirt(in)
- Dipl.-Wirtschaftsingenieur(in).

Seit 1979 hat Testo rund 135 Jugendliche erfolgreich ausgebildet.

### Kundenberatung

Bundesweit betreuen 6 regionale Kundencenter und 8 Homeoffices die Kunden aus der Industrie, dem Handwerk und den Behörden.

### Aus Lenzkirch in alle Welt

Der Exportanteil der Präzisions-Messgeräte des Lenzkircher High-Tech-Herstellers Testo beträgt fast 60 %. Mit 25 Tochter- und 50 Handelsgesellschaften ist Testo auf allen fünf Kontinenten vertreten.

### Zukunftsorientierte Forschung

Etwa 70 von 570 Mitarbeitern in Lenzkirch sind mit Forschung, Entwicklung und Marketing beschäftigt. Bewusst wird ein überdurchschnittlicher Aufwand für zukunftsorientierte Forschung betrieben. Das Hauptziel: mit neuen Produkten die Messaufgaben der Kunden noch besser zu lösen als bisher.

### Messgeräte für Klima und Umwelt

Seit 1980 entwickelt und fertigt Testo tragbare Abgas-Messgeräte zum Schutz und Erhalt unserer Umwelt.

### Qualifizierter Rundum-Service

Auch nach dem Kauf ist Testo für seine Kunden da. Der weltweite Service garantiert den Anwendern schnelle Hilfe. In den meisten Ländern wird ein 24-Stunden-Service geboten. In Deutschland hat sich der kundenfreundliche Abhol- und Bringdienst für Messgeräte etabliert.

### Ein Marktführer

Der hohe Qualitätsanspruch (DIN EN ISO 9001-Zertifikat), das günstige Preis-Leistungs-Verhältnis und der kundenfreundliche Service haben Testo zu einem Marktführer im Bereich tragbarer Messgeräte gemacht.



## Vorstellung der Testo-Geräte

### testo 205

Das testo 205 ist ein kompaktes Einhand-Messgerät, das heißt, es ist keine Zuleitung zwischen pH-Sonde und Elektronik des Messgerätes vorhanden. In der patentierten Testo pH-Sonde befindet sich eine Temperatur-Messspitze, so dass trotz Einstechspitze direkt die Temperatur mitgemessen werden kann. Der Sondenkopf ist wechsel-bar (Ersatzteil). Durch das Lochdiaphragma und den Gel-Elektrolyten besitzt die Sonde eine lange Lebensdauer, ist besonders schnell in der Ansprechzeit und verschmutzungsempfindlich (zum Beispiel Eiweiß)..

So ist das testo 205 das ideale Messgerät für die Lebensmittelindustrie mit Schwerpunkt Fleischverarbeitung.



Bild 26: pH-Wert von Fleisch bei der Zerlegung



## Vorstellung der Testo-Geräte

### Technische Daten testo 205

Messgrösse	pH / °C
Messwertaufnehmer	pH Elektrode / NTC
Anzahl Messkanäle	2-Kanal
Messbereich	0...14 pH
Auflösung pH	0,01 pH
Auflösung Temperatur	0,1 °C
Genauigkeit pH	± 0,02 pH
Genauigkeit Temperatur	± 0,4 °C
Temperaturkompensation	automatisch
Display	LCD, 2-zeilig, 0...70 °C
Fühler	schraubbare pH / °C Sondenmodule
Messrate	2 Messungen pro Sekunde
Einsatztemperatur	0 °C...+60 °C
Lagertemperatur	-20 °C...+70 °C
Batterietyp	4x Lithium Knopfzelle LR44
Batterie Standzeit	80 h (Auto Off 10 Min)
Gehäuse	ABS mit Weichauflage im Griffbereich Schutzart IP 65
Abmessung	197 x 33 x 20 mm
Gewicht	69 g

Tabelle 6: Technische Daten testo 205

### Die Produktmerkmale im Überblick

- Kombinierte Einstechspitze mit Temperaturfühler
- Messspitze durch Benutzer wechselbar
- Wartungsfreie Gel-Elektrode
- Eingebaute Displaybeleuchtung
- Akustische Tastenrückmeldung
- 2-zeiliges Display
- Automatische Endwernerkennung
- 1, 2, oder 3 Punkt-Kalibrierung möglich

## Vorstellung der Testo-Geräte

### testo 206-pH 1

Die testo 206-Gerätefamilie besteht aus 3 Geräten.

Das testo 206-pH 1 besitzt einen Messkopf für die pH-Messung in Flüssigkeiten. Es werden pH-Wert und Temperatur gleichzeitig erfasst und im zweizeiligen Display angezeigt. Der Messkopf ist im Servicefall wechselbar. Durch die Testo-Sondentechnologie ist die Sonde bei hoher Robustheit trotzdem schnell und verschmutzungsunempfindlich und hat eine lange Lebensdauer. Es ist eine 1-, 2- oder 3-Punkt-Kalibrierung möglich. Im Set werden TopSafe (wasserdichte Schutzhülle), Gürtelhalter und verschüttsichere Aufbewahrungskappe (Gel) mitgeliefert.



Bild 27: pH-Wert bei der Fruchtsaftherstellung

### Anwendungen testo 206-pH 1

- pH-Bestimmung im Umweltbereich (Wasser, Abwasser, ...)
- Kondensat Neutralisierung (Heizungstechnik/Brennwertkessel)
- pH-Anwendungen im Industriebereich (z.B. Schmiermittel pH-Wert)
- pH-Messung im Lebensmittelbereich (z.B. Fruchtsaftherstellung)
- Generell: Flüssige Medien in allen Bereichen



## Vorstellung der Testo-Geräte

### Technische Daten testo 206-pH 1

Messgröße	pH / °C
Messwertaufnehmer	pH Elektrode / NTC
Anzahl Messkanäle	2-Kanal
Messbereich	0...14 pH
Auflösung pH	0,01 pH
Auflösung Temperatur	0,1 °C
Genauigkeit pH	± 0,02 pH
Genauigkeit Temperatur	± 0,4 °C
Temperaturkompensation	automatisch
Display	LCD, 2-zeilig, 0...70 °C
Fühler	schraubbare pH / °C Sondenmodule
Messrate	2 Messungen pro Sekunde
Einsatztemperatur	0 °C...+60 °C
Lagertemperatur	-20 °C...+70 °C
Batterietyp	1x CR2032
Batterie Standzeit	80 h (Auto Off 10 Min)
Gehäuse	ABS mit Top Safe, Schutzart IP 68
Abmessung	197 x 33 x 20 mm
Gewicht	69 g

Tabelle 7: Technische Daten testo 206-pH1

## Vorstellung der Testo-Geräte

### testo 206-pH 2

Das testo 206-pH 2 wurde für zähplastische Stoffe entwickelt. Durch die Messspitze ist eine zuverlässige Messung in Joghurt, Käse, Fleischprodukten, Wurst, Maische oder Hautcreme möglich. Auch dieses Gerät besitzt einen eingebauten Temperaturfühler zur automatischen Temperatorkompensation. Eine 1-, 2- oder 3-Punkt-Kalibrierung ist möglich. Im Verkaufssatz sind TopSafe (wasserdichte Schutzhülle), Gürtelhalter und verschüttsichere Aufbewahrungskappe (Gel) enthalten.



Bild 28: Qualitätskontrolle bei der Hautcremeproduktion

### Anwendungen testo 206-pH 2

- Milch- und Milchprodukte (Joghurt, Käse, ...)
- pH-Wert der Maische bei der Spirituosenherstellung
- pH-bei der Feinkostproduktion (z.B. Salatdressing)
- Anwendung im Kosmetikbereich (Creme-Herstellung)
- pH-Kontrolle bei der Fleischverarbeitung



## Vorstellung der Testo-Geräte

### Technische Daten testo 206-pH 2

Messgröße	pH / °C
Messwertaufnehmer	pH Elektrode / NTC
Anzahl Messkanäle	2-Kanal
Messbereich	0...14 pH
Auflösung pH	0,01 pH
Auflösung Temperatur	0,1 °C
Genauigkeit pH	± 0,02 pH
Genauigkeit Temperatur	± 0,4 °C
Temperaturkompensation	automatisch
Display	LCD, 2-zeilig, 0...70 °C
Fühler	schraubbare pH / °C Sondenmodule
Messrate	2 Messungen pro Sekunde
Einsatztemperatur	0 °C...+60 °C
Lagertemperatur	-20 °C...+70 °C
Batterietyp	1x CR2032
Batterie Standzeit	80 h (Auto Off 10 Min)
Gehäuse	ABS mit Top Safe, Schutzart IP 68
Abmessung	197 x 33 x 20 mm
Gewicht	69 g

Tabelle 8: Technische Daten testo 206-pH 2

## Vorstellung der Testo-Geräte

### testo 206-pH 3

Das testo 206-pH 3 ist zum Anschluss von externen pH-Sonden gedacht. Durch die BNC-Steckverbindung können alle vorhandenen pH-Sonden mit diesem Steckverbinder angeschlossen werden. Bei Verwendung von Testo pH-Sonden mit Temperatursensor wird der Temperatur-Messwert im Display angezeigt und die Temperatur automatisch kompensiert. Entdeckt das Gerät keinen Temperatursensor an der BNC-Buchse, ist eine manuelle Einstellung des Temperaturwertes möglich. Auch dieses Gerät verfügt wahlweise über 1-, 2- oder 3-Punkt-Kalibrierung. Zwei verschiedene Starter-Kits stehen zur Verfügung, bei denen neben einer Standard-pH-Sonde (Testo pH-Sonde Typ 01 ohne oder Typ 04 mit Temperaturfühler), der TopSafe (wasserdichte Schutzhülle) und der Gürtelhalter enthalten sind.



Bild 29: pH-Wertkontrolle im Labor

### Anwendungen testo 206-pH 3

- Alle am Markt befindlichen Sonden mit BNC-Stecker anschliessbar. Testo-Sonden mit Temperaturmessung erlauben eine automatische Temperaturkompensation.
- Ideal für pH-Messungen im Labor
- pH-Überwachung im Umweltbereich (Wasserqualität, Bodenproben)
- pH-Kontrolle im Industriebereich (z.B. Foto-Prozessbäder)



## Vorstellung der Testo-Geräte

### Technische Daten testo 206-pH 3

Messgröße	pH / °C
Messwertaufnehmer	pH Elektrode / NTC
Anzahl Messkanäle	2-Kanal
Messbereich	0...14 pH
Auflösung pH	0,01 pH
Auflösung Temperatur	0,1 °C
Genauigkeit pH	± 0,02 pH
Genauigkeit Temperatur	± 0,4 °C
Temperaturkompensation	automatisch
Display	LCD, 2-zeilig, 0...70 °C
Fühler	Schraubbare pH / °C Sondenmodule
Messrate	2 Messungen pro Sekunde
Einsatztemperatur	0 °C...+60 °C
Lagertemperatur	-20 °C...+70 °C
Batterietyp	1x CR2032
Batterie Standzeit	80 h (Auto Off 10 Min)
Gehäuse	ABS mit Top Safe, Schutzart IP 68
Abmessung	197 x 33 x 20 mm
Gewicht	69 g
Die Genauigkeit pH und Temperatur sind dem Datenblatt der entsprechenden Sonde zu entnehmen.	

Tabelle 9: Technische Daten testo 206-pH 3

## Vorstellung der Testo-Geräte

### testo 230

Das testo 230 ist ein pH-Messgerät mit separatem Temperaturfühlereingang. Dies hat den Vorteil, dass Standard-Temperaturfühler aus dem Testo-Programm direkt angeschlossen werden können, um eine Temperaturmessung durchzuführen. Dieses "Zwei in Einem"-Gerät erspart also den Kauf eines separaten Thermometers. Im Gegensatz zu den Geräten testo 205 und testo 206 verarbeitet das Gerät DIN/NBS-Puffer und verfügt über eine Anzahl verschiedener Sonden für unterschiedliche Anwendungszwecke.



Bild 30: testo 230 – Setzusammenstellung (pH-Set 2)

Es sind verschiedene Setzusammenstellungen erhältlich:

**pH-Set 1 Universal:**

pH-Messgerät testo 230, Batterie, 2 Stück Elektrodenclips, Pufferset pH 4, 7, Universal-Elektrode Typ 04 pH, Bedienungsanleitung, Set-Koffer.

**pH-Set 2 Lebensmittel:**

pH-Messgerät testo 230, Batterie, 2 Stück Elektrodenclips, Pufferset pH 4, 7, Einstech-Elektrode Typ 03 pH, Aufbewahrungslösung 50 ml, Elektrodenkabel S7-BNC, Bedienungsanleitung, Set-Koffer.

**pH-Set 3 Preiswert:**

pH-Messgerät testo 230, Batterie, 2 Stück Elektrodenclips, Pufferset pH 4, 7, Universal-Elektrode Typ 01 pH, Bedienungsanleitung, Set-Koffer.



## Vorstellung der Testo-Geräte

### Technische Daten testo 230

Messbereiche	0...14 pH -50...+150°C ± 1999 mV
Auflösung	0,01 pH 0,1°C 1 mV
Genauigkeit ±1 Digit	± 0,01 pH ± 0,4°C (-50...-25°C und +75...+99,9°C) ± 0,2°C (24,9...+74,9°C) ± 0,5 b% v.Mw. (+100...+150°C) ± 1 mV (0...999 mV) ± 2 mV (1000...1999 mV)
Temperaturkompensation	man -10...+150°C auto -50...+150°C
Betriebstemperatur	0...+40°C
Lager-/Transporttemperatur	-20...+70°C
Anzeige	LC-Display, zweizeilig
Anschlüsse	BNC-kompatible Buchse für pH bzw. pH/°C Mini-DIN-Buchse für Temp.-Fühler
Batteriestandzeit	ca. 100 h
Gewicht	180 g (inkl. Batterie)
Sonstiges	IP 54 °C/°F-Umschaltung Gehäusematerial ABS Auto-Off schaltbar

Tabelle 10: Technische Daten testo 230

### Anwendungen testo 230

testo 230 vereint ein komplettes pH-Messgerät und ein vollwertiges Temperaturmessgerät in einem kompakten, wasserdichten Gehäuse.

Die Redoxspannung kann über die Redox-Elektrode Typ 06 ermittelt werden.

Das Gerät besitzt eine automatische Temperaturkompensation und ist im pH-Bereich sowohl mit Standard als auch mit DIN-Puffern zu kalibrieren.

## Vorstellung der Testo-Geräte

### testo 240

Das testo 240 vereint ein komplettes Leitfähigkeits-Messgerät und ein vollwertiges Temperatur-Messgerät in einem kompakten, wasserdichten Gehäuse. Durch die verwendete 4-Elektroden-Technik werden Messfehler bei hohen Leitfähigkeiten und Ablagerungen an den Elektroden vermieden. Der Salzgehalt (NaCl) einer wässrigen Lösung kann direkt bestimmt werden.



Bild 31: Leitfähigkeitsmessung in der Lake bei der Schinkenherstellung

### Anwendungen testo 240

- Lange Lebensdauer der Messzelle durch 4-Elektroden-Technik
- Extrem große Messbereiche mit nur einer Messzelle
- Einfaches und übersichtliches Bedienen
- Bestimmung des Salzgehalts (NaCl)



## Vorstellung der Testo-Geräte

### Technische Daten testo 240

Fühlertyp	Leitfähigkeits-Messzelle	NTC	berechnete Größe
Messbereich	0...+2000 mS/cm	-50...+150°C	+1...+200000 mg/l NaCl
Genauigkeit ± 1 Digit	± 1 % v.Mw. (0...+2000 mS/cm)	± 0.5 % v.Mw. (+100...+150°C) ±0.2°C (-25...+74.9°C) ±0.4°C (-50...+25.1°C) ±0.4°C (-75...+99.9°C)	± 1.2 % v.Mw. (+1...+200000 mg/l NaCl)
Auflösung		0.1°C (-50...+150°C)	0,1 mg/l NaCl (+1...+200000 mg/l NaCl)
Anzeige	LCD 2-zeilig		
Betriebstemperatur	0...+40°C		
Lagertemperatur	-20...+70°C		
Batterietyp	9 V-Blockbatterie		
Standzeit	60 h		
Abmessung	168 x 72 x 27 mm		
Gewicht	170 g		
Garantie	2 Jahre		
Auflösung max. 0.1 µS/cm Temperaturkompensation automatisch Temperaturkoeffizient: 0...5 %/°C linear Kompensation gemäß der nicht-linearen Funktion natürlicher Wässer nach DIN 38404 von 0...+50°C Autom. Messbereichsumschaltung (LF) Auto-OFF-Funktion Umschaltung °C/°F			

Tabelle 11: Technische Daten testo 240

## Vorstellung der Testo-Geräte

### Verschüttsichere Aufbewahrungskappe

pH-Sonden müssen feucht gelagert werden, um ein Austrocknen des Quellglases zu vermeiden. Für die neuen pH-Messgeräte testo 205 und testo 206 hat Testo eine verschüttsichere Aufbewahrungskappe entwickelt, deren Gel dem sonst üblichen 3 molaren Kaliumchlorid entspricht. Durch die Gel-Konsistenz ist ein Verschütten ausgeschlossen. Wichtig ist die gründliche Reinigung der Elektroden vor dem Eintauchen in das Aufbewahrungsgel. Die robuste Kunststoffkappe mit KCl-Gel wird direkt am Gürtel-/Wandhalter aufgeschnappt. Die Kappe kann aber auch direkt (ohne Gürtel-/Wandhalter) auf die Geräte gesteckt werden. Ersatzkappen sind einzeln oder als preisgünstiges 3er-Set erhältlich.



Bild 32: Aufbewahrungskappe für pH-Sonden mit verschüttsicherem KCL-Gel