

Ralf Degner

WILEY-VCH

pH-Messung

Der Leitfaden für Praktiker



Ralf Degner
pH-Messung

***Beachten Sie bitte auch
weitere interessante Titel
zu diesem Thema***

Meyer, V. R.

Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie

10. Auflage

2008

ISBN: 978-3-527-32046-2

Otto, M.

Chemometrics

Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry

2. Auflage

2007

ISBN: 978-3-527-31418-8

Otto, M.

Analytische Chemie

3. Auflage

2006

ISBN: 978-3-527-31416-4

Meyer, V. R.

Fallstricke und Fehlerquellen der HPLC in Bildern

3. Auflage

2006

ISBN: 978-3-527-31268-9

Meyer, V. R.

Pitfalls and Errors of HPLC in Pictures

2. Auflage

2006

ISBN: 978-3-527-31372-3

Ralf Degner

pH-Messung

Der Leitfaden für Praktiker



WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

pH-Messung: Der Leitfaden für Praktiker. Ralf Degner
Copyright © 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
ISBN: 978-3-527-32359-3

Autor

Dipl.-Ing. Ralf Degner
APPL-SYSTEM
Luitpoldstraße 11 a
86415 Mering

■ Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Printed in the Federal Republic of Germany
Gedruckt auf säurefreiem Papier

Umschlagbild Schulz Grafik-Design, Fußgönheim
Satz Manuela Treindl, Laaber
Druck Strauss GmbH, Mörlenbach
Bindung Litges & Dopf Buchbinderei GmbH, Heppenheim

ISBN: 978-3-527-32359-3

Inhaltsverzeichnis

Vorwort XI

Teil 1 pH-Messung 1

1 Einführung 3

- 1.1 pH 3
- 1.2 pH in unserer Umgebung 5
 - 1.2.1 Mensch 5
 - 1.2.2 Fleisch 6
 - 1.2.3 Backwaren 7
 - 1.2.4 Isoelektrischer Punkt 7
 - 1.2.5 Milch und Milchprodukte 8
 - 1.2.6 Getränke 9
 - 1.2.7 Trinkwasser 10
 - 1.2.8 Oberflächenwasser 11
 - 1.2.9 Regenwasser 12
 - 1.2.10 Schwimmbad 12
 - 1.2.11 Abwasserreinigungsanlagen 13
 - 1.2.12 Kesselspeisewasser 15
 - 1.2.13 Pflanzen und Boden 15
 - 1.2.14 Papier 16

2 Messeinrichtungen 17

- 2.1 Messmethoden 18
 - 2.1.1 Elektrometrische Messung 18
 - 2.1.2 Optische Messmethoden 21
- 2.2 Glaselektroden-Messketten 23
 - 2.2.1 Glaselektrode 24
 - 2.2.2 Referenzelektrode 26
 - 2.2.3 Verbindung Messkette–Messgerät 35
- 2.3 pH-Meter 40
 - 2.3.1 Messfunktion und Ergebnisanzeige 40

2.3.2	Bauformen	42
2.3.3	Unterstützende Funktionen	45
2.4	Pufferlösungen	51
2.4.1	Zertifiziertes Referenzmaterial (ZRM)	52
2.4.2	Arbeitspufferlösungen und Technische Pufferlösungen	54
2.4.3	Gebrauch der Pufferlösungen	56
3	pH-Messung	57
3.1	Eingangsprüfung	58
3.1.1	pH-Meter	58
3.1.2	pH-Messkette	61
3.1.3	Temperatursensor	65
3.1.4	Referenzlösungen	66
3.2	Inbetriebnahme	67
3.2.1	Zustand der Messeinrichtung	67
3.2.2	Aufbewahrungslösung	67
3.2.3	Referenzelektrolytlösung	68
3.3	Kalibrieren	68
3.3.1	Referenzlösung wählen	69
3.3.2	Arbeitsbereich der Messeinrichtung	70
3.3.3	Kalibriertemperatur einstellen	70
3.3.4	Messkette eintauchen	70
3.3.5	Referenzlösung rühren	70
3.3.6	Stabilen Messwert abwarten	71
3.3.7	Kalibrierergebnis beurteilen	71
3.4	Korrekturmaßnahmen	72
3.4.1	Messkette reinigen	72
3.4.2	Messkette regenerieren	72
3.4.3	Justieren	77
3.5	Messen	80
3.5.1	Allgemeines zum Ablauf	80
3.5.2	Messen in Wasser und wässrigen Lösungen	81
3.5.3	Messen von Emulsionen, Suspensionen und Feststoffen	85
3.6	Messung beenden	89
3.6.1	Messkette abziehen	89
3.6.2	Messkette lagern	89
4	Anwendungsbeispiele	91
4.1	Messen in Feld und Betrieb	91
4.1.1	Abwasser	92
4.1.2	Fleisch (Schweinefleisch)	93
4.1.3	Grundwasser	94
4.1.4	Käse (Hartkäse)	95

4.1.5	Käse (Schnittkäse)	96
4.1.6	Käse (Weichkäse)	97
4.1.7	Regenwasser	97
4.1.8	Schwimmbeckenwasser	100
4.1.9	Trinkwasser	101
4.2	Messen im Labor	102
4.2.1	Bier	102
4.2.2	Boden I	103
4.2.3	Boden II	104
4.2.4	Moorboden	105
4.2.5	Kasein und Kaseinate	106
4.2.6	Fleisch und Fleischerzeugnissen	108
4.2.7	Fruchtsaft	109
4.2.8	Kaffee-Extrakt	110
4.2.9	Kühlschmierstoffe (wassergemischt)	111
4.2.10	Latex	112
4.2.11	Margarine und Halbfettmargarine	113
4.2.12	Mayonnaise und emulgierte Soßen	114
4.2.13	Meerwasser	115
4.2.14	Papier, Pappe und Zellstoff	116
4.2.15	Phenolharze	117
4.2.16	Phenolharz (fest)	118
4.2.17	Pigmente und Füllstoffe	119
4.2.18	Röstkaffee	120
4.2.19	Schlamm	121
4.2.20	Stärke und Stärkerzeugnisse	122
4.2.21	Tenside (wasserlöslich)	123
4.2.22	Tenside (schwer wasserlöslich)	124
4.2.23	Textilien	125
4.3	Kontinuierliches Überwachen und Regeln	127
4.3.1	Abwasser	127
4.3.2	Getränke	128
4.3.3	Milch	128
4.3.4	Reinstwasser	129
4.3.5	Schwimmbeckenwasser	130
4.3.6	Trinkwasser	131

Teil 2: Qualitätssicherung 133

5	Grundlagen	135
5.1	Messlösung	135
5.1.1	Hydroniumionenkonzentration	135
5.1.2	Aktivität	138
5.1.3	Pufferwirkung	138

5.1.4	pH-Bereich	139
5.1.5	Konzentrierte Basen, Salzlösungen und Säuren	140
5.1.6	Konzentrierte Lösungen unpolarer Stoffe	140
5.1.7	Suspensionen	140
5.1.8	Nichtwässrige Flüssigkeiten	141
5.2	Vorgänge an und in der Glasmembran	141
5.2.1	Potentialbildung	142
5.2.2	Auslaugschicht	145
5.2.3	Beständigkeit	146
5.2.4	Elektrische Spannung über der Membran	147
5.3	Vorgänge an der Überführung	148
5.3.1	Elektrolytausfluss	148
5.3.2	Überführungsspannung	150
5.3.3	Gedächtniseffekt	153
5.3.4	Ausbreitungswiderstand	153
5.3.5	Phasengrenzspannung	154
5.3.6	Vorgänge an den Referenzelementen	154
5.4	Messkettenspannung	155
5.4.1	Kennlinie	156
5.4.2	Steilheit	157
5.4.3	Kettennullpunkt und Offsetspannung	159
5.4.4	Einstellverhalten	161
5.4.5	Anströmung	164
5.4.6	Druck	166
5.4.7	Schmutz	166
5.5	Messgerät	168
5.5.1	Hochohmigkeit	168
5.5.2	Widerstand	169
5.5.3	Geschirmte Kabel	170
5.5.4	Kabelkapazität	170
5.5.5	Erden und Erdschleifen	170
6	Prüfmittelüberwachung	173
6.1	Prüfmittelstammkarte	173
6.1.1	Stamm- und Kalibrierdaten	174
6.1.2	Kalibrierergebnisse	174
6.1.3	Bewegungsdaten	176
6.1.4	Servicedaten	176
6.2	Prüfmittelfähigkeit, Eignung und Validierung	177
6.3	Unsicherheit	178
6.3.1	Standardunsicherheit	180
6.3.2	Kombinierte Unsicherheit (auch kombinierte Standardunsicherheit)	180
6.3.3	Erweiterte Unsicherheit	180
6.3.4	Ermitteln der Unsicherheit	181

- 6.3.5 Unsicherheitsbudget 182
- 6.3.6 Unsicherheitskomponenten quantifizieren 185
- 6.3.7 Unsicherheit der Kalibrierdaten 188
- 6.3.8 Berechnen der kombinierten Unsicherheit 191
- 6.3.9 Festlegen des Erweiterungsfaktors und Berechnung der erweiterten Unsicherheit 193
- 6.3.10 Berücksichtigung der Unsicherheit in der Arbeitsanweisung 193
- 6.4 Prüfbericht 195

Teil 3: Anhänge 197

- 7 Tabellen und Übersichten 199**
 - 7.1 pH-Werte 199
 - 7.2 Qualität verschiedener Fleischsorten in Abhängigkeit vom pH-Wert 207
 - 7.3 pH-Werte der Standardpufferlösungen 208
 - 7.4 Reproduzierbarkeit der Messergebnisse in Abhängigkeit von der Temperatur 208
 - 7.5 Nernststeilheit in Abhängigkeit von der Temperatur 209
 - 7.6 pH und Leitfähigkeit verdünnter Salzsäure 210
 - 7.7 pH und Leitfähigkeit verdünnter Natriumhydroxidlösungen 210
 - 7.8 Membrangläser 211
 - 7.9 Ausflussgeschwindigkeit verschiedener Diaphragmen 211
 - 7.10 Phasengrenzspannungen 212
 - 7.11 Ionenbeweglichkeiten 212
 - 7.12 Standardspannungen von Silber/Silberchlorid-Referenzelementen 213
 - 7.13 Anbieter pH-Messeinrichtungen 214
 - 7.14 Normen zur pH-Messtechnik 221
 - 7.14.1 DIN Normen 221
 - 7.14.2 DIN EN Normen 222
 - 7.14.3 DIN ISO Normen 223
 - 7.14.4 DIN EN ISO Normen 223
 - 7.14.5 ISO Normen 224
 - 7.14.6 Amtliche Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG 224
 - 7.15 OENORMEN (Österreich) 225
 - 7.16 BS Normen (Großbritannien) 225
 - 7.17 NF Normen (Frankreich) 226
 - 7.18 GOST Normen (Russland) 226

x | *Inhaltsverzeichnis*

Literaturverzeichnis 227

Stichwortverzeichnis 233

Vorwort

13 Jahre sind seit der Veröffentlichung des Buches „pH messen“ vergangen. Das Buch beruhte im Wesentlichen auf bereits veröffentlichten Informationen aus der pH-Fachliteratur und der Normung. Bereits bei den Recherchen zum Buch „pH messen“ musste ich feststellen, dass in Gebrauchsanweisungen und bei den Schulungen nicht alles korrekt wiedergegeben wurde. Nicht selten standen „Traditionen“ den korrekten Aussagen im Wege.

2001 begann ich meine freiberufliche Tätigkeit als Referent, Autor und Berater. Seit dem kann ich den Teilnehmern meiner Seminare fachlich einwandfreie Aussagen machen, die manchmal auch im krassen Gegensatz zur gängigen Meinung stehen können.

Die pH-Messtechnik blieb daher auch während meiner freiberuflichen Tätigkeit ein wichtiges Thema, so erprobte ich Messketten in Schwimmbeckenwasser und prüfte das Verhalten verschiedener Messketten in den verschiedensten Trinkwässern. Von Rothes in Schottland bis Graz in Österreich war kein Trinkwasser vor mir sicher. Ich beschäftigte mich allerdings nicht nur mit praktischen Erprobungen und mit der Normung zum pH (DIN, CEN), sondern im zunehmenden Umfang auch mit der Qualitätssicherung und Prüfmittelüberwachung. Meine Vorträge machten intensive Recherchen erforderlich. Sehr hilfreich waren mir meine hervorragenden Referenten, von denen ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Kaus, einen international anerkannten Experten auf dem Gebiet der Messunsicherheit, Herrn Barankewitz (Sartorius AG), Herrn Dr. Scheutwinkel, einen weltweit aktiven Auditor und Herrn Christelsohn für ihre Informationen danken möchte. Weiterhin verhalf mir meine Mitgliedschaft beim EURACHEM-D zu vielen Anregungen, die ich u. a. für das neue Buch pH-Messung verwenden konnte.

Akkreditierte Laboratorien, aber auch zertifizierte Unternehmen sind im Rahmen ihrer Prüfmittelüberwachung auf zuverlässige Informationen und korrekte Maßnahmen zur Qualitätssicherung angewiesen, die Sie in den herkömmlichen Unterlagen zur

pH-Messung häufig leider nicht finden. Ein neues Buch, das u. a. die Bedürfnisse der Qualitätssicherung berücksichtigt, war somit fällig. So schrieb ich nun das Buch „pH-Messung für Praktiker“. Ich habe die auch heute noch gültigen Aussagen aus meinem Buch „pH messen“ übernommen, allerdings u. a. die Tipps zu den Anwendungen meinen neuen Kenntnissen angepasst. Das Thema „Qualitätssicherung“ ist vollständig neu bearbeitet und auch beim Thema „Grundlagen“ gibt es Neues. Das Buch „pH-Messung für Praktiker“ ist kein überarbeitetes Buch „pH messen“, sondern steht in vielen Punkten in Widerspruch zu dem vorangegangenen Werk.

Gerade die Auswirkungen der Qualitätssicherungsmaßnahmen werden nicht jedem gefallen. Dennoch ist es sinnvoll die Empfehlungen der Normen zur Prüfmittelüberwachung, Zertifizierung und Akkreditierung sowie die Leitfäden des Deutschen Kalibrierdienstes oder der Akkreditierungsstellen auch für die pH-Messung zu verwenden. Diese Texte sind die Grundlage der aktuellen Qualitätssicherungsmaßnahmen. Dieses Vorgehen bedeutet jedoch häufig das die überlieferten Angaben einer Gebrauchsanweisung oder mancher pH-Norm nicht mehr zutreffend sind. Viele dieser überlieferten Aussagen habe ich als Mitarbeiter eines führenden Herstellers über Jahrzehnte mit verbreitet und ich denke, es ist nun auch meine Pflicht, meinen Anteil zur Korrektur überholter Aussagen beizutragen.

Zum Schluss noch eine Danksagung und eine Anmerkung. Ich bedanke mich bei meiner Frau Liane für die zahlreichen Stunden, in denen sie die vom Korrekturprogramm übersehenen Fehler ausmerzte. Anmerken möchte ich, dass der an vielen Stellen verwendete, passive Schreibstil auf Änderungen des Verlages zurückzuführen ist.

Mering, im September 2008

Ralf Degner

Teil 1

pH-Messung

1

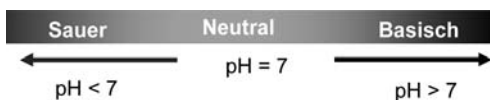
Einführung

1.1

pH

Das Kürzel p_H ist vom lateinischen *pondus hydrogenii* (Gewicht des Wasserstoffs) oder auch vom lateinischen *potentia hydrogenii* (Wirksamkeit des Wasserstoffs) hergeleitet. Heute hat sich die drucktechnisch einfachere Schreibweise pH durchgesetzt.

Die ersten praktischen Erfahrungen mit dem pH machten wir mit Hilfe unseres Geschmackssinns. Wir stellten fest, dass es Lebensmittel und Getränke mit unterschiedlich saurem Geschmack gibt. Diese Feststellung trifft besonders auf Getränke und Früchte zu. Saure Getränke mit einem pH-Wert bis unter $pH = 3$ gelten als wohlschmeckend und erfrischend. Getränke mit pH-Werten am Neutralpunkt $pH = 7$ empfinden wir als fad und solche mit einem pH-Wert im basischen Bereich bei $pH > 7$ als ungenießbar.



pH-Bereich

Der pH-Wert sagt somit aus, ob eine Lösung neutral, sauer oder basisch reagiert. Wie stark sauer oder basisch eine Lösung ist, ist an einer pH-Skala ablesbar. Bei $pH = 7$ reagiert eine Lösung neutral. Lösungen mit Werten unter $pH = 7$ reagieren sauer, und bei Werten über $pH = 7$ basisch. Beruht die basische Wirkung auf Alkaliionen, wie Natriumionen (z. B. Natronlauge) oder Kaliumionen (Kalilauge), so ist die Lösung alkalisch.

Für die saure Wirkung sind Oxoniumionen H_3O^+ verantwortlich und für die basische Wirkung sind es Hydroxidionen. In der Praxis verwendet man den Begriff Wasserstoffionen anstelle des korrekten Begriffes Oxoniumionen. Es ist zwar seit 1924 bekannt, dass es keine

Wasserstoffionen in wässrigen Lösungen gibt. Der Begriff Wasserstoffionen ist jedoch derart verbreitet, dass der Begriff „Wasserstoffionen“ praktisch ein Synonym für die „Oxoniumionen“ ist.

Die DIN 1319 Teil 1 unterscheidet zwischen der Messgröße und dem Zahlenwert.

Die Messgröße ist die physikalische Größe, die durch die Messung erfasst wird, z. B. die Temperatur, der pH oder der Druck.

Der Messwert ist der spezielle zu bildende Wert der Messgröße, er wird als Produkt aus Zahlenwert und Einheit angegeben, z. B. $\vartheta = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7,6$ oder $p = 1050\text{ hPa}$. Der pH-Wert hat hierbei die Einheit 1, die bei der Angabe des pH-Wertes entfällt.

Ursprünglich war die saure oder basische Wirkung einer Lösung der Wasserstoffionenkonzentration zugeordnet. Dies bedeutet in der Regel den Umgang mit sehr kleinen Zahlen, z. B. $c(\text{H}^+) = 0,000\,000\,001\text{ mol/l}$ bzw. $c(\text{H}^+) = 10^{-9}\text{ mol/l}$.

Sørensen vereinfachte diese Angabe, indem er den pH-Wert wie folgt definierte: „Der pH-Wert ist der negative, dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration“.

$$\text{pH} = -\lg(\text{H}^+)$$

Heute ist bekannt, dass nicht die Konzentration, sondern die Aktivität der Wasserstoffionen den pH einer Lösung bestimmt. Das bedeutet, dass Lösungen mit gleichen Konzentrationen an Wasserstoffionen unterschiedlich sauer oder basisch reagieren können.

Weiterhin ist pH nicht mehr auf das Volumen (Molarität), sondern auf die Masse (Molalität) der Lösung bezogen.

Tabelle 1.1 Zusammenhang Wasserstoffionenkonzentration und pH-Wert nach Sørensen.

Wasserstoffionenkonzentration in mol/l		pH-Wert
10	10^1	-1
0,1	10^{-1}	1
0,001	10^{-3}	3
0,000 01	10^{-5}	5
0,000 000 1	10^{-7}	7
0,000 000 001	10^{-9}	9
0,000 000 000 01	10^{-11}	11
0,000 000 000 000 1	10^{-13}	13
0,000 000 000 000 001	10^{-15}	15

Die Definition lautet heute somit gemäß der Norm DIN 19260: „Der pH ist der negative dekadische Logarithmus der molalen Wasserstoffionenaktivität geteilt durch die Einheit der Molalität“.

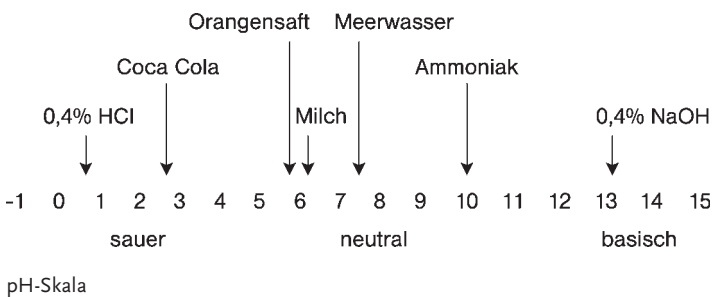
$$\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}_3\text{O}^+} / m_0)$$

Dementsprechend ist der pH gemäß der Norm DIN 19261 „ein Maß für die saure oder basische Wirkung einer wässrigen Lösung“ und der pH-Wert eine dimensionslose Zahl, die den pH charakterisiert. Er ist der mit (-1) multiplizierte, dekadische Logarithmus der molalen Wasserstoffionenaktivität.

Literatur: 1, 41, 42

1.2

pH in unserer Umgebung



Folgende Beispiele zeigen die große Bedeutung des pH auf unser Leben.

1.2.1

Mensch

Die meisten Lebensvorgänge in unserem Organismus funktionieren in neutralem oder leicht basischem Milieu. Ausnahmen sind der Säureschutzmantel der Haut und die Salzsäure im Magen. Die Flüssigkeiten in Darm und Bauchspeicheldrüse sind mit Werten um $\text{pH} = 8,0$ schwach alkalisch. Die Werte der Leber- und Gallensekrete und des Speichels liegen zwischen $\text{pH} = 7,0$ und $\text{pH} = 7,1$. Das Bindegewebe hat Werte zwischen $\text{pH} = 7,1$ und $\text{pH} = 7,3$. Die Werte des Harns ändern sich mehrmals am Tage zwischen sauer ($\text{pH} = 4,8$) und basisch ($\text{pH} \leq 8,0$) und der Magensaft ist mit $\text{pH} = 1,2$ bis $\text{pH} = 3,0$ eindeutig sauer.

Die wichtigste Körperflüssigkeit, das Blut, hat einen relativ konstanten pH-Wert von $\text{pH} = 7,4$, der nur im Extremfall zwischen $\text{pH} = 7,3$ und $\text{pH} = 7,8$ schwankt. Bereits ein Absinken auf den Neutralwert $\text{pH} = 7,0$ oder ein Anstieg auf mehr als $\text{pH} = 7,8$ würde tödlich sein. Bedrohliche pH-Verschiebungen kommen im Blut allerdings selten vor.

Auch der gesunde Körper wird ständig mit Säuren konfrontiert. Er bildet Säuren bei der Zellatmung und beim Stoffwechsel. Für die Neutralisation und Ausscheidung säurereicher Speisen benötigt er daher basische Substanzen.

Neben psychischen Ursachen wie Stress, Angst und Depression verschieben auch Bewegungsmangel und Krankheiten der Verdauungsorgane auf Dauer die Säure-Basen-Balance.

Die Haut hat einen natürlichen Säureschutzmantel, der sie vor Krankheitserregern und anderen Umwelteinflüssen schützt. Ihr pH-Bereich liegt zwischen $\text{pH} = 4,2$ und $\text{pH} = 6,7$. Körperpflegemittel wie Seifen, Shampoos oder Cremes sollen diesen natürlichen Schutzmantel nicht schädigen, d. h. sie müssen pH-hautneutral sein.

Literatur: 2

1.2.2

Fleisch

Der pH-Wert in den Muskeln lebender Tiere liegt nahe dem Neutralpunkt. Nach dem Tod entsteht durch Abbau von Glykogen Milchsäure und der pH sinkt innerhalb von Stunden bis unter $\text{pH} = 6$. Für die fleischverarbeitende Industrie ist der Verlauf der pH-Änderung in den ersten Stunden nach der Schlachtung eines Tieres ein wertvolles Qualitätsmerkmal.

Bei einem Schweinemuskel sinkt der Wert innerhalb von 24 Stunden normalerweise auf etwa $\text{pH} = 5,5$. Beträgt der Wert bereits nach der ersten Stunde unter $\text{pH} = 5,8$, so handelt es sich um PSE-Fleisch (pale = blass, soft = weich, exucativ = wässrig). Dieses Fleisch hat ein vermindertes Wasserbindungsvermögen und ist besonders als Zusatz für die Rohwurstherstellung geeignet. Schweinefleisch, dessen pH auch noch nach 24 Stunden über $\text{pH} = 6$ liegt, ist DFD-Fleisch (dark = dunkel, firm = fest, dry = trocken). Dieses Fleisch hat ein besonders hohes Wasserbindungsvermögen. DFD-Fleisch ist auch nach dem Braten noch sehr saftig. Es ist besonders günstig für Kassler, Kochschinken, Kotelett und Schnitzel.

Dem DFD-Fleisch beim Schwein entspricht das dark cutting Fleisch beim Rind (dunkler Ausschnitt, leimige Oberfläche). Rindfleisch erreicht den End-pH jedoch erst nach 40 Stunden.

Der pH von schnell gereifter Wurst beträgt $\text{pH} = 4,8$ bis $\text{pH} = 5,2$. Bei Dauerwurst kann der Wert aufgrund der niedrigeren Wasseraktivität zwischen $\text{pH} = 5,3$ und $\text{pH} = 5,8$ liegen. Beim Altern der Wurst kann der pH sinken, sie wird sauer.

Bei verdorbenem Fisch nimmt der pH aufgrund der Bildung von Ammoniak und Aminen zu, er steigt auf Werte von $\text{pH} = 7,5$ bis zu $\text{pH} = 8,0$.

Literatur: 2, 3, 4, 11

1.2.3

Backwaren

Ein Teig geht nur bei niedrigem pH richtig auf. Brot hat bei hohen Werten ein zu geringes Volumen und ist unangenehm fest.

Bereits die Teigzutaten entscheiden, ob beim Backen die optimalen Bedingungen für die biologischen und chemischen Prozesse vorliegen. Bessere Mehlsorten zeichnen sich durch ihren niedrigen pH aus. Bei frischen Eiern liegen die Werte zwischen $\text{pH} = 7,6$ und $\text{pH} = 8,0$. Bereits nach einer Woche steigt er bis $\text{pH} = 9,0$ und erreicht nach einem Monat Werte bis $\text{pH} = 9,7$. Säurehaltige Backmittel helfen, die richtigen pH-Bedingungen für den Backprozess einzustellen.

Literatur: 10

1.2.4

Isoelektrischer Punkt

Bei Naturprodukten mit größeren Gehalten an Eiweißstoffen (z. B. Fleisch und Milch) bestimmt der pH deren chemisches Verhalten. Besonders für die industrielle Nutzung dieser Produkte ist die Kenntnis des pH-Verhaltens von Bedeutung.

Eiweißstoffe sind bei niedrigem pH-Wert positiv und bei einem hohen pH negativ geladen. Jeder Eiweißstoff hat einen individuellen pH, bei dem die elektrische Ladung Null ist, dieser pH-Wert ist der isoelektrische Punkt. In der Milch klumpt z. B. bei $\text{pH} = 4,7$ der Eiweißstoff Kasein aus. Bei der Fertigung von Milchprodukten endet daher der mikrobiologische Prozess in der Nähe dieses isoelektrischen Punktes.

In der Brautechnik dienen die elektrischen Eigenschaften der Eiweißstoffe auch zum Klären des Bieres. Beim Brauprozess denaturiert ein Teil der Eiweißstoffe durch das Kochen der Würze. Diese Eiweißstoffe können zu unerwünschten Trübungen führen. In der Nähe des isoelektrischen Punktes, in diesem Fall bei $\text{pH} = 5$,

fallen nach Zugabe eines Flockungsmittels die Trübungen am effektivsten aus.

Ein weiteres Beispiel ist das Gerben von Häuten. Zwei für den Gerbprozess wichtige Substanzen sind das Kollagen und der Gerbstoff. Der isoelektrische Punkt des Kollagens liegt bei $\text{pH} = 5$ und der des Gerbstoffes bei $\text{pH} = 2,5$. Das Gerben erfolgt in einem Bereich zwischen $\text{pH} = 3,5$ und $\text{pH} = 5,0$. In diesem Bereich reagiert das positiv geladene Kollagen mit dem negativ geladenen Gerbstoff und führt zur Lederbildung der Haut.

Literatur: 2, 5

1.2.5

Milch und Milchprodukte

Die Frischmilch hat einen pH-Wert zwischen $\text{pH} = 6,6$ und $\text{pH} = 6,8$. Die in der Milch enthaltenen Bakterienstämme ernähren sich von der Laktose (Milchzucker). Bei dieser Fermentation (Gärung) entsteht Milchsäure, die Milch wird sauer. Am isoelektrischen Punkt ($\text{pH} = 4,7$ bei 20°C) enthält die Milch etwa 0,5 bis 1 % Säure und das in der Milch enthaltene Kasein fällt aus. Kasein ist nur eines der Milchproteine, den wesentlichen Anteil macht das Molkeprotein aus.

Zur Gewinnung der Milchprodukte, wie Butter, Buttermilch, Joghurt oder Käse erhält die Milch Zusätze spezieller Hefekulturen. Bei der anschließenden Fermentation sinkt der pH. Sobald der optimale pH erreicht ist, wird die Fermentation durch Senken der Temperatur abgebrochen.

Butter

Der Rahm für die Butterherstellung entsteht durch Fermentation der Milch mit Hilfe von Milchsäurebakterien (Diacetyl-Bakterien für Sauerrahm).

Die Fermentation beginnt bei einer Temperatur von 18°C bis 19°C . Bei $\text{pH} = 5,3$ beendet das Senken der Temperatur auf 12°C bis 13°C den Fermentationsvorgang. Bei der Sauerrahmherstellung liegt das Fermentationsende bei $\text{pH} = 4,1$ mit anschließender Temperatursenkung auf 4°C .

Bei einem Wert von $\text{pH} = 4,6$ trennt sich der Sauerrahm von der Buttermilch. Durch eine starke mechanische Belastung des Rahms (Butterung) zerreißen die Membranen der Fetttröpfchen, so dass eine kontinuierliche Fettphase entsteht. Das anschließende Kneten der Butter reduziert den Luftgehalt auf unter 1 % und den Wassergehalt von etwa 30 % auf 15 bis 19 %.

Joghurt

Zum Herstellen von Joghurt dient Milch, deren Fettgehalt auf einen definierten Wert eingestellt wurde.

Das Ende der Fermentation ist bei einem Wert im Bereich von $\text{pH} = 4,0$ bis $\text{pH} = 4,4$ erreicht. Der Säuregehalt beträgt nun etwa 0,7 % bis 1,1 %. Rühren und Abkühlen der Joghurtmasse beendet den Fermentationsvorgang.

Käse

Zum Herstellen von Käse dient Milch, deren Fettgehalt auf einen definierten Wert eingestellt wurde. Zur Fermentation gibt es für die verschiedenen Käsearten spezielle Bakterienkulturen. Die Koagulation erfolgt bei Sauermilchkäse im Bereich von $\text{pH} = 4,6$ bis $\text{pH} = 4,9$ oder bei Süßmilchkäse im Bereich von $\text{pH} = 6,3$ bis $\text{pH} = 6,6$.

Beim Käse entscheidet das Verhalten des pH während der ersten Stunden und Tage über Festigkeit, Farbe und Geschmack. Das pH-Verhalten ist für jede Käsesorte charakteristisch. Ein reifer Emmentalerkäse von guter Qualität unterscheidet sich von einem Käse mit unerwünschter Nachgärung durch einen niedrigeren pH-Wert. Die pH-Unterschiede sind zwar gering, aber signifikant (gute Qualität $\text{pH} < 5,69$, schlechte Qualität $\text{pH} > 5,73$).

Die Reifezeit des Käses ist sehr unterschiedlich und reicht von einigen Tagen bei Weichkäse bis mehreren Monaten bei Hartkäse. Während der Reifung erfolgt ein mehr oder weniger starker Abbau der Laktose zu Milchsäure. Propionsäurebakterien verarbeiten die Milchsäure weiter zu Propionsäure, Essigsäure und Kohlendioxid (Löcher im Emmentaler).

Reinigung der Behälter und Leitungen

Hygiene ist eine wesentliche Voraussetzung für die Qualität der Milchprodukte. Nach jeder Nutzung ist eine gründliche Reinigung der Tanks, Behälter und Leitungen notwendig. Als Reinigungsmittel dient zunächst 70 °C heiße Natronlauge (1 %). Anschließend erfolgt die Neutralisation mit Salpetersäure (1 %). Eine pH-Messung zeigt den Erfolg der Neutralisation.

Literatur: 5, 7, 8, 9, 10, 17

1.2.6**Getränke**

Limonade, Bier, Wein oder Spirituosen – der pH ist für alle Hersteller von Getränken in den verschiedenen Stadien des Herstellungsprozesses von Bedeutung. Die kontinuierliche Überwachung des pH sichert die Qualität und Kontinuität der Produkte.

Bei alkoholischen Getränken wie Bier beginnt die pH-Überwachung bereits bei der Aufbereitung der Hefe. Ist Bierhefe mit zu vielen Fremdkeimen infiziert, so erfolgt eine Säurewäsche zur Reinigung der Bierhefe (Senken des pH auf 2) von den störenden Begleithefen. Der Vorgang dauert maximal 6 Stunden und ist nach dem Anheben des pH auf den ursprünglichen Wert beendet.

Bei der Gärung hängt die Wirkung der Enzyme vom pH ab. Der optimale pH für β -Amylase liegt in der Maische in einem Bereich von pH = 5,4 bis pH = 5,6 und für α -Grenzextrinase zwischen pH = 5,6 und pH = 5,8.

Schließlich hängt die Haltbarkeit und der Geschmack der Getränke vom pH ab. So liegt der pH von Bier beim Abfüllen im Bereich zwischen pH = 3,9 und pH = 4,1, beim Wein zwischen pH = 2,9 und pH = 3,3. Ein schwach saures bzw. nahezu neutrales Getränk empfinden wir als fad. Bei einer ausreichenden Säuremenge schmeckt es frisch und wohlschmeckend. Die Haltbarkeit der Getränke ist bereits bei Werten über pH = 3,4 beeinträchtigt, da es im Getränk zu einer erheblichen Vermehrung schädlicher Milchsäurebakterien kommen kann.

Literatur: 12

1.2.7

Trinkwasser



Innenraum des Trinkwasser-Hochbehälters in Peiting

Die pH-Messung des Trinkwassers dient der Hygiene und dem Schutz der Leitungsnetze. Die wesentliche Aussage des pH-Wertes betrifft das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht. Der im Wasser gelöste Kalk steht mit dem gelösten Kohlendioxid in einem chemischen Gleichgewicht. Die Mengen an Kalk und Kohlendioxid hängen be-

reits vom verwendeten Rohwasser ab. Enthält das Wasser zu wenig Kohlendioxid, so scheidet es Kalk ab und belegt die Wasserleitung. Bleibt dieser Zustand über einen längeren Zeitraum bestehen, so wächst die Leitung zu. Kritischer ist ein Überschuss an Kohlensäure. Er löst die Kalkschicht auf. Ohne die schützende Kalkschicht ist das Leitungsmaterial der Korrosion preisgegeben. Durch Lösen von Schwermetallen oder Eindringen von Fremdwasser kamen in der Vergangenheit wiederholt Menschen zu Schaden, im Extremfall zu Tode.

Optimal ist der pH, sofern er dem Calcitsättigungs-pH-Wert entspricht. Es handelt sich um einen Wert, der aus der Zusammensetzung des Wassers berechnet wird. Entspricht der pH des Wassers diesem Wert, so kommt es weder zu Kalkabscheidungen noch zum Lösen der Kalkschuttschicht.

In der Trinkwasserverordnung ist angegeben: „Das Wasser sollte nicht korrosiv wirken“. Die berechnete Calcitlösekapazität am Ausgang des Wasserwerks darf 5 mg/l CaCO_3 nicht überschreiten; diese Forderung gilt als erfüllt, wenn der pH-Wert am Wasserwerksausgang $\geq 7,7$ ist. Bei der Mischung von Wasser aus zwei oder mehr Wasserwerken darf die Calcitlösekapazität im Verteilungsnetz den Wert von 10 mg/l nicht überschreiten. Für in Flaschen oder Behältnisse abgefülltes Wasser kann der Mindestwert auf 4,5 pH-Einheiten herabgesetzt werden. Von Natur aus kohlensäurehaltiges Wasser oder Wasser, das mit Kohlensäure versetzt wurde, kann einen niedrigeren pH-Wert haben.

Literatur: 12, 13

1.2.8

Oberflächenwasser



Schilfgürtel am Widdersberger Weiher