

Grenzen der pH-Messung in nichtwässrigen Lösungsmitteln



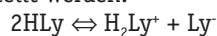
1 Eine typische pH-Elektrode.

Laut DIN-Norm ist der pH-Wert nur für wässrige Medien definiert. Lesen Sie, wie man mit Hilfe von Systemen auch pH-Messungen in nichtwässrigen Systemen durchführen kann.

IRIS SOUND* UND HELMUT BECKER*

Die Anforderungen vor allem der Pharmaindustrie an die Durchführbarkeit und Genauigkeit von pH-Messungen und Titrationsen in nichtwässrigen Medien nehmen stetig zu. Vor allem im Rahmen der Prozess- und Qualitätskontrolle spielen diese Verfahren eine wesentliche Rolle. Die Untersuchungen sind notwendig, da sich viele Substanzen nicht in Wasser lösen. Daher ist es wichtig, zu prüfen, inwieweit bei solchen Analysen von einer pH-Messung gesprochen werden kann und wie sich die Elektroden in einem solchen Medium verhalten. Hierbei bildet die optimale und möglichst kurze Einstellzeit die Basis für die Durchführung reproduzierbarer und genauer Untersuchungen.

Der pH-Wert ist laut DIN 19260 nur in wässrigen Medien definiert. Bei der Betrachtung von wasserähnlichen Lösungsmitteln kann folgende Gleichung aufgestellt werden:



H_2Ly^+ ist das protonierte Lösungsmittelmolekül und wird Lyonium-Ion genannt. Ly^- ist das deprotonierte Lösungsmittelmolekül und heißt Lyat-Ion. Damit haben wasserähnliche Lösungsmittel (HLy) eine Eigendissoziation, welche die Einführung einer pH-Skala für dieses Lösungsmittel ermöglicht. Tabelle 1 gibt Aufschluss über einige Werte für gängige Lösungsmittel.

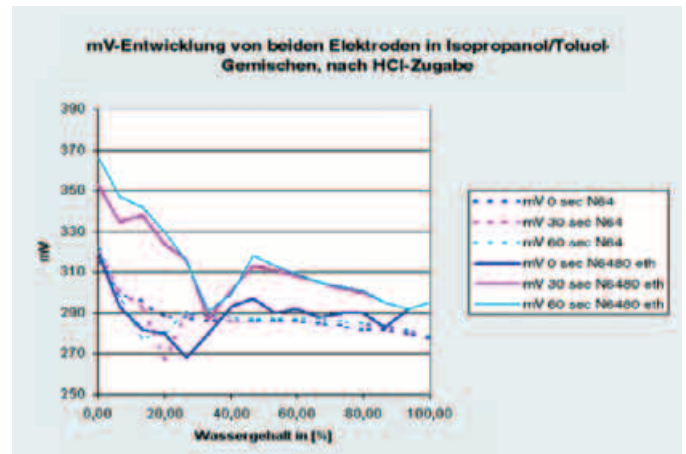
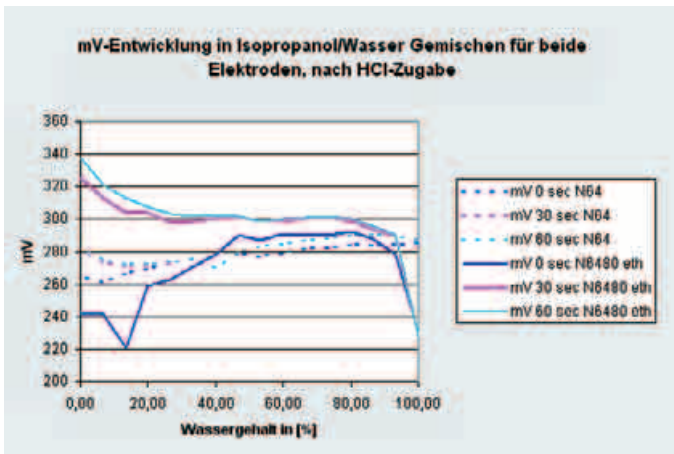
Eigene pH-Skala erstellen

Die Länge der pH-Skala ergibt sich aus dem pKLy-Wert. Im Wasser ist sie 14 und für Ammoniak ist die Skala 22 Einheiten lang. Der Neutralpunkt der Skala befindet sich bei der Hälfte des pKLy-Wertes und beschreibt den Punkt an dem Lyonium- und Lyat-Ionenaktivität gleich sind. Für Wasser ist das zum Beispiel 7. Da sich die Bestimmung der pH-Werte auf eine konventionelle wässrige pH-Skala bezieht und in den nichtwässrigen Lösungsmitteln die Aktivität der Wasserstoffionen nicht bekannt ist, muss somit für jedes Lösungsmittel eine eigene pH-Skala erstellt werden. Durch das Fehlen von Bezugspufferlösungen auf Basis der jeweiligen Lösungsmittel kann keine Umrechnung der eigentlichen Messgröße Millivolt (mV), wie sie von pH-Elektroden geliefert wird, in einen pH-Wert erfolgen. Würde man mit den üblichen wässrigen Pufferlösungen kalibrieren und anschließend eine pH-Messung in einem nichtwässrigen Medium durchführen, entspräche dies dem sprichwörtlichen Vergleich von Äpfeln mit Birnen. Aus diesem Grund kann immer nur eine direkte mV-Messung in nichtwässrigen Medien erfolgen. Die Elektroden bzw. ihre Membran sollten vor der Messung konditioniert (formiert) werden. Dabei wird der Widerstand der Glasmembran in den entsprechenden Lösungsmitteln herabgesetzt und so eine bessere und schnellere Einstellzeit der Elektrode gewährleistet [1]. Nicht nur, dass sich die Aktivitäten der Wasserstoffionen nicht vergleichen lassen, in nichtwässrigen Systemen wird die Messung auch durch die meist deutlich geringere Leitfähigkeit der Lösungen im Vergleich zu Wasser erschwert. Schon bei pH-Messungen

*I. Sound und H. Becker, Schott Instruments GmbH, 55122 Mainz

Tabelle 1: Einige gängige Lösungsmittel mit den resultierenden Ionen und dem pKLy-Wert [1]

Lösungsmittel	Lyonium-Ion	Lyat-Ion	pKLy
Schwefelsäure	H_3SO_4^+	HSO_4^-	3,6
Wasser	H_3O^+	OH^-	14,0
Methanol	CH_3OH_2^+	CH_3O^-	16,7
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	19,1
Ammoniak	NH_4^+	NH_2^-	22,0



2 Entwicklung der mV-Werte für Isopropanol/Wasser- und Isopropanol/Toluol-Gemische für die beiden Einstabmessketten N 64 und N 6480 eth.

in destilliertem oder entmineralisiertem Wasser zeigt sich der Einfluss der Leitfähigkeitsverringerung in sehr unruhigen und instabilen Messwerten. Aus diesem Grund wird für die Messung in nichtwässrigen Lösungsmitteln der Einsatz von Elektroden mit einem dem Messmedium möglichst ähnlichen Innenelektrolyten empfohlen. Um zu entscheiden, ob ein dem Lösungsmittel ähnlicher Elektrolyt die Messung erleichtert oder ob auch die gängige dreimolare KCl-Lösung verwendet werden kann, wurden die Einstellzeiten zweier Elektroden (N64, N6480 eth) in Isopropanol- und Isopropanol/Toluol-Mischungen untersucht. Der Unterschied in beiden Elektroden besteht lediglich im Innenelektrolyt. Der Rest, wie Membranglas-Diaphragma und das Referenzsystem sind gleich. Die Bauform beider Elektroden ist in Abbildung 1 dargestellt. Bei der N6480 eth besteht der Innenelektrolyt aus einer mit Lithiumchlorid gesättigten Ethanol-Lösung, während es bei der N64 eine dreimolare KCl-Lösung ist.

Die Messungen wurden mit unterschiedlichem Wasseranteil in den Proben durchgeführt. Für jede Messung wurden drei Milliliter 0,01 molare HCl zugefügt. Die Verhältnisse der Isopropanol/Toluol-Mischungen in der Messung waren stets 50:50. Vor jeder Messung wurden die Elektroden erst 30 Sekunden in Wasser, danach 30 Sekunden in Puffer mit einem pH-Wert von 7,00 und anschließend 30 Sekunden in Isopropanol (100 Prozent) oder Isopropanol/Toluol-Mischungen (50:50) formiert.

Abbildung 2 zeigt das Einstellverhalten der Einstabmessketten N64 und N6480 eth in Abhängigkeit des Wassergehaltes bei drei verschiedenen Zeiten (0 sowie 30 und 60 Sekunden).

Fazit

Im vorliegenden Fall dürfen keine pH-Messungen im nichtwässrigen Medium mit einem Wassergehalt kleiner 30% durchgeführt werden. Hier dürfen nur mV-Messungen erfolgen. Erst ab einem größeren Wasseranteil kann von einer klassischen pH-Messung gesprochen werden. Nur bei einer Vorbehandlung der Elektrode im organischen Lösungsmittel ist mit einer Einstellzeit von minimal 30 Sekunden zu rechnen. Außerdem kann bei der Messung auch ein Innenelektrolyt aus dreimolarer KCl verwendet werden. LP

Weitere Informationen:
www.laborpraxis.de



InfoClick

223598

- Die pH-Elektroden von Schott Instruments mit Download einer 46-seitigen Broschüre
- Der direkte Kontakt zu den Autoren



Tel. +49 (0) 61 31 / 66 - 51 16

Literatur

- [1] Helmut Galster: pH Messung, VCH Verlag GmbH, 1990