

# Grenzen der pH-Messung in nichtwässrigen Lösungsmitteln

## Relevanz der Übertragung der pH-Messung auf nichtwässrige Systeme

Die Anforderungen vor allem der Pharmaindustrie an die Durchführbarkeit und Genauigkeit von pH-Messungen und Titrationsen in nichtwässrigen Medien zur Prozess- und Qualitätskontrolle nehmen stetig zu. Diese Untersuchungen sind notwendig, da sich viele der 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. Denn eine optimale und möglichst kurze Einstellzeit ist die Basis bei der Durchführung reproduzierbarer und genauer Untersuchungen. Das bedeutet eine möglichst kurze Zeitdauer, bis sich ein stabiler Messwert eingestellt hat.

**Theoretische Betrachtungen bei der pH-Messung in nichtwässrigen Systemen** Der größte Unterschied zur klassischen pH-Messung in wässrigen Lösungen ist, dass der pH-Wert laut DIN 19260 nur in wässrigen Medien definiert ist. Aussagen über die Wirkung des pH in Wasser sind somit nicht auf andere Lösungsmittel übertragbar [2]. Man kann ähnliche Betrachtungen für wasserähnliche Lösungsmittel anstellen und folgende Gleichung aufstellen:



Aprotische Lösungsmittel wie z.B. DMSO oder Benzol dissoziieren nicht nach dieser Gleichung und sind nicht in dieser Untersuchung betrachtet worden.

$\text{H}_2\text{Ly}^+$  ist das protonierte Lösungsmittelmolekül und wird Lyonium-Ion genannt.  $\text{Ly}^-$  ist das deprotonierte Lösungsmittelmolekül und heißt Lyat-Ion. Damit haben wasserähnliche Lösungsmittel eine Eigendissoziation, die eine Einführung einer pH-Skala für dieses Lösungsmittel ermöglicht. Die folgende Tabelle gibt Aufschluss über einige Werte für gängige Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Lyonium-Ion	Lyat-Ion	$\text{pK}_{\text{Ly}}$
Schwefelsäure	$\text{H}_3\text{SO}_4^+$	$\text{HSO}_4^-$	3,6
Wasser	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{OH}^-$	14,0
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	$\text{CH}_3\text{O}^-$	16,7
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	19,1
Ammoniak	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_2^-$	22,0

Tab. 1: Einige gängige Lösungsmittel mit den resultierenden Ionen und dem  $\text{pK}_{\text{Ly}}$ -Wert [1]

Die Länge der pH-Skala ergibt sich aus dem  $\text{pK}_{\text{Ly}}$ -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  $\text{pK}_{\text{Ly}}$ -wertes und beschreibt den Punkt an dem Lyonium- und Lyat-Ionenaktivität gleich sind. Für zum Beispiel Wasser ist das 7.

Da sich die Bestimmung der pH-Werte auf eine konventionelle wässrige pH Skala bezieht, muss für korrekte Messungen für jedes Lösungsmittel eine eigene pH Skala erstellt werden. Durch das Fehlen von Bezugspufferlösungen auf Basis der jeweiligen Lösungsmittel kann daher keine Umrechnung der eigentlichen Messgröße 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.

Man muss nun die zwei Möglichkeiten der pH-Messung und der Titration unterscheiden. Bei Titrationsen wird meist nicht der exakte pH-Wert, sondern ein pH-Sprung betrachtet und in einen Äquivalenzpunkt zu Gehaltsberechnung umgerechnet. Es kommt also nicht auf den pH-Wert an, sondern nur auf den Verbrauch, bei dem der Sprung beobachtet wurde. Bei der Messung eines pH Wertes kann immer nur eine direkte mV-Messung in nichtwässrigen Medien erfolgen. Man muss mehrere Punkte in Betracht ziehen.

Der Hauptgrund in der Nichtvergleichbarkeit in nichtwässrigen Lösungsmitteln liegt darin, dass die Aktivität der Wasserstoffionen nicht bekannt ist. Die Messung wird erschwert durch ein Auftreten einer Phasengrenzspannung am Diaphragma beim Kontakt des nichtwässrigen Lösungsmittels mit dem Bezugselektrolyten der Elektrode [3]. Des weiteren wird die Messung durch die geringen Leitfähigkeiten im organischen Lösungsmittel erschwert.

Schon bei pH-Messungen in destilliertem oder entmineralisiertem Wasser zeigt sich der Einfluss der Leitfähigkeitsverringerung in sehr unruhigen und instabilen Messwerten. Die Elektroden bzw. ihre Membran sollten daher vor der Messung konditioniert sprich formiert werden. Dabei wird der Widerstand der Glasmembran in den entsprechenden Lösungsmitteln herabgesetzt und folglich eine bessere und schnellere Einstellzeit der Elektrode gewährleistet. Die Elektrode ist damit schon auf das nichtwässrige Medium eingestellt und eine schnellere Messung kann erfolgen [1].

Dazu werden vor jeder Messung die Elektroden erst 30 sec in Wasser und dann 30 sec in Puffer pH 7,00 und anschließend 30 sec in dem nichtwässrigen Medium wie Isopropanol (100%) oder Isopropanol/Toluol Mischungen (50%:50%) konditioniert.

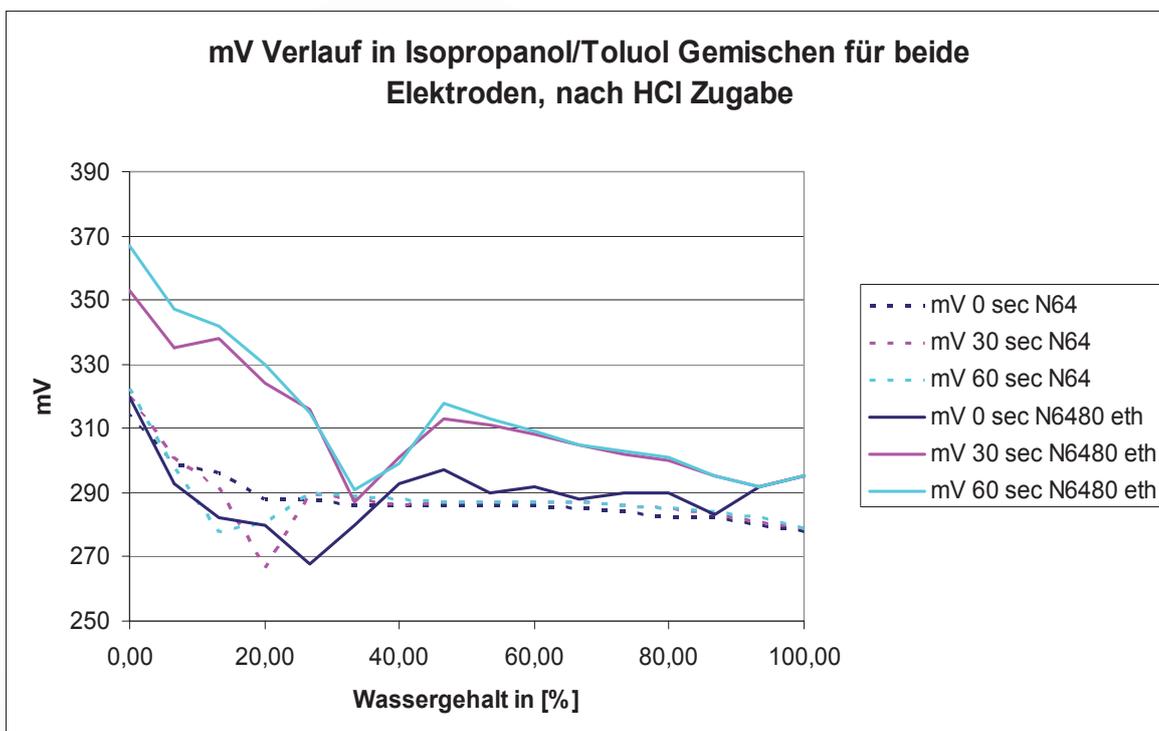
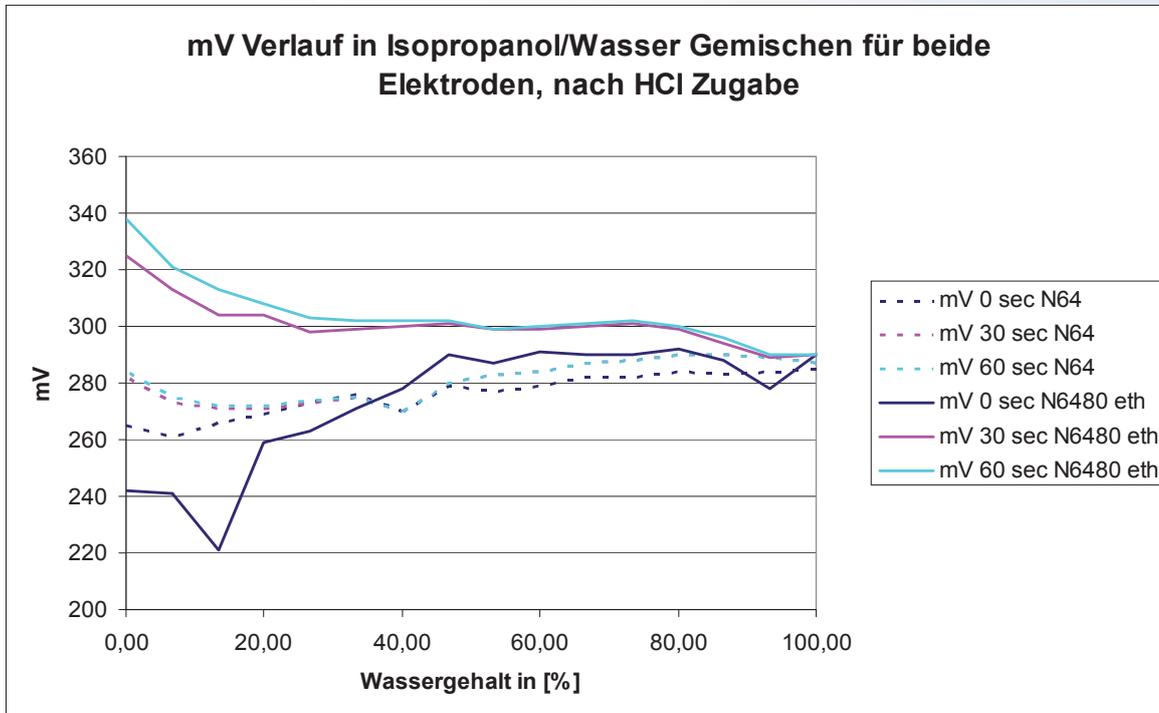
## Praktische Versuche im System Isopropanol und Isopropanol/Toluol



Abb. 1 pH Elektrode

Die Messungen wurden mit unterschiedlichem Wasseranteil durchgeführt. Für jede Messung wurde 3 ml wässrige 0,01 molare HCl zu 30 ml Isopropanol oder Isopropanol/Toluol Mischungen zugefügt. Die Verhältnisse der Isopropanol/Toluol Mischungen in den Messlösungen waren stets 50%:50% .

In den folgenden zwei Grafiken ist das Einstellverhalten der Einstabmessketten N64 und N6480 eth in Abhängigkeit des Gehaltes an Wasser und bei drei verschiedenen Zeiten (0 sec (direkt nach dem Eintauchen der Elektrode) und nach 30 sec und nach 60 sec) dargestellt.



## Ergebnisse der Untersuchung des zeitlichen Einstellverhaltens in Abhängigkeit des Wassergehaltes:

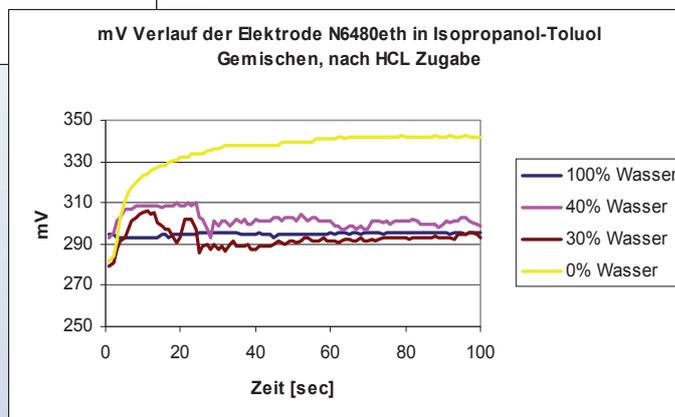
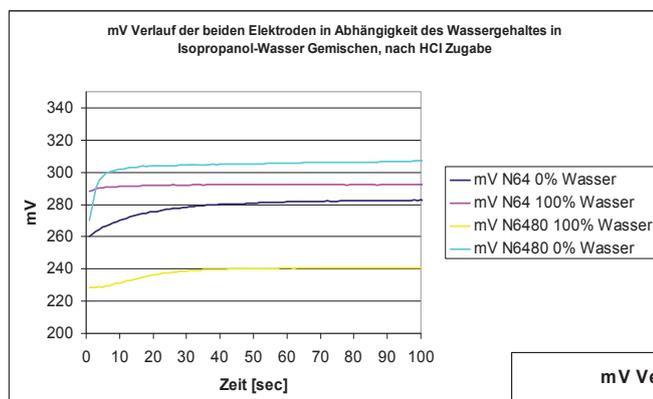
In dem vorliegenden Fall dürfen keine pH-Messungen im nichtwässrigen Medium mit einem Wassergehalt kleiner 30% durchgeführt werden, sondern nur mV-Messungen. Erst ab einem größeren Wasseranteil kann hier von einer klassischen pH-Messung gesprochen werden. Mit einer Einstellzeit von minimal 30 sec ist zu rechnen im nichtwässrigen Lösungsmittel bei einer Vorbehandlung sprich Formierung der Elektrode.

Es kann bei der Messung auch ein Bezugselektrolyt aus 3 molare KCl verwendet werden. Diese Aussagen sollen nochmals überprüft werden, indem der mV Verlauf bei unterschiedlichen Wassergehalten in den nichtwässrigen Lösungsmitteln mit beiden Elektroden ermittelt wurde.

Die Einstellzeiten der N6480eth im rein wässrigen System und der N64 im nichtwässrigen System liegen bei 30 sec. Der Fall ist umgekehrt bei der N64 im rein wässrigen und bei der N6480 im nichtwässrigen System.

Da ist die Einstellzeit weniger als 10 sec. Wie schon bei dem Vergleich beider Elektroden im System Isopropanol-Toluol gesehen, sind dort die mV Verläufe unruhiger.

Die nächsten zwei Grafiken zeigen die Ergebnisse in diesem System bei beiden Elektroden und unterschiedlichen Wassergehalten.



## Ergebnisse der ausführlicheren Untersuchung des Einstellverhaltens:

In dieser Untersuchung kann man sehen, dass einmal der Gehalt des Wassers für das Einstellverhalten wichtig ist. Bei rein nichtwässrigen Lösungen ist eine N6480 eth zu bevorzugen, da hier mit einer schnelleren Einstellzeit (~ 40 sec) zu rechnen ist. In einem System >30 % Wassergehalt können beide Elektroden verwendet werden.

### Fazit:

- In den hier untersuchten Systemen dürfen keine pH-Messungen im nichtwässrigen Medium mit einem Wassergehalt kleiner 30% durchgeführt werden, sondern nur mV-Messungen. Erst ab einem größeren Wasseranteil kann hier von einer klassischen pH-Messung gesprochen werden.
- Mit einer Einstellzeit von 30 sec ist zu rechnen im System Isopropanol/Wasser, im System Isopropanol/Toluol ist mit einer Einstellzeit von 60 sec zu rechnen bei 0% Wasser, auch bei einer Vorbehandlung spricht Formierung der Elektrode.
- Es kann bei der Messung auch ein Bezugselektrolyt aus 3 molare KCl verwendet werden bei einem Wassergehalt von >30 %. Damit kann man sagen, dass der Wassergehalt der Probe ein ausschlaggebender Punkt bei der Auswahl der am besten geeigneten Elektrode ist.

### Literatur:

- [1] Helmut Galster: pH Messung, VCH Verlag GmbH, 1990  
[2] DIN 19260 pH Messungen Allgemeine Begriffe, DIN Deutsches Institut für Normung e.V.  
[3] Criteria for Standardization of pH Measurements in Organic Solvents and Water + Organic Solvent Mixtures of Moderate to High Permittivities, T. MUSSINI, A. K. COVINGTON, P. LONGHI and S. RONDININI, Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 6, pp. 865—876, **1985**.

## Autoren

Frau Dr. Iris Sound  
Helmut Becker

SCHOTT Instruments  
Hattenbergstr. 10  
55122 Mainz  
Germany

Phone +49 (0)6131 665111  
Fax +49 (0)6131 665001