

Application Note AN-I-034

Untersuchung von Keimbildungsprozessen bei der Nanopartikelherstellung mit automatisierten Titratoren

Verwendung ionenselektiver Elektroden zur Überwachung der Aktivität gelöster freier Ionen in der Vorstufe der Nanopartikelherstellung

Die Kontrolle der Keimbildungsprozesse eines Materials kann die Qualität des Endprodukts und die Größenverteilung seiner Partikel verbessern. Da die Materialeigenschaften je nach Partikelgröße variieren können (vgl. Quanteneinschluss bei speziell designierten Mikrokristallgittern), ist das Verständnis und die Überwachung des Bildungsprozesses für die Hersteller von Vorteil. Der Einsatz eines automatisierten Titrators ermöglicht einen tieferen Einblick in einige dieser Vorgänge und trägt dazu bei, einen komplexen Prozess, der die Eigenschaften des Endprodukts beeinflusst, besser zu kontrollieren. Die

überwachte Kurve bezieht sich auf das LaMer-Modell, das für die Beschreibung der kinetisch kontrollierten Keimbildung (Nukleation von Nanopartikeln) aus der übersättigten Lösung der Vorstufe herangezogen wird. Es ist möglich, das Löslichkeitsprodukt, die Keimbildungsereignisse und das Kristallwachstum zu überwachen. Metrohm bietet die erforderlichen Sensoren und Dosierkomponenten an, um die idealen Bedingungen für die Untersuchung, Synthese und Prozesskontrolle zu ermitteln. Diese Application Note befasst sich mit der Bildung von Calciumcarbonatfällungen aus einer Lösung.

PROBE UND PROBENVORBEREITUNG

Es empfiehlt sich, die Lösung und eine Komponente der Vorstufe bereits vorab vorzubereiten und das gemessene Ion über ein Metrohm-Dosiergerät

zuzugeben. Die Kalibrierung und Vorkonditionierung der Sensoren hängt vom verwendeten System ab.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Je nach zu untersuchendem Material und Bedingungen werden entsprechende Sensoren und Titriermittel eingesetzt. Als Beispiel wurde die Bildung von Calciumcarbonat untersucht. Ein OMNIS-Titrator wurde in Kombination mit OMNIS-Dosiermodulen (**Abbildung 1**) und einem 902 Titrande verwendet. Eine Carbonatlösung wurde in einen Titrierbecher gegeben und der pH-Wert mit einer SET-pH-Titration auf 11 eingestellt. Nachdem der pH-Wert 11 erreicht war, wurde eine Calciumchloridlösung zugegeben und die freie Ca^{2+} -Konzentration mit einer MET U-

Titration gemessen. Gleichzeitig wurde eine Messung im Messmodus MEAS U mit der Optrode durchgeführt, die einen transmissionsproportionalen Spannungswert liefert, um den qualitativen Transmissionsgrad der Lösung zu überwachen. Der pH-Wert der Lösung wurde mit dem Befehl STAT pH, der über den 902 Titrande ausgeführt wurde, auf einem vorgegebenen Wert konstant gehalten. Zum Screening und zur Optimierung der Parameter kann ein Probenroboter eingesetzt werden, um den Probendurchsatz zu erhöhen.



Abbildung 1. OMNIS Titrator mit einem OMNIS Dosiermodul und einem OMNIS Probenroboter S.

ERGEBNISSE

Die Beobachtung der Calciumcarbonatbildung ist in **Abbildung 2** dargestellt. Zu Beginn wird das Potenzial ohne Calciumionen angezeigt. In definierten Abständen wird Calcium in die carbonathaltige Lösung zugegeben und dabei das Ca^{2+} -Ionenpotential beobachtet. Die erhaltene U/t (Potential/Zeit)- bzw. U/V (Potential/Volumen) -Kurve wird dem LaMer-Diagramm mit seinen verschiedenen Stadien zugeordnet. Zu Beginn (Vorstufe) liegt eine ungesättigte Lösung vor, in der sich noch keine feste Phase gebildet hat (I). Das Potenzial steigt aufgrund der zugesetzten Kalziumionen an und nimmt weiter

zu, bis es zur Keimbildung kommt (II) und sich CaCO_3 bildet. Die optische Durchlässigkeit (in orange dargestellt) nimmt drastisch ab, sobald sich genügend stabile Teilchen gebildet haben. Nach der Bildung stabiler Teilchen nimmt die Calciumionenkonzentration in der Lösung aufgrund des Teilchenwachstums ab (III) und pendelt sich auf einem Potenzialplateau ein. Das Potenzial auf dem Plateau entspricht einer bestimmten Calciumionenkonzentration. Diese Konzentration ist gleich dem Löslichkeitsprodukt von CaCO_3 bei den definierten Reaktionsbedingungen.

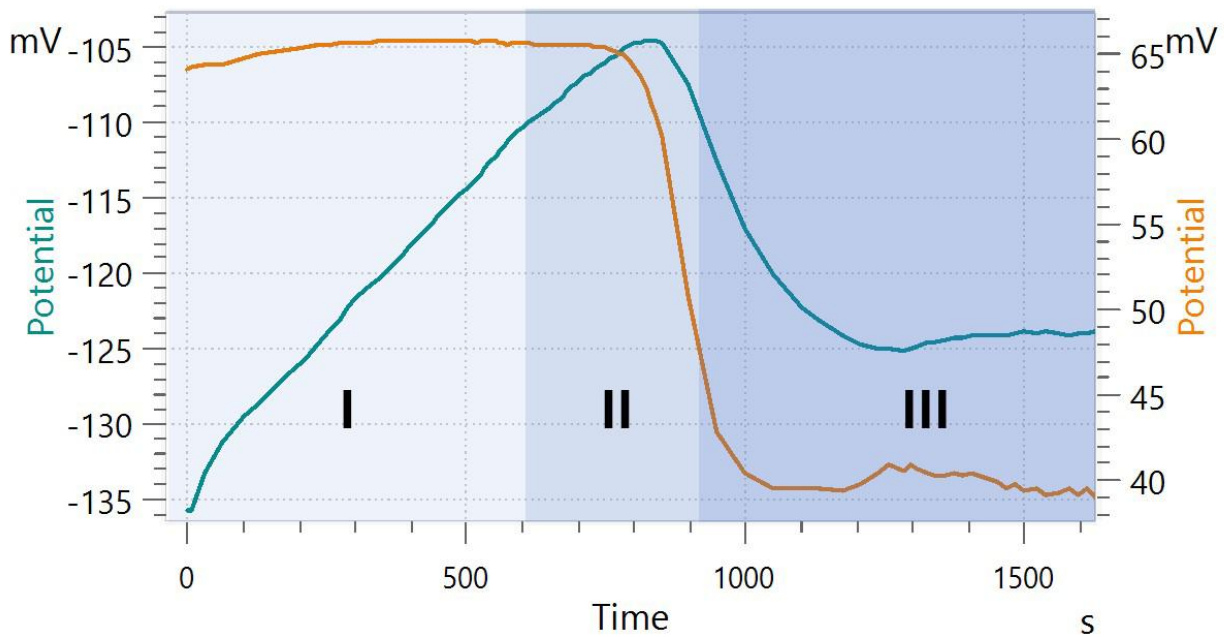


Abbildung 2. Beispielkurve für die Bildung von Calciumcarbonat. Grün ist das mit der kombinierten Ca-Ionen-selektiven Elektrode gemessene Potenzial der freien Calciumionen, orange das mit der Optrode gemessene Potenzial. Das Experiment wurde bei pH 11 durchgeführt. Die farbigen Phasen beschreiben die Vorkeimungsphase (I), die Keimbildung (II) und das Partikelwachstum (III).

Beide Kurven, das Calciumpotenzial und das Transmissionspotenzial, können mit dem Befehl

COLLECT zusammengeführt und in einem Diagramm dargestellt werden.

FAZIT

Metrohm-Geräte bieten hervorragende Möglichkeiten für die Untersuchung von Keimbildungsprozessen in verschiedenen Bereichen (z. B. Materialwissenschaft, Biomineralisation,

Pharmazie und Geologie). Es können verschiedene ionenselektive Elektroden verwendet werden, darunter Calcium, Blei, Kupfer und vieles mehr.

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

GERÄTEKONFIGURATION



907 Titrando

High-end-Titrator für die potentiometrische und volumetrische Karl-Fischer-Titration mit zwei Messinterfaces und Dosino-Dosiereinheiten.

- bis zu vier Dosier-Systemen des Typs 800 Dosino
- dynamische (DET), monotone (MET) und Endpunkttitration (SET), enzymatische und pH-STAT-Titrations (STAT), Karl-Fischer-Titration (KFT)
- intelligente Elektroden "iTrode"
- Messung mit ionenselektiven Elektroden (MEAS CONC)
- Dosierfunktionen mit Überwachung, Liquid Handling
- vier MSB-Anschlüssen für weitere Rührer oder Dosier-Systeme
- USB-Anschluss
- Verwendung mit OMNIS-Software, *tiamo*-Software oder Touch Control
- Erfüllt GMP/GLP- und FDA-Anforderung wie 21 CFR Part 11, falls erforderlich



906 Titrando

High-end-Titrator für die potentiometrische und volumetrische Karl-Fischer-Titration mit zwei Messinterfaces und Dosino-Dosiereinheiten.

- eingebautem Bürettenantrieb
- dynamische (DET), monotone (MET) und Endpunkttitration (SET), enzymatische und pH-STAT-Titrations (STAT), Karl-Fischer-Titration (KFT)
- Messung mit ionenselektiven Elektroden (MEAS CONC)
- Dosierfunktionen mit Überwachung, Liquid Handling
- vier MSB-Anschlüssen
- **zwei galvanisch getrennten Messinterfaces**
- USB-Anschluss
- Verwendung mit OMNIS-Software, *tiamo*-Software oder Touch Control
- Erfüllt GMP/GLP- und FDA-Anforderung wie 21 CFR Part 11, falls erforderlich



902 Titrande

Potentiometrischer High-end- Titrator für die Endpunkttitration (SET) sowie enzymatische und pH-STAT-Titrations (STAT) mit einem Messinterface.

- bis zu vier Dosier-Systemen des Typs 800 Dosino
- Dosierfunktionen mit Überwachung, Liquid Handling und Tandem-Dosierung
- vier MSB-Anschlüsse für zusätzliche Rührer oder Dosier-Systeme
- erweiterbar mit einem zusätzlichen Messinterface
- USB-Anschluss
- Verwendung mit OMNIS-Software, *tiamo*-Software oder Touch Control
- Erfüllt GMP/GLP- und FDA-Anforderung wie 21 CFR Part 11, falls erforderlich



OMNIS Titrator mit Magnetrührer, ohne Funktionslizenz

Innovativer, modularer potentiometrischer OMNIS Titrator für Stand-alone-Betrieb oder als Herzstück eines OMNIS Titrationsystems. Dank 3S-Liquid-Adapter-Technologie ist der Umgang mit Chemikalien so sicher wie nie. Der Titrator kann mit Messmodulen und Zylindereinheiten frei konfiguriert werden und bei Bedarf um einen Rührer erweitert werden. Dank verschiedenen Software-Funktionslizenzen sind verschiedene Messmodi und Funktionalitäten möglich.

- Ansteuerung via PC oder lokales Netzwerk
- Anschlussmöglichkeit für bis zu vier weitere Titrier- oder Dosiermodule für weitere Applikationen oder Hilfslösungen
- Anschlussmöglichkeit für einen Stabrührer
- Verschiedene Zylindergrößen verfügbar: 5, 10, 20 oder 50 mL
- Liquid Adapter mit 3S-Technologie: Sicherer Umgang mit Chemikalien, automatischer Transfer der originalen Reagenzdaten des Herstellers

Messmodi und Software-Optionen:

- Endpunkttitration: Funktionslizenz „Basic“
- Endpunkt- und Äquivalenzpunkttitration (monoton/dynamisch): Funktionslizenz „Advanced“
- Endpunkt- und Äquivalenzpunkttitration (monoton/dynamisch) mit paralleler Titration: Funktionslizenz „Professional“



kombinierte dCa-ISE

Digitale, kombinierte calciumselektive Elektrode für OMNIS.

Diese ISE eignet sich für:

- Ionenmessungen von Ca^{2+} ($1 \cdot 10^{-7}$ bis 1 mol/L) in wässrigen Lösungen
- komplexometrische (Rück-)Titrationsen (z.B. Bestimmung der Wasserhärte)

Dank einem robusten/bruchsicheren Kunststoffschiff aus Polypropylen und einem Stossschutz für die Polymermembran ist dieser Sensor mechanisch sehr belastbar.

Als Referenzelektrolyt wird $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ verwendet.

dTrodes können an OMNIS Titratoren verwendet werden.



Ionenselektive Elektrode, Pb

Bleiselektive Elektrode mit Kristallmembran.

Diese ISE muss in Kombination mit einer Referenzelektrode verwendet werden und eignet sich für:

- Ionenmessungen von Pb^{2+} (10^{-6} bis 0.1 mol/L)
- Ionenmessungen in sehr kleinen Probenvolumina (minimale Eintauchtiefe 1 mm)
- Titrationsen (z.B. zur Sulfatbestimmung mit Bleinitrat)

Dank einem robusten/bruchsicheren Kunststoffschiff aus EP ist dieser Sensor mechanisch sehr belastbar.

Das mitgelieferte Polierset ermöglicht eine einfache Reinigung und Erneuerung der Elektrodenoberfläche.



Unitrode

Kombinierte pH-Elektrode für die pH-Titration. Sie eignet sich besonders für:

- pH-Titrationen in schwierigen, viskosen oder alkalischen Proben
- bei erhöhter Temperatur

Das Festschliffdiaphragma ist gegen Verschmutzung unempfindlich.

Referenzelektrolyt: $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol / L}$, Aufbewahrung in Aufbewahrungslösung.

Alternativ: Referenzelektrolyt für Titrations bei $T > 80^\circ\text{C}$: Idrolyt, Aufbewahrung in Idrolyt.