

Application Note AN-I-034

Investigación de procesos de nucleación con valoradores automáticos

Utilización de electrodos selectivos de iones para controlar la actividad de los iones libres con una solución precursora

El control de los procesos de nucleación de un material puede mejorar la calidad del producto final y la distribución del tamaño de sus partículas. Como las propiedades del material pueden variar dependiendo del tamaño de las partículas (*cf.* confinamiento cuántico), comprender y monitorear el proceso de

formación es beneficioso para los fabricantes. El uso de un titulador automatizado permite una visión más profunda de algunos de estos eventos, lo que ayuda a obtener un mayor control sobre un proceso complejo que afecta las propiedades del material terminado. El gráfico monitoreado está relacionado con el

modelo LaMer, una formación cinéticamente controlada a partir de una solución precursora sobresaturada que experimenta la formación de núcleos. Es posible monitorear el producto de solubilidad, los eventos de nucleación y el crecimiento de cristales. Metrohm proporciona los sensores y

componentes de dosificación necesarios para investigar las condiciones ideales con fines de investigación, síntesis y control de procesos. Esta nota de aplicación cubre la formación de carbonato de calcio a partir de una solución.

MUESTRA Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Se recomienda tener preparada la solución y un componente del precursor y agregar el ion medido a través de un dispositivo de dosificación Metrohm. La

calibración y el preacondicionamiento del sensor dependen del sistema utilizado para la investigación.

PRÁCTICA

Los sensores y las soluciones valorantes se utilizan según el material y las condiciones a investigar. Como ejemplo, se examinó la formación de carbonato de calcio. Se utilizó un valorador OMNIS en combinación con módulos de dosificación OMNIS (**Figura 1**) y un 902 Titrando. Se colocó una solución de carbonato en un vaso de precipitados de titulación y se ajustó el pH a 11 con una titulación de pH SET. Una vez alcanzado el pH 11, se anadió una solución de cloruro de calcio

mientras el Ca libre²⁺ la concentración se midió en una titulación MET U. Al mismo tiempo, se ejecutó un MEAS U con el Optrode para monitorear la transmitancia cualitativa de la solución. El pH de la solución se mantuvo en un nivel estático con el comando STAT pH ejecutado a través del 902 Titrando. Para evaluar y optimizar los parámetros, se puede aplicar un robot de muestra para aumentar el rendimiento de la muestra.



Figure 1. Titulador OMNIS con un módulo de dosificación OMNIS y un robot de muestras OMNIS S.

RESULTADOS

La observación de la formación de carbonato de calcio se muestra en **Figura 2**. Al principio, se muestra el potencial sin iones de calcio. El calcio se agrega a intervalos definidos en la solución que contiene carbonato, mientras que el Ca^{2+} se controla el potencial iónico. La resp. U/t obtenida. La curva U/V está relacionada con el diagrama de LaMer con sus diferentes etapas. Al principio, está presente una solución subsaturada sin que se forme ninguna fase sólida (I). El potencial aumenta debido a los iones de calcio anadidos, continuando aumentando hasta que

se produce la nucleación (II) y CaCO_3 formularios La transmitancia (mostrada en naranja) disminuye drásticamente una vez que se forman suficientes partículas estables. Después de la formación de partículas estables, la concentración de iones de calcio en la solución disminuye debido al crecimiento de partículas (III) y se asienta en una meseta de potencial. El potencial en la meseta corresponde a una concentración definida de iones de calcio. Esta concentración es igual al producto de solubilidad de CaCO_3 en las condiciones de reacción definidas.

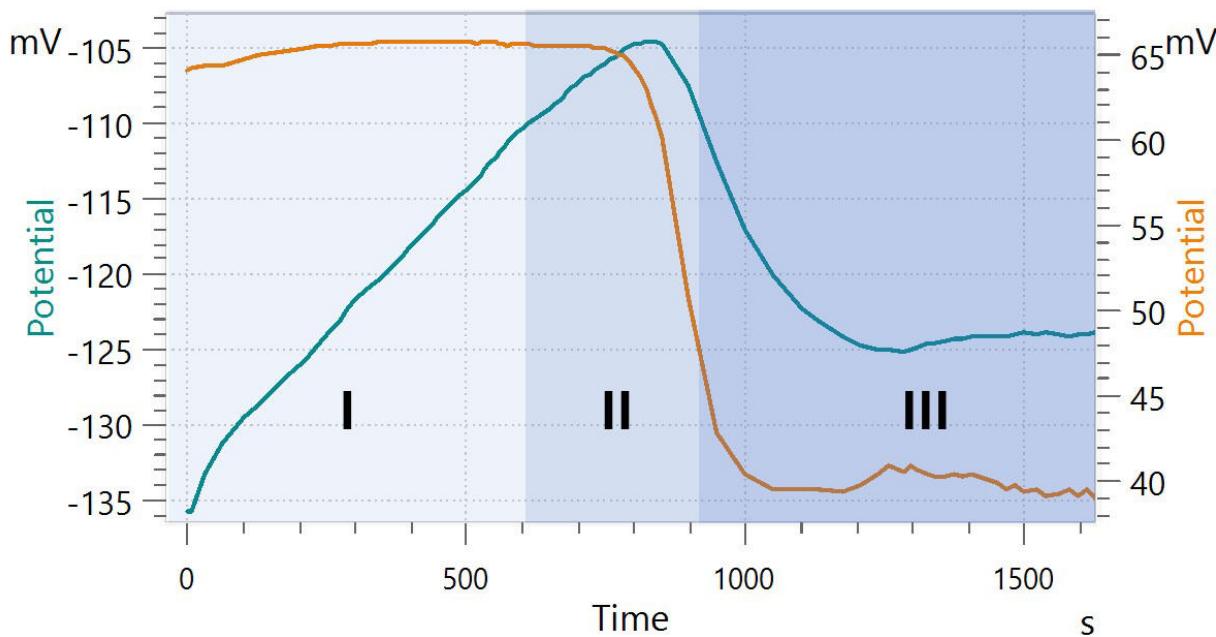


Figure 2. Curva de ejemplo para la formación de carbonato de calcio. En verde está el potencial de los iones de calcio libres medidos con el electrodo selectivo de iones de Ca combinado, y en naranja, el potencial medido con el Optrode. El experimento se llevó a cabo a pH 11. Las fases coloreadas describen la fase de prenucleación (I), la nucleación (II) y el crecimiento de partículas (III).

Ambas curvas, potencial de calcio y potencial de transmitancia, se pueden fusionar con el comando

COLLECT y se pueden mostrar en un gráfico.

CONCLUSIÓN

Los instrumentos de Metrohm proporcionan un rendimiento superior para la investigación de procesos de nucleación en diversos campos (p. ej., ciencia de materiales, biomineralización, productos

farmacéuticos y geología). Se pueden aplicar diferentes electrodos selectivos de iones, incluidos calcio, plomo, cobre y mucho más.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



907 Titrando

Titulador de gama alta para la titulación potenciométrica y la titulación Karl Fischer volumétrica con dos interfaces de medida y unidades de dosificación Dosino.

- hasta cuatro sistemas de dosificación de tipo 800 Dosino
- titulación dinámica a punto de equivalencia (DET) y monótona a punto de equivalencia (MET), titulación a punto final (SET), titulaciones enzimáticas y pH-STAT (STAT), titulación Karl Fischer (KFT)
- electrodos inteligentes "iTrode"
- medida con electrodos ion-selectivos (MEAS CONC)
- funciones de dosificación con monitorización, Liquid Handling
- cuatro conectores MSB para más agitadores o sistemas de dosificación
- Conector USB
- Uso con OMNIS Software, el software *tiamo* o Touch Control
- Cumple las normativas PCF/PCL y FDA, así como la 21 CFR Parte 11, de ser necesario



906 Titrando

Titulador de gama alta para la titulación potenciométrica y la titulación Karl Fischer volumétrica con 2 interfaces de medida y un motor de dosificador interno.

- motor de dosificador incorporado
- titulación dinámica a punto de equivalencia (DET) y monótona a punto de equivalencia (MET), titulación a punto final (SET), titulaciones enzimáticas y pH-STAT (STAT), titulación Karl Fischer (KFT)
- medida con electrodos ion-selectivos (MEAS CONC)
- funciones de dosificación con monitorización, Liquid Handling
- 4 conectores MSB
- **2 interfaces de medida separadas galvánicamente**
- Conector USB
- Uso con OMNIS Software, el software *tiamo* o Touch Control
- Cumple las normativas PCF/PCL y FDA, así como la 21 CFR Parte 11, de ser necesario



902 Titrando

Titulador potenciométrico de gama alta para la titulación a punto final (SET) y las titulaciones enzimáticas y pH-STAT (STAT) con una interfaz de medida.

- hasta cuatro sistemas de dosificación de tipo 800 Dosino
- funciones de dosificación con monitorización, Liquid Handling y dosificación tandem
- cuatro conectores MSB para agitadores o sistemas de dosificación adicionales
- ampliable con una interfaz de medida adicional
- Conector USB
- Uso con OMNIS Software, el software *tiamo* o Touch Control
- Cumple las normativas PCF/PCL y FDA, así como la 21 CFR Parte 11, de ser necesario



OMNIS Titrator con agitador magnético, sin licencia funcional

El OMNIS Titrator es un aparato potenciométrico, modular e innovador para el funcionamiento en modo "Stand alone" o como elemento central de un sistema de titulación OMNIS. Gracias a la tecnología de adaptador de líquido 3S, resulta más seguro que nunca para el manejo de los productos químicos. El titulador se puede configurar libremente con módulos de medida y unidades de cilindro y, si es necesario, se puede añadir un agitador. Gracias a las diversas licencias funcionales de software, existen diferentes modos de medida y funcionalidades disponibles.

- Control a través de PC o red local
- Posibilidad de conexión de hasta cuatro módulos de titulación o dosificación más para otras aplicaciones o soluciones auxiliares
- Posibilidad de conexión de un agitador de varilla
- Diferentes tamaños de cilindro disponibles: 5, 10, 20 o 50 mL
- Adaptador líquido con tecnología 3S: manejo seguro de productos químicos, transferencia automática de los datos originales del reactivo del fabricante

Modo de medida y opciones de software:

- Titulación a punto final: licencia funcional "Basic"
- Titulación a punto final y a punto de equivalencia (monótona/dinámica): licencia funcional "Advanced"
- Titulación a punto final y a punto de equivalencia (monótona/dinámica) con titulación en paralelo: licencia funcional "Professional"



dCa ISE combinado

Electrodo pH combinado digital selectivo de calcio para OMNIS.

Este ISE es adecuado para:

- Medidas de iones de Ca^{2+} (1×10^{-7} hasta 1 mol/L) en soluciones acuosas
- Titulaciones (inversas) complexométricas (por ejemplo, determinación de la dureza del agua)

Gracias a un eje de plástico robusto/irrompible de polipropileno y la protección contra impactos de la membrana de polímero, este sensor puede soportar altas cargas mecánicas.

Como electrolito de referencia se utiliza $c(\text{KCl}) = 3$ mol/L.

Los dTrodos se pueden utilizar en OMNIS Titrator.



Electrodo ion-selectivo, Pb

Electrodo selectivo de plomo con membrana de cristal.

Este electrodo ion-selectivo debe utilizarse en combinación con un electrodo de referencia y es adecuado para:

- Medidas de iones de Pb^{2+} (10^{-6} hasta 0,1 mol/L)
- Medidas de iones en volúmenes de muestra muy pequeños (profundidad de inmersión mínima = 1 mm)
- Titulaciones (por ejemplo, para la determinación de sulfatos con nitrato de plomo)

Gracias a un eje de plástico EP robusto y a prueba de roturas, este sensor puede soportar altas cargas mecánicas.

El kit de pulido suministrado facilita la limpieza y la regeneración de la superficie del electrodo.



Unitrode

Electrodo pH combinado para la titulación de pH.

Este electrodo es especialmente apto para:

- titulaciones de pH en muestras difíciles, viscosas o alcalinas
- temperaturas elevadas

El diafragma esmerilado fijo es resistente a la contaminación.

Electrolito de referencia: $c(KCl) = 3 \text{ mol/L}$, almacenamiento en una solución de conservación.

Alternativamente: electrolito de referencia para titulaciones a $T > 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$: Idrolyte, conservación en Idrolyte.