

Application Note AN-I-034

Étude des processus de nucléation à l'aide de titrateurs automatisés

Utilisation d'électrodes sélectives d'ions pour surveiller l'activité des ions libres dans une solution de précurseurs

Le contrôle des processus de nucléation d'un matériau peut améliorer la qualité du produit final et la distribution de la taille de ses particules. Comme les propriétés des matériaux peuvent varier en fonction de la taille des particules (cf. confinement quantique), la compréhension et le contrôle du processus de formation sont bénéfiques pour les fabricants. L'utilisation d'un titrateur automatisé permet de mieux comprendre certains de ces événements, ce qui aide à mieux contrôler un processus complexe qui affecte les propriétés du matériau fini.

Le graphique suivi est lié au modèle de LaMer, une formation cinétiquement contrôlée à partir d'une solution précurseur sursaturée qui subit la formation de noyaux. Il est possible de surveiller le produit de solubilité, les événements de nucléation et la croissance des cristaux. Metrohm fournit les capteurs et les composants de dosage nécessaires pour étudier les conditions idéales à des fins d'investigation, de synthèse et de contrôle de processus. Cette note d'application couvre la formation de carbonate de calcium à partir d'une solution.

ECHANTILLON ET PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Il est recommandé d'avoir déjà préparé la solution et un composant du précurseur et d'ajouter l'ion mesuré via un dispositif de dosage Metrohm. L'étalonnage et

le préconditionnement du capteur dépendent du système utilisé pour l'étude.

EXPÉRIMENTATION

Les capteurs et les solutions de titrage sont utilisés en fonction du matériau et des conditions à étudier. A titre d'exemple, la formation de carbonate de calcium a été examinée. Un titreur OMNIS a été utilisé en combinaison avec les modules de dosage OMNIS (Figure 1) et un Titrande 902. Une solution de carbonate a été placée dans un bécher de titrage et le pH a été ajusté à 11 avec un titrage SET pH. Une fois le pH de 11 atteint, une solution de chlorure de calcium

a été ajoutée tandis que la concentration de Ca^{2+} libre était mesurée dans un titrage MET U. En même temps, un MEAS U avec l'Optrode a été exécuté pour surveiller la transmittance qualitative de la solution. Le pH de la solution a été maintenu à un niveau statique avec la commande STAT pH exécutée via le Titrande 902. Pour le criblage et l'optimisation des paramètres, un robot d'échantillonnage peut être appliqué pour augmenter le débit d'échantillons.

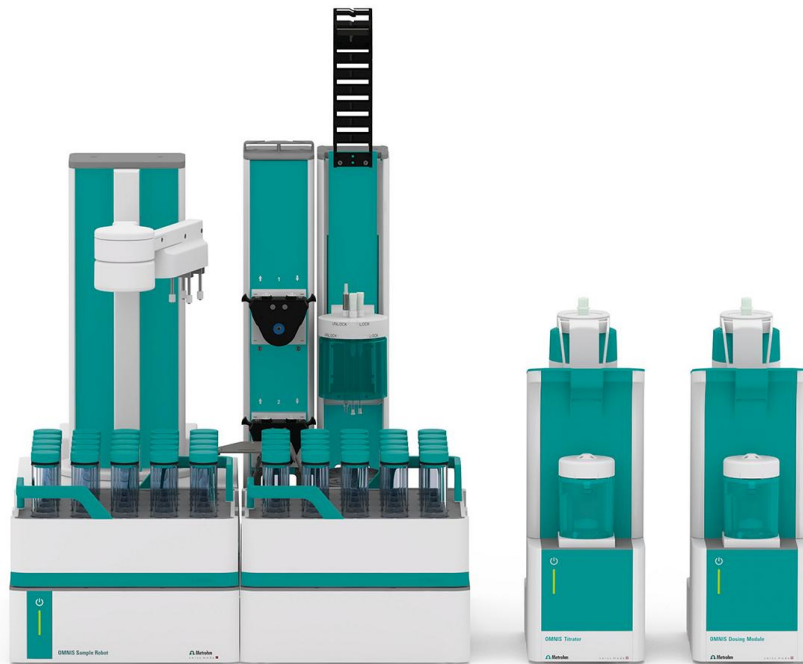


Figure 1. OMNIS Titrator with an OMNIS Dosing Module and an OMNIS sample robot S.

L'observation de la formation de carbonate de calcium est montrée dans la **Figure 2**. Au début, le potentiel sans aucun ion calcium est affiché. Le calcium est ajouté à intervalles définis dans la solution contenant du carbonate tandis que le potentiel de l'ion Ca^{2+} est surveillé. La courbe U/t resp. U/V obtenue est liée au diagramme de LaMer avec ses différentes étapes. Au début, une solution sous-saturée est présente sans aucune phase solide formée (I). Le potentiel augmente en raison des ions calcium ajoutés, continuant à augmenter jusqu'à ce que la nucléation ait lieu (II) et que le CaCO_3 se forme. La

transmittance (représentée en orange) diminue considérablement une fois que suffisamment de particules stables sont formées. Après la formation de particules stables, la concentration en ions calcium dans la solution diminue en raison de la croissance des particules (III) et s'installe dans un plateau de potentiel. Le potentiel au niveau du plateau correspond à une concentration définie d'ions calcium. Cette concentration est égale au produit de solubilité du CaCO_3 dans les conditions de réaction définies.

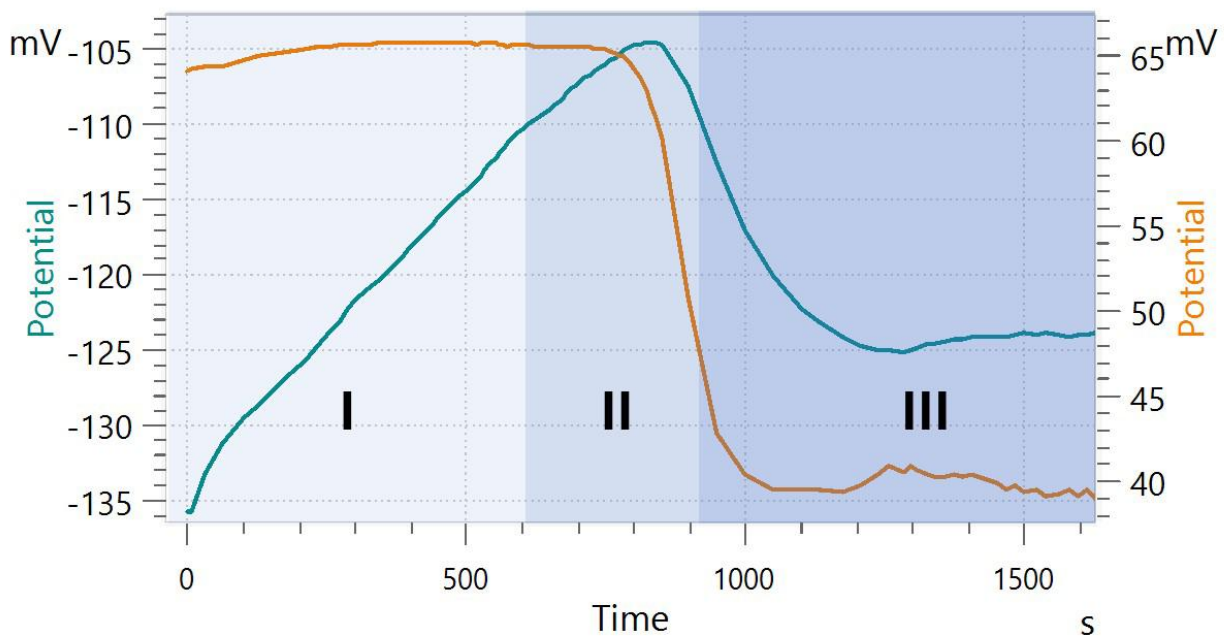


Figure 2. Example curve for calcium carbonate formation. In green is the potential of the free calcium ions measured with the combined Ca ion-selective electrode, and in orange, the potential measured with the Optrode. The experiment was carried out at pH 11. The colored phases describe the prenucleation phase (I), nucleation (II), and particle growth (III).

Les deux courbes, le potentiel calcique et le potentiel de transmittance, peuvent être fusionnées avec la

commande COLLECT et être affichées dans un seul graphique.

CONCLUSION

Les instruments Metrohm offrent des performances supérieures pour l'étude des processus de nucléation dans divers domaines (par exemple, la science des matériaux, la biominéralisation, les produits

pharmaceutiques et la géologie). Différentes électrodes sélectives d'ions peuvent être appliquées, notamment le calcium, le plomb, le cuivre, et bien d'autres encore.

CONTACT

Metrohm France
13, avenue du Québec - CS
90038
91978 VILLEBON
COURTABOEUF CEDEX

info@metrohm.fr

CONFIGURATION



907 Titrande

Titreur haut de gamme pour le titrage potentiométrique et volumétrique Karl Fischer avec deux interfaces de mesure et des unités de dosage Dosino.

- jusqu'à quatre systèmes de dosage du type 800 Dosino
- titrage dynamique à point d'équivalence (DET), titrage monotone à point d'équivalence (MET) et titrage à point final (SET), titrages enzymatiques et pH-STAT (STAT), titrage Karl Fischer (KFT)
- électrodes intelligentes « iTrode »
- mesure avec des électrodes ioniques spécifiques (MEAS CONC)
- fonctions de dosage avec contrôle, manipulation des liquides
- quatre connecteurs MSB pour des agitateurs ou des systèmes de dosage supplémentaires
- connecteur USB
- utilisation avec le logiciel OMNIS, *tiamo* ou le Touch Control
- satisfait aux exigences des BPF/BPL et de la FDA, telles que celles de la réglementation 21 CFR Part 11, le cas échéant



906 Titrande

Titreur haut de gamme pour le titrage potentiométrique et volumétrique Karl Fischer avec deux interfaces de mesure et des unités de dosage Dosino.

- entraînement des burettes intégré
- titrage dynamique à point d'équivalence (DET), titrage monotone à point d'équivalence (MET) et titrage à point final (SET), titrages enzymatiques et pH-STAT (STAT), titrage Karl Fischer (KFT)
- mesure avec des électrodes ioniques spécifiques (MEAS CONC)
- fonctions de dosage avec contrôle, manipulation des liquides
- quatre connecteurs MSB
- **deux interfaces de mesure à isolation galvanique**
- connecteur USB
- utilisation avec le logiciel OMNIS, *tiamo* ou le Touch Control
- satisfait aux exigences des BPF/BPL et de la FDA, telles que celles de la réglementation 21 CFR Part 11, le cas échéant



902 Titrande

Titreur potentiométrique haut de gamme pour le titrage à point final (SET) ainsi que les titrages enzymatiques et pH-STAT (STAT) avec une interface de mesure.

- jusqu'à quatre systèmes de dosage du type 800 Dosino
- fonctions de dosage avec contrôle, manipulation des liquides et dosage en tandem
- quatre connecteurs MSB pour des agitateurs ou des systèmes de dosage supplémentaires
- peut être complété par une interface de mesure supplémentaire
- connecteur USB
- utilisation avec le logiciel OMNIS, *tiamo* ou le Touch Control
- satisfait aux exigences des BPF/BPL et de la FDA, telles que celles de la réglementation 21 CFR Part 11, le cas échéant



OMNIS Titrator avec agitateur magnétique, sans licence fonctionnelle

OMNIS Titrator, innovant, modulaire, potentiométrique pour un mode autonome ou en tant que pièce centrale d'un système de titrage OMNIS. Grâce à la technologie 3S de l'adaptateur Liquid Adapter, la manipulation des produits chimiques est plus sûre que jamais. Avec des modules de mesure et des unités de cylindre, le titreur peut être librement configuré et il est possible au besoin d'y ajouter un agitateur. Grâce à différentes licences fonctionnelles du logiciel, des modes de mesure et des fonctionnalités variées sont possibles.

- Commande via PC ou un réseau local
- Possibilité de connecter jusqu'à quatre autres modules de titrage ou de dosage pour d'autres applications ou solutions auxiliaires
- Possibilité de connecter un agitateur à tige
- Différentes tailles de cylindre disponibles : 5, 10, 20 ou 50 mL
- Liquid Adapter avec la technologie 3S : Manipulation de produits chimiques plus sûre, transfert automatique des données originales des réactifs provenant des fabricants

Modes de mesure et options logicielles :

- Titration à point final : licence fonctionnelle « Basic »
- Titration à point final et à point d'équivalence (monotone/dynamique) : licence fonctionnelle « Advanced »
- Titration à point final et à point d'équivalence (monotone/dynamique) avec titrage en parallèle : licence fonctionnelle « Professional »



EIS dCa combinée

Électrode numérique sélective de calcium combinée pour OMNIS.

Cette EIS convient aux :

- mesures ioniques de Ca^{2+} ($1 \cdot 10^{-7}$ à 1 mol/L) dans des solutions aqueuses
- titrages (inverses) complexométriques (par ex. détermination de la dureté de l'eau)

Grace à la tige en polypropylène robuste/incassable et à la protection antichoc de la membrane polymère, ce capteur présente une très grande résistance mécanique.

Comme électrolyte de référence, on utilise du $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$.

Les dTrodes peuvent être utilisées sur les OMNIS Titrator.



Électrode ionique spécifique, Pb

Électrode sélective de plomb à membrane cristalline.

Cette EIS doit être utilisée en association avec une électrode de référence et convient aux :

- Mesures ioniques de Pb^{2+} (10^{-6} à 0,1 mol/L)
- Mesures ioniques dans de très faibles volumes d'échantillons (profondeur d'immersion min. = 1 mm)
- Titrages (par ex. pour déterminer le sulfate avec du nitrate de plomb)

Grace à sa tige en EP robuste/incassable, ce capteur présente une très grande résistance mécanique.

Le kit de polissage fourni permet un nettoyage et une rénovation faciles de la surface de l'électrode.



Unitrode

Électrode pH combinée pour des titrages pH-métriques. Cette électrode est idéale en particulier pour :

- des titrages pH-métriques dans des échantillons difficiles, visqueux ou alcalins
- une utilisation à température élevée

Le diaphragme rodé fixe est insensible à la contamination.

Électrolyte de référence : $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$, conservation dans une solution de conservation.

Alternative : électrolyte de référence pour titrages à $T > 80 \text{ °C}$: solution Idrolyte, conservation dans l'Idrolyte.