

Application Note AN-I-034

Indagine sui processi di nucleazione con titolatori automatizzati

Utilizzo di elettrodi ionoselettivi per monitorare l'attività degli ioni liberi in una soluzione precursore

Il controllo dei processi di nucleazione di un materiale può migliorare la qualità del prodotto finale e la distribuzione dimensionale delle sue particelle. Poiché le proprietà dei materiali possono variare a seconda delle dimensioni delle particelle (cf. confinamento quantistico), la comprensione e il monitoraggio del

processo di formazione è vantaggioso per i produttori. L'uso di un titolatore automatizzato consente una visione più approfondita di alcuni di questi eventi, contribuendo ad ottenere un maggiore controllo su un processo complesso che influisce sulle proprietà del materiale finito.

Il grafico monitorato è correlato al modello LaMer, una formazione cineticamente controllata da una soluzione di precursore supersatura che subisce la formazione di nuclei. È possibile monitorare il prodotto di solubilità, gli eventi di nucleazione e la

crescita dei cristalli. Metrohm fornisce i sensori e i componenti di dosaggio necessari per studiare le condizioni ideali per scopi di indagine, sintesi e controllo del processo. Questa Application Note copre la formazione di carbonato di calcio dalla soluzione.

CAMPIONE E PREPARAZIONE CAMPIONE

Si raccomanda di avere già preparato la soluzione e un componente del precursore e di aggiungere lo ione misurato tramite un dosatore Metrohm. La

calibrazione e il preconditionamento del sensore dipendono dal sistema utilizzato per l'indagine.

ANALISI

I sensori e le soluzioni titolanti vengono utilizzati di conseguenza a seconda del materiale e delle condizioni da esaminare. Ad esempio, è stata esaminata la formazione di carbonato di calcio. È stato utilizzato un titolatore OMNIS in combinazione con moduli di dosaggio OMNIS (**Figura 1**) e un Titrando 902. Una soluzione di carbonato è stata posta in un becher di titolazione e il pH è stato regolato a 11 con una titolazione di pH SET. Dopo aver raggiunto il pH 11, è stata aggiunta una

soluzione di cloruro di calcio mentre è stata misurata la concentrazione di Ca^{2+} libero in una titolazione MET U. Contemporaneamente, è stato eseguito un MEAS U con Optrode per monitorare la trasmittanza qualitativa della soluzione. Il pH della soluzione è stato mantenuto a livello statico con il comando STAT pH eseguito tramite il 902 Titrando. Per lo screening e l'ottimizzazione dei parametri, è possibile applicare un robot campione per aumentare la produttività del campione.

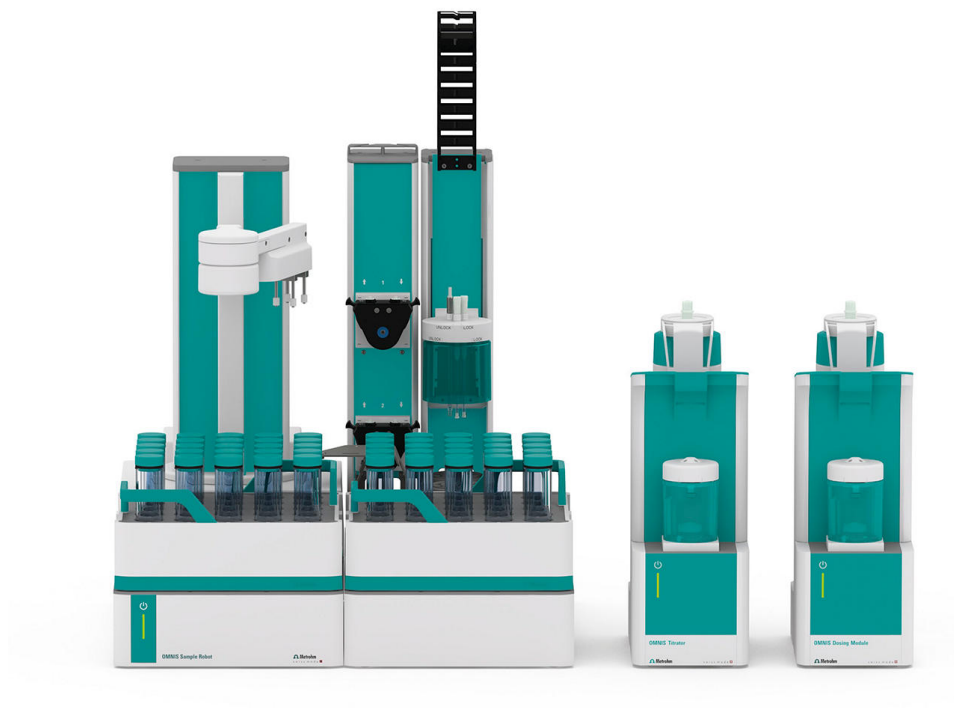


Figure 1. Titolatore OMNIS con un modulo di dosaggio OMNIS e un robot campione OMNIS S.

RISULTATI

L'osservazione della formazione di carbonato di calcio è mostrata nella **Figura 2**. All'inizio viene visualizzato il potenziale senza ioni calcio. Il calcio viene aggiunto a intervalli definiti nella soluzione contenente carbonato mentre viene monitorato il potenziale ionico Ca^{2+} . La curva U/t ottenuta rispetto a U/V è correlata al diagramma LaMer con i suoi diversi stadi. All'inizio è presente una soluzione sottosatura senza che si sia formata alcuna fase solida (I). Il potenziale aumenta a causa dell'aggiunta di ioni calcio, continuando ad aumentare fino a quando non

avviene la nucleazione (II) e si forma CaCO_3 . La trasmittanza (mostrata in arancione) diminuisce drasticamente una volta che si formano abbastanza particelle stabili. Dopo la formazione di particelle stabili, la concentrazione di ioni calcio nella soluzione diminuisce a causa della crescita delle particelle (III) e si deposita in un potenziale plateau. Il potenziale al plateau corrisponde a una concentrazione di ioni calcio definita. Questa concentrazione è uguale al prodotto di solubilità di CaCO_3 alle condizioni di reazione definite.

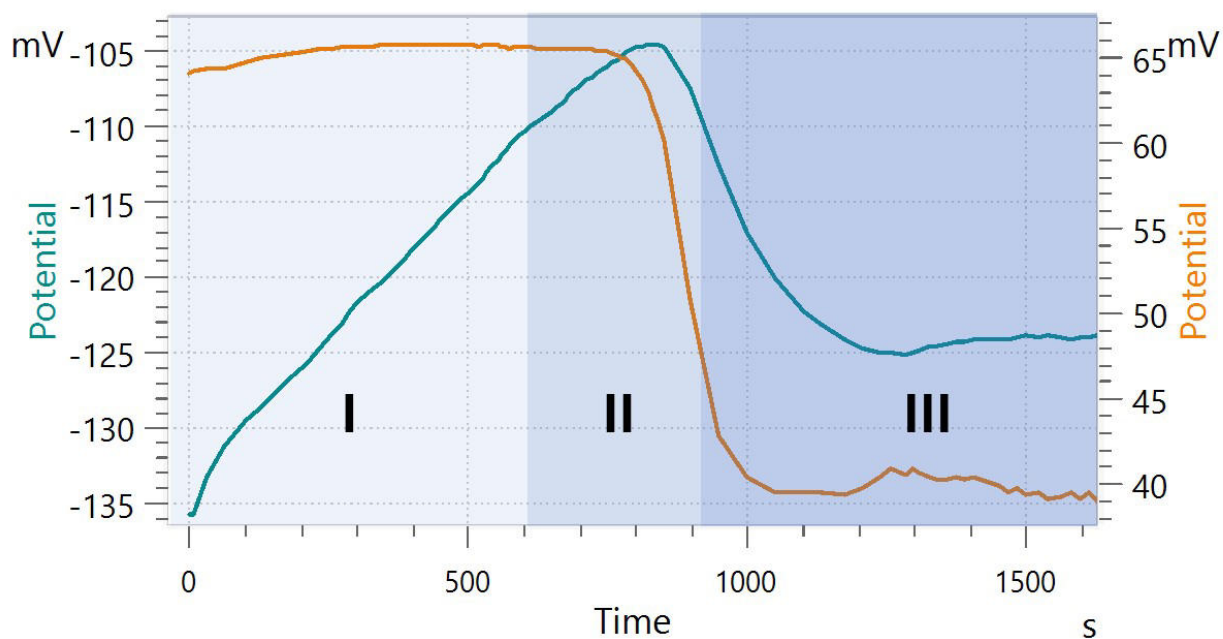


Figure 2. Esempio di curva per la formazione di carbonato di calcio. In verde c'è il potenziale degli ioni calcio liberi misurati con l'elettrodo ionoselettivo combinato Ca e in arancione il potenziale misurato con Optrode. L'esperimento è stato condotto a pH 11. Le fasi colorate descrivono la fase di prenucleazione (I), nucleazione (II) e crescita delle particelle (III).

Entrambe le curve, potenziale di calcio e potenziale di trasmittanza, possono essere fuse insieme al

comando COLLECT e possono essere visualizzate nel grafico.

CONCLUSIONE

Gli strumenti Metrohm forniscono prestazioni superiori per lo studio dei processi di nucleazione in vari campi (ad esempio, scienza dei materiali,

biomineralizzazione, prodotti farmaceutici e geologia). È possibile applicare diversi elettrodi ionoselettivi, inclusi calcio, piombo, rame e molti altri.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



907 Titrando

Titratore di fascia alta per la titolazione Karl Fischer potenziometrica e volumetrica con due interfacce di misura e unità di dosaggio Dosino.

- fino a quattro sistemi di dosaggio del tipo 800 Dosino
- titolazione dinamica (DET), monotonica (MET) e a punto finale (SET), titolazioni enzimatiche e pH-STAT (STAT), titolazione Karl Fischer (KFT)
- elettrodi intelligenti "iTrode"
- Misura con elettrodi iono-selettivi (MEAS CONC)
- Funzioni di dosaggio con monitoraggio, trasferimento liquidi
- quattro connettori MSB per ulteriori agitatori o sistemi di dosaggio
- connettore USB
- Utilizzo con software OMNIS, software *tiamo* o Touch Control
- Conforme ai requisiti GMP/GLP e FDA, nonché 21 CFR Parte 11, se necessario



906 Titrando

Titratore di fascia alta per la titolazione Karl Fischer potenziometrica e volumetrica con 2 interfacce di misura e 1 dosing drive interno.

- dosing drive integrato
- titolazione dinamica (DET), monotonica (MET) e a punto finale (SET), titolazioni enzimatiche e pH-STAT (STAT), titolazione Karl Fischer (KFT)
- Misura con elettrodi iono-selettivi (MEAS CONC)
- Funzioni di dosaggio con monitoraggio, trasferimento liquidi
- 4 connettori MSB
- **due interfacce di misura separate galvanicamente**
- Connettore USB
- Utilizzo con software OMNIS, software *tiamo* o Touch Control
- Conforme ai requisiti GMP/GLP e FDA, nonché 21 CFR Parte 11, se necessario



902 Titrando

Titolatore potenziometrico di fascia alta per la titolazione a punto finale (SET) ed enzimatica e titolazioni pH-STAT (STAT) con un'interfaccia di misura.

- fino a quattro sistemi di dosaggio del tipo 800 Dosino
- Funzioni di dosaggio con monitoraggio, trasferimento liquidi e dosaggio Tandem
- quattro connettori MSB per agitatori o sistemi di dosaggio supplementari
- ampliabile con un'interfaccia di misura supplementare
- connettore USB
- Utilizzo con software OMNIS, software *tiamo* o Touch Control
- Conforme ai requisiti GMP/GLP e FDA, nonché 21 CFR Parte 11, se necessario



Titolatore OMNIS con agitatore magnetico, senza licenza di funzionamento

Titolatore OMNIS potenziometrico, innovativo e modulare per il funzionamento autonomo o come cuore di un sistema di titolazione OMNIS. Grazie a Liquid-Adapter con tecnologia 3S, la gestione delle sostanze chimiche è più sicura che mai. Il titolatore è configurabile con moduli di misura e unità cilindriche e, in caso di necessità, può essere ampliato con un agitatore. Grazie a diverse licenze di funzionamento del software, è possibile scegliere varie modalità di misura e funzioni.

- Comando tramite PC o rete locale
- Possibilità di collegare fino ad altri quattro moduli di dosaggio e titolazione per ulteriori applicazioni o soluzioni ausiliarie
- Possibilità di collegamento di un agitatore a elica
- Disponibili varie grandezze del cilindro: 5, 10, 20 o 50 mL
- Liquid Adapter con tecnologia 3S: gestione sicura delle sostanze chimiche, trasferimento automatico dei dati del reagente originale del produttore

Modalità di misura e opzioni del software:

- Titolazione a punto finale: licenza di funzionamento "Basic"
- Titolazione a punto finale e a punto di equivalenza (monotonica/dinamica): licenza di funzionamento "Advanced"
- Titolazione a punto finale e a punto di equivalenza (monotonica/dinamica) con titolazione parallela: licenza di funzionamento "Professional"



Elettrodo iono-selettivo combinato dCa-ISE

Elettrodo calcio-selettivo combinato digitale per OMNIS.

Questo elettrodo iono-selettivo è adatto per:

- misure di ioni di Ca^{2+} ($1 \cdot 10^{-7}$ fino a 1 mol/L) in soluzioni acquose
- titolazioni (di ritorno) complessometriche (ad es. determinazione della durezza dell'acqua)

Grazie allo stelo di plastica in PP robusto/a prova di rottura e alla protezione antiurto per la membrana polimerica, questo sensore è molto resistente dal punto di vista meccanico.

Come elettrolita di riferimento viene utilizzato $\text{c}(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$.

Gli elettrodi dTrodes possono essere utilizzati con i titolatori OMNIS.



Elettrodo iono-selettivo, Pb

Elettrodo piombo-selettivo con membrana di cristallo.

Questo elettrodo iono-selettivo va utilizzato insieme a un elettrodo di riferimento ed è adatto per:

- Misure di ioni di Pb^{2+} (10^{-6} fino a 0,1 mol/L)
- Misure di ioni in volumi di campioni molto piccoli (profondità di immersione minima 1 mm)
- Titolazioni (ad es. per la determinazione di solfato con nitrato di piombo)

Grazie allo stelo di plastica in EP robusto/a prova di rottura, questo sensore è molto resistente dal punto di vista meccanico.

Il set di lucidatura fornito in dotazione permette di pulire e rinnovare facilmente la superficie dell'elettrodo.



Unitrode

Elettrodo per pH combinato per titolazione del pH.

Questo elettrodo è particolarmente indicato:

- per titolazioni del pH in campioni difficili, viscosi o alcalini
- a temperatura elevata

DII diaframma fisso a smeriglio è insensibile contro lo sporco.

Elettrolita di riferimento: $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol / L}$, conservazione in soluzione di conservazione.

In alternativa: elettrolita di riferimento per titolazioni a $T > 80^\circ\text{C}$: Idrolyte, conservazione in Idrolyte.