

Application Note AN-I-034

自動滴定装置を用いた核生成過程の解析

イオン選択性電極を用いた前駆体溶液中の遊離イオン活性のモニタリング

材料の核生成過程を制御することで、最終製品の品質や粒子の粒径分布を改善することかてきます。粒子サイズによって材料の特性が変化することがあるため(量子閉し込め効果などを参照)、形成過程を理解し監視することは製造者にとって有益です。自動滴定装置を使用することで、これらの現象のいくつかをより深く解析でき、完成材料の特性に影響を与える複雑なプロセスをより効果的に制御することが可能となります。

グラフは、過飽和状態の前駆体溶液からの動力学的制御された生成過程であるLaMerモデルに関連しています。このモデルでは、溶解度積、核生成現象、および結晶成長をモニタリングすることか可能です。メトロームは、調査、合成、およびプロセス制御のための理想的な条件を検討するために必要な電極およびトーチンクモジュールを提供しています。本アプリケーションノートでは、溶液中での炭酸カルシウムの生成について取り扱います。

サンプルと前処理

あらかじめ溶液および前駆体の一成分を準備し、測定対象のイオンをメトロームのトーシンクモジュールを用いて添加することか推奨されます。電極の校

正および事前処理は、使用するシステムに依存します。

測定

調査対象の材料や条件に応じて、電極および滴定試薬が適切に選択されます。例として、炭酸カルシウムの生成過程を検討しました。OMNIS滴定装置とOMNISトーシンクモジュール(図1)、および902タイタラントを組み合わせ使用しました。滴定ヒーカーに炭酸塩溶液を入れ、SET pH滴定によりpHを11に調整しました。pH11に達した後、カルシウム塩化物溶液を添加しながら、MET U滴定にて遊離

Ca²⁺濃度を測定しました。同時に、オフトロートを用いたMEAS Uで溶液の定性的透過率をモニタリングしました。溶液のpHは902タイタラントのSTAT pHコマンドによって一定に維持しました。ハルメータのスクリーニングや最適化には、サンプルロボットを導入することで試料処理速度を向上させることが可能です。

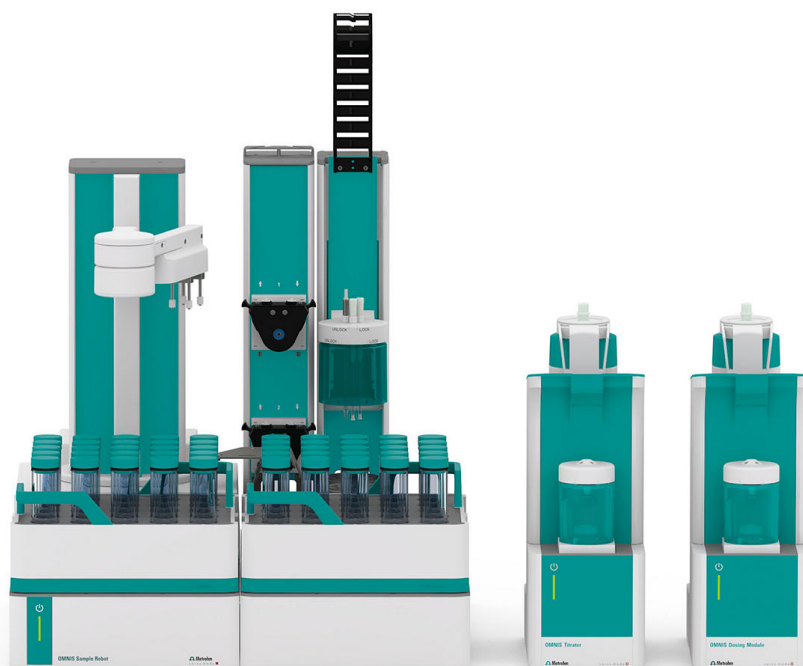


図 1. OMNIS滴定装置とOMNISドージングモジュール、およびOMNISサンプルロボットS

測定結果

炭酸カルシウム生成の観察結果を図2に示します。開始時点では、カルシウムイオンが存在しない状態の電位が表示されます。カルシウムは一定間隔で炭酸塩を含む溶液に添加され、その際に Ca^{2+} イオンの電位がモニタリングされます。得られたU/t(時間に対する電位)またはU/V(体積に対する電位)の曲線は、LaMerモデルの各段階に対応しています。最初は固体相が形成されていない未飽和溶液の状態です(I)。添加されたカルシウムイオンにより電位は上昇

し、やがて核生成が起こり(II)、 CaCO_3 が形成されます。十分な安定粒子が形成されると、オレンジ色で示された透過率は劇的に低下します。安定粒子の形成後は、粒子の成長に伴い溶液中のカルシウムイオン濃度が減少し(III)、電位は一定のフラット(一時的な停滞状態)に達します。このフラット(一時的な停滞状態)の電位は、特定のカルシウムイオン濃度に対応し、これは反応条件下における CaCO_3 の溶解度積に等しいことを示しています。

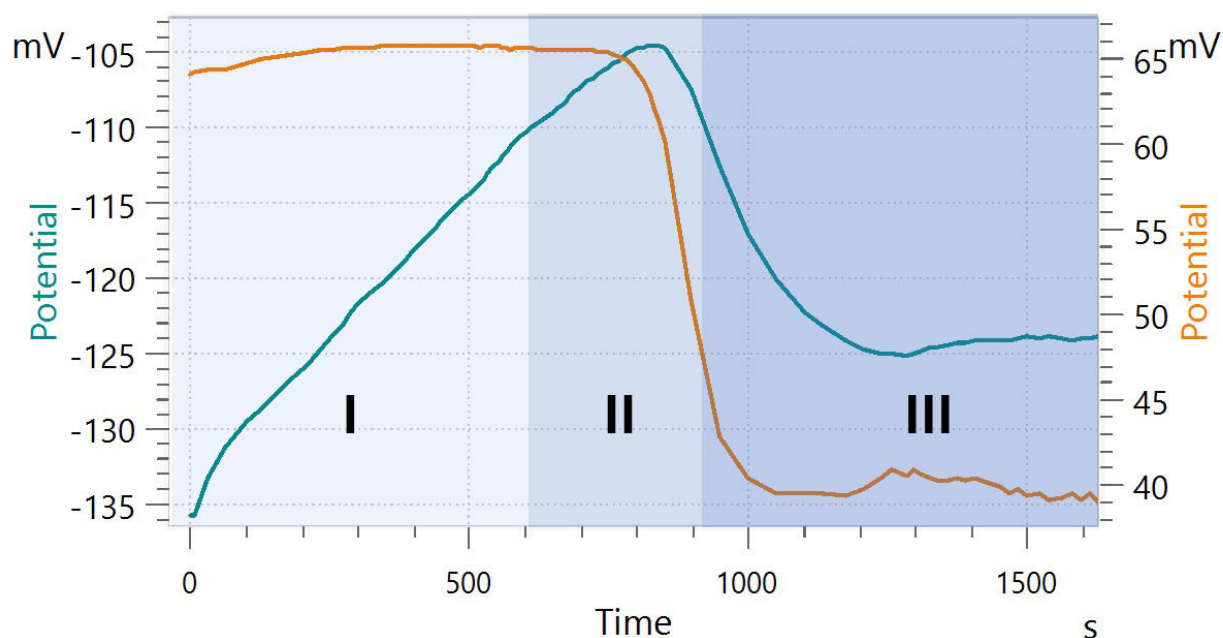


図2. 炭酸カルシウム生成の例示曲線です。緑色はカルシウムイオン選択性電極を用いて測定した遊離カルシウムイオンの電位を示し、オレンジ色はOptrodeで測定した電位を示しています。実験はpH11で実施されました。各色で示された段階は、前核生成相 (I)、核生成 (II)、および粒子成長 (III) を表しています。

カルシウム電位曲線と透過率電位曲線の両方は、COLLECTコマンドを使用して一つに統合し、1つの

グラフとして表示することが可能です。

結論

メトロームの機器は、材料科学、生体鉱化作用、医薬品、地質学など、さまざまな分野における核生成過程の解析において優れた性能を発揮します。カル

シウム、鉛、銅など、多様なイオン選択性電極の使用が可能です。

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平和島6-1-1
null 東京流通センター アネックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



907 Titrando

2つの測定インターフェースと Dosino トーシンクユニットを備えた、カール フィッシャー電位差滴定、および容量滴定のためのハイエント滴定装置。

- タイプ 800 Dosino のトーシンクテハイスシステムが 4 つまで
- 変動滴下量当量点滴定 (DET)、等量滴下当量点滴定 (MET)、終点滴定 (SET)、酵素滴定および pH STAT 滴定 (STAT)、カール フィッシャー滴定 (KFT)
- インテリシエント電極「iTrode」
- イオン選択性電極を用いた測定 (MEAS CONC)
- モニタリンク、LQH を備えたトーシンク機能
- 追加のスターラーまたはトーシンクテハイスシステムのための 4 つの MSB コネクタ
- USB コネクタ
- OMNIS Software、*tiamo* ソフトウェアもしくは Touch Control を適用
- GMP/GLP 基準および FDA 基準 21 CFR Part 11 の要件を満たしています(必要な場合)



906 Titrando

2つの測定インターフェースと内蔵トーシンクテハイスを備えた、カール フィッシャー 電位差滴定および容量滴定のためのハイエンド滴定装置。

- 内蔵式トーシンクテハイス
- 変動滴下量当量点滴定 (DET)、等量滴下当量点滴定 (MET)、終点滴定 (SET)、酵素滴定および pH STAT 滴定 (STAT)、カール フィッシャー 滴定 (KFT)
- イオン選択性電極を用いた測定 (MEAS CONC)
- モニタリンク、リキットハントリンクを備えたトーシンク機能
- 4つの MSB コネクタ
- 絶縁処理の施された2つの測定インターフェース
- USB コネクタ
- OMNIS Software、*tiamo* ソフトウェアもしくは Touch Control を適用
- GMP/GLP 基準および FDA 基準 21 CFR Part 11 の要件を満たしています(必要な場合)



OMNIS

スタントアローン稼働またはOMNIS滴定システムのメインハートとしての、革新的なモジュール式のOMNIS電位差滴定装置です。3Sリキットアタフタテクノロジーにより、化学物質の取り扱いに関してはこれまでにないほどの安全性を誇ります。滴定装置は測定モジュールおよびシリンターユニットによって自由にコンフィグレーションすることかでき、必要に応じてスターラで拡張することも可能です。様々なソフトウェア機能ライセンスにより、色々な測定モードおよび機能の使用が可能です。

- ハソコンまたはローカルネットワークを介した制御
- 他のアプリケーションまたは補助溶液のための他の滴定モジュールもしくはトーションクモジュールが4つまで接続可
- フロヘラスターラの接続可
- 様々なシリンターサイズに対応: 5、10、20、50 mL
- 3Sテクノロジーによるリキットアタフター: 化学物質の安全な取り扱い、メーカーのオリジナル試薬データの自動伝送

測定モードおよびソフトウェアオプション:

- 終点滴定: 機能ライセンス「Basic (ベーシック)」
- 終点滴定および当量点滴定 (等量/変動): 機能ライセンス「Advanced (アトハンスト)」
- 並行滴定を伴う終点滴定および当量点滴定 (等量/変動): 機能ライセンス「Professional (プロフェッショナル)」



Eco Titrator

ヒルトインのマクネチックスターラおよびタッチセンサーユーザーインターフェース付きのコンパクトな Eco Titrator は、ルーチン分析に理想的です。これは、いかなるときもGLPに適合した結果を、最小限のスペース要件 (およそ DIN A4) にて提供します。

ほぼすべての電位差滴定にて汎用的に使用可能。たとえば

- 食品: 酸性度、塩化物、ヒタミンC、油脂のヨウ素価および過酸化価
- 水質分析: 炭酸塩硬度およびCa/Mg硬度、塩化物、硫酸、過マンガン酸塩指数
- 石油化学: 酸/塩基価、硫酸塩およびメルカフタン、塩化物、臭素価
- 電気めっき: 総酸価、金属含有量、塩化物
- 界面活性剤分析: 陰イオン、陽イオン、および非イオン界面活性剤
- Optrodeを用いた測光: p値およびm値、金属、水硬度



dCa ISE

OMNIS用デジタル複合カルシウム選択性電極。

このイオン選択性電極は以下の用途に適しています:

- 水性溶液における Ca^{2+} (1×10^{-7} ~ 1 mol/L) のイオン測定
- 錯(逆)滴定 (たとえば水の硬度の測定など)

頑丈で耐破損性のホリフロヒレン製合成樹脂シャフト、および高分子膜のための衝撃保護により、これは機械的に非常に耐性の高いセンサーとなっています。

参照内部液として、および保管のため $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ を使用します。

dTrodeは OMNIS Titratorにて使用できます。



Pb

結晶皮膜を有する鉛選択性電極。

このイオン選択性電極は参照電極と組み合わせて使用しなければならず、以下の用途に適しています：

- Pb^{2+} (10^{-6} ~ 0.1 mol/L) のイオン測定
- ごく少量のサンプルでのイオン測定 (最小浸漬深度 1 mm)
- 滴定 (例えば硝酸鉛を用いた硫酸の測定のためなど)

頑丈で耐破損性のEP製プラスチックシャフトにより、これは機械的に非常に耐性の高いセンサーとなっています。

同梱の研磨セットにより、電極表面の洗浄および再生が簡単になります。



Unitrode

pH滴定のための複合pH 電極。これは、特に以下の用途に適しています：

- 困難なサンプル、粘性のあるサンプル、あるいはアルカリ性のサンプルにおけるpH滴定
- 高温時

固定クラントジョイントタイアフラムは汚れに対して耐性があります。

参照内部液: $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ 、保存液で保管。

代替: $T > 80^\circ \text{C}$ での滴定用参照内部液: イトロライト、イトロライトで保管。