

Application Note AN-I-034

Investigation of nucleation processes with automated titrators

Using ion-selective electrodes to monitor free ion activity in a precursor solution

Controlling the nucleation processes of a material can improve the quality of the final product and size distribution of its particles. As material properties can vary depending on the particle sizes (*cf.* quantum confinement), understanding and monitoring the formation

process is beneficial for manufacturers. Using an automated titrator allows deeper insight into some of these events, helping to gain more control over a complex process which affects the properties of the finished material.

The monitored graph is related to the LaMer

model, a kinetically controlled formation from a supersaturated precursor solution which undergoes nuclei formation. It is possible to monitor the solubility product, nucleation events, and crystal growth. Metrohm provides the required sensors and dosing components to

SAMPLE AND SAMPLE PREPARATION

It is recommended to already have the solution and one component of the precursor prepared and to add the measured ion via a Metrohm

EXPERIMENTAL

Sensors and titrant solutions are used accordingly depending on the material and conditions to be investigated. As an example, the formation of calcium carbonate was examined. An OMNIS titrator was used in combination with OMNIS dosing modules (**Figure 1**) and a 902 Titrand. A carbonate solution was placed in a titration beaker and the pH was adjusted to 11 with a SET pH titration. After pH 11 was reached, a calcium chloride

investigate the ideal conditions for investigation, synthesis, and process control purposes. This Application Note covers the formation of calcium carbonate from solution.

dosing device. Sensor calibration and preconditioning depends on the system used for the investigation.

solution was added while the free Ca^{2+} concentration was measured in a MET U titration. Concurrently, a MEAS U with the Optrode was executed to monitor the qualitative transmittance of the solution. The pH of the solution was held at a static level with the STAT pH command executed via the 902 Titrand. For screening and optimizing parameters, a sample robot can be applied to increase sample throughput.

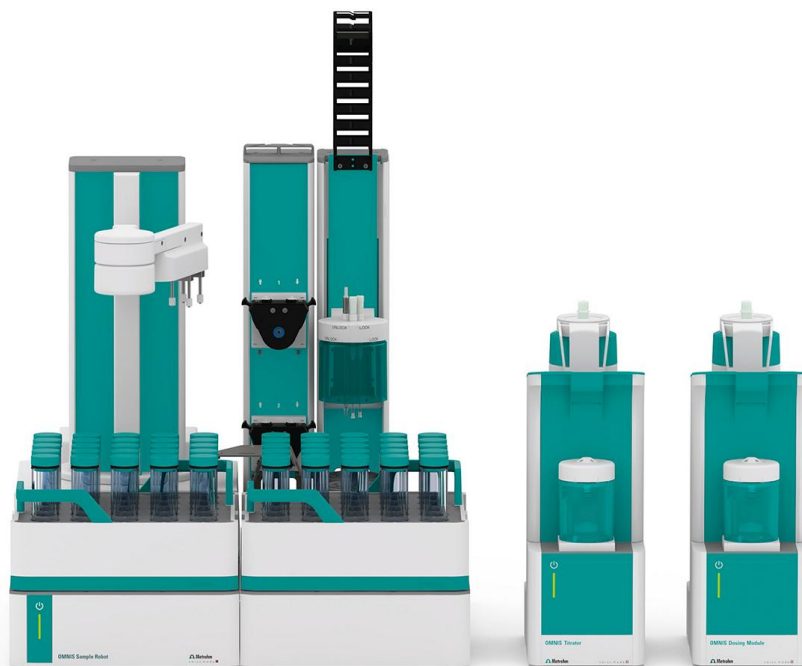


Figure 1. OMNIS Titrator with an OMNIS Dosing Module and an OMNIS sample robot S.

RESULTS

The observation of calcium carbonate formation is shown in **Figure 2**. At the beginning, the potential without any calcium ions is displayed. Calcium is added at defined intervals into the carbonate-containing solution while the Ca^{2+} ion potential is monitored. The obtained U/t resp. U/V curve is related to the LaMer diagram with its different stages. At the beginning, an undersaturated solution is present without any solid phase formed (I). The potential increases due to added calcium ions, continuing to

increase until nucleation takes place (II) and CaCO_3 forms. The transmittance (shown in orange) decreases dramatically once enough stable particles are formed. After the formation of stable particles, the calcium ion concentration in the solution decreases due to particle growth (III) and settles into a potential plateau. The potential at the plateau corresponds to a defined calcium ion concentration. This concentration equals the solubility product of CaCO_3 at the defined reaction conditions.

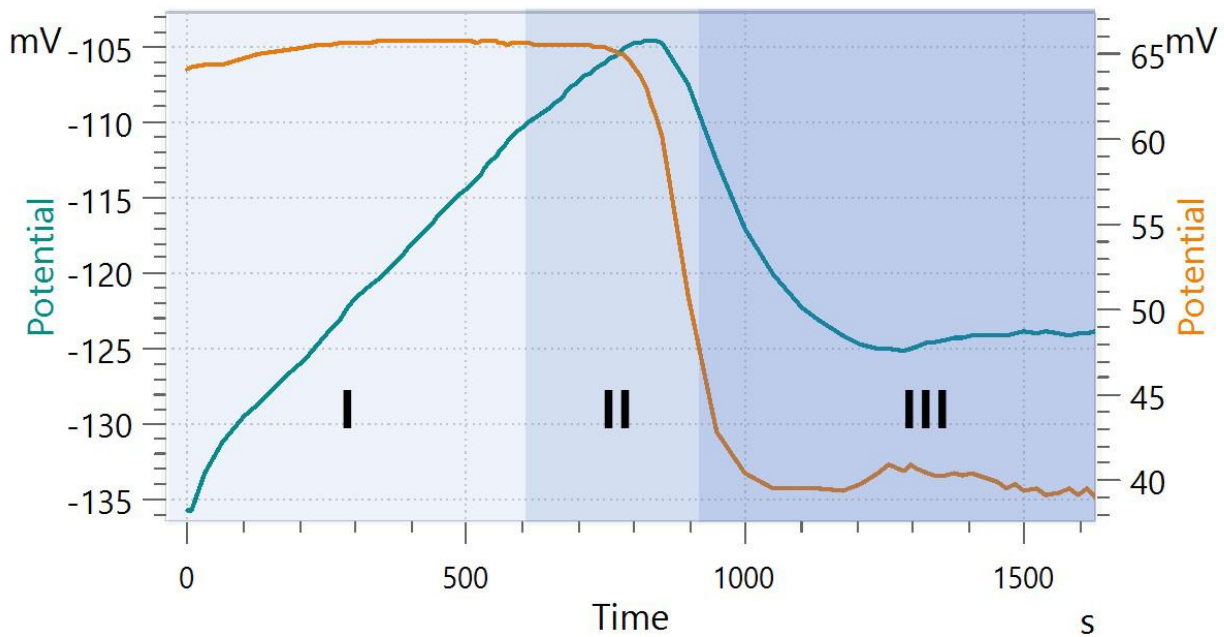


Figure 2. Example curve for calcium carbonate formation. In green is the potential of the free calcium ions measured with the combined Ca ion-selective electrode, and in orange, the potential measured with the Optrode. The experiment was carried out at pH 11. The colored phases describe the prenucleation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

Both curves, calcium potential and transmittance potential, can be fused together with the

COLLECT command and can be displayed in one graph.

CONCLUSION

Metrohm instruments provide superior performance for investigation of nucleation processes in various fields (e.g., materials science, biomineralization, pharmaceuticals, and

geology). Different ion-selective electrodes can be applied including calcium, lead, copper, and much more.

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

CONFIGURATION



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ド滴定装置。

- タイフ 800 Dosino のトーシンクテハイスシステムか 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 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ド滴定装置。

- 内蔵式ヒュレットドライブ
- 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、LQH 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リキットアダプ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ダプター: 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

ヒルトインのマグ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: $c(\text{KCl}) = 3$ 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。