

Application Note AN-PAN-1063

Inline-Analyse von Borat- und Sulfatlösungen mit Raman-Spektroskopie

Bor ist ein Halbmetall, das in der Natur in Form von Borax (Natriumtetraborat) und anderen Oxiden vorkommt [1]. Borsäure (H_3BO_3) wird aus Borax gewonnen und in verschiedenen industriellen Anwendungen genutzt, wie beispielsweise im Bereich Glasherstellung, Elektronik, Reinigungsmittel, Lebensmittelkonservierung u.v.m. [2].

Borsäure kann durch verschiedene Prozesse aus Borax hergestellt werden. Schwefelsäure wird hauptsächlich bei der Borax-Synthese verwendet, da davon ausgegangen wird, dass sie nur minimale Auswirkungen auf die Umwelt hat.

Im Jahr 2021 wurde der Borsäuremarkt auf 706,52 Millionen US-Dollar geschätzt und soll bis 2030 1.169,89 Millionen US-Dollar erreichen [3]. Mit dem Wachstum des Marktes steigt auch der Bedarf an einem kosteneffizienteren und umweltfreundlicheren Produktionsprozess.

Diese Process Application Note zeigt die hervorragende Leistung des PTRam Analyzer von Metrohm Process Analytics bei der Inline-Messung von Borsäure- und Natriumsulfatlösungen im sehr niedrigen Konzentrationsbereich (<100 mg/L).

EINLEITUNG

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Borsäure aus Borax herzustellen. Bei einigen dieser Prozesse kommen starke Säuren wie Salpetersäure oder Chlorsäure zum Einsatz. Die Produktionskosten sind jedoch aufgrund der Wartungskosten bei Verwendung dieser Chemikalien hoch. Den geringsten ökologischen Fußabdruck besitzt Schwefelsäure, die daher hauptsächlich zum Einsatz kommt (Reaktion 1).

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3 + 5H_2O$$

borax boric acid

Reaktion 1. Borsäure kann durch die Reaktion von Borax mit Schwefelsäure hergestellt werden.

Die Maximierung der Produktionseffizienz und die Reduzierung der Kosten in einer Borsäureproduktion ist durch die Überwachung und Steuerung der Natriumsulfat-Menge (Na_2SO_4) in der Kristallisationsphase möglich (Abbildung 1). Sobald die Reagenzienkonzentrationen außerhalb festgelegter Grenzwerte liegen und die Chemikaliendosierung nicht kontrolliert wird, steigt der Anteil an Ausschuss und somit die Höhe der Produktionskosten.

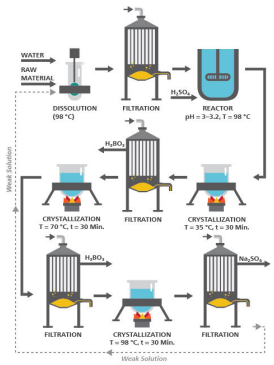


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Borsäureproduktion aus Borax (nach [4]).

Traditionell erfolgt die Quantifizierung der gewünschten Bestandteile in den gemischten Chemikalien bzw. Lösungen gravimetrisch durch vorherige Auftrennung [5]. Mit dieser gebräuchlichen Methode können die Konzentrationen von H_3BO_3 [6] und Na_2SO_4 [7] überwacht werden. Durch aufwändige Probenvorbereitungsmethoden und manuelle Datenauswertung entstehen jedoch praktische Herausforderungen. Darüber hinaus liefert die gravimetrische Analyse den Benutzern keine Prozessinformationen in Echtzeit.

Für eine optimale Borsäureproduktion müssen

mehrere Parameter sicherer, effizienter und schneller überwacht werden. Dies wird über eine Inline-Prozessanalyse mit reagenzienfreier Spektroskopie (z.B. Raman) möglich.

Metrohm Process Analytics bietet den PTRam Analyzer (Abbildung 2) an, der den direkten Vergleich von "Echtzeit"-Spektraldaten aus dem Prozess mit einer Referenzmethode (z.B. Titration) ermöglicht. Dadurch können Bediener ein einfaches, aber unverzichtbares Kalibriermodell erstellen, mit dem während Borsäure-Produktion quantitative Ergebnisse erzielt werden und darüber hinaus auch weitere Informationen erhalten werden können (z.B. Aussage über Ausreißer oder Vorhandensein von Probe u.v.m.). Die Prozessüberwachung läuft ohne weiteren Eingriff oder der Notwendigkeit der Probenentnahme ab.



Abbildung 2. Der PTRam Analyzer eignet sich für die quantitative Inline-Prozessanalyse.

APPLIKATION

Verwendete Laserwellenlänge: 785 nm. Für diese Studie wurden Einzelsalz- und Mischsalzlösungen bestehend aus H_3BO_3 und Na_2SO4 verwendet. Die Kalibrierung und Modellierung erforderte nur eine minimale Anzahl an Referenzmessungen.

Eine der vielen Möglichkeiten der Raman-Spektroskopie ist die Materialidentifizierung. Die meisten Materialien können anhand ihrer spezifischen Raman-Signatur identifiziert werden, da sie scharfe, charakteristische Peaks aufweisen, die als molekularer Fingerabdruck dienen. Das Spektrum enthält nicht nur Informationen über die Zusammensetzung der Probe, sondern auch über die Konzentrationen ihrer Bestandteile, die direkt proportional zur Intensität des Peaks im Spektrum sind. Aufgrund der spektralen Unterschiede sind Raman-Analysatoren in der Lage, chemische Substanzen zu identifizieren, zu bestätigen und gleichzeitig auch zu quantifizieren. Der Branchenmix ist sehr vielfältig und reicht von der Halbleiterindustrie, über die Lebensmittel- und Pharmaindustrie bis hin zur chemischen oder petrochemischen Industrie.

ERGEBNISSE

Borsäuresalz und Natriumsulfatsalz weisen intensive Raman-Banden bei 880 cm-1 und 993 cm-1 auf (Abbildung 3). In dieser Applikationsstudie konnten Nachweisgrenzen (LOD) für H_3BO_3 und Na_2SO_4-Lösungen von 15 mg/L (15 mg/L BO_3^{3-}) und 10 mg/L (7 mg/L SO_4^{2-}) ermittelt werden (Tabelle 1). Dies zeigt deutlich die Fähigkeit der Inline-Raman-Spektroskopie zur genauen und reproduzierbaren quantitativen Analyse selbst bei niedrigen Analytkonzentrationen.

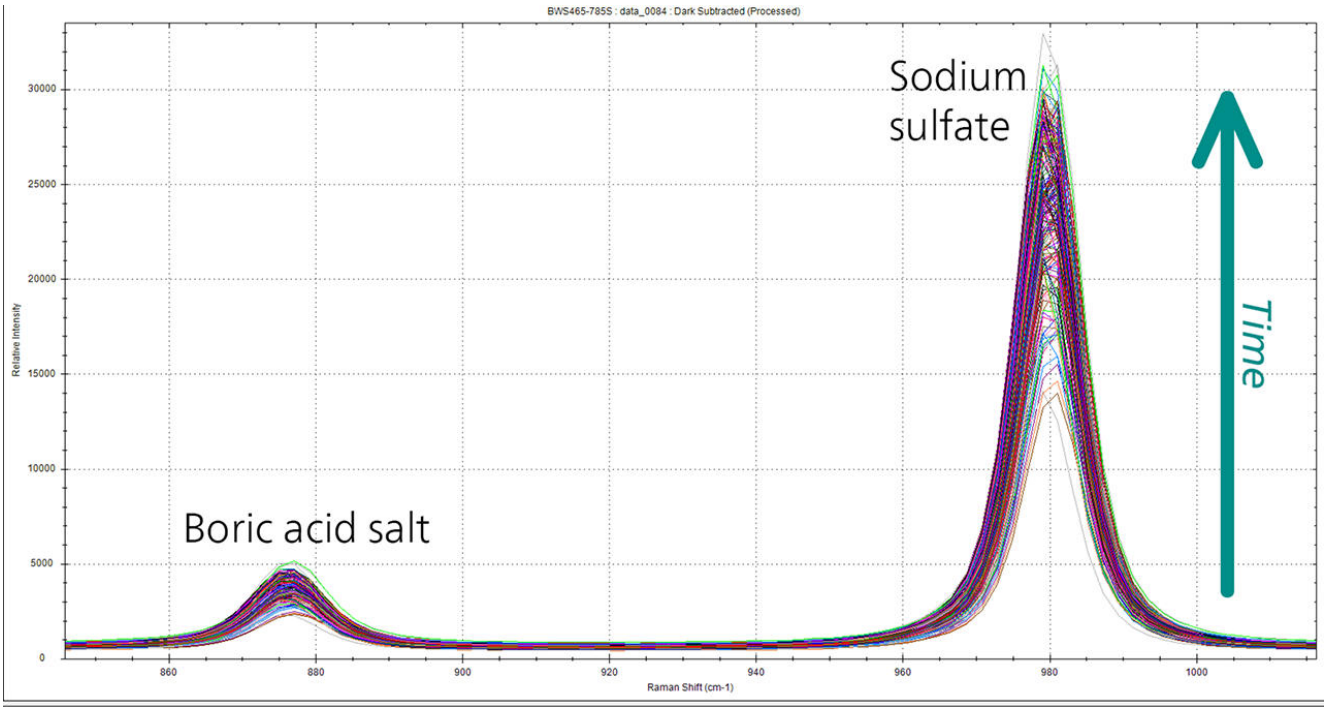


Abbildung 3. Raman-Spektren aus der Reaktionsstufe. Borsäuresalz (links) und Natriumsulfat (rechts) zeigen klar definierte Peaks.

Tabelle 1. LOD (Nachweisgrenze in mg/L) von H3BO3 und Na2SO4 Lösungen mit der Vorhersage durch die Inline-Raman-Spektroskopie.

† Standardfehler der Vorhersage ohne Bias-Korrektur; ‡ H3BO3 und Na2SO4, mg/L; * BO33- und SO42-, mg/L. st: Salzgewicht. io: Ionengewicht.

Parameter	Faktoren	Konzentrationsbereich (mg/L)	SEP†	LOD_{st}‡	LOD_{io}*
H_3BO_3 Lösung	2	0–80	4.6	15.2	14.5
Na_2SO_4 Lösung	2	0–80	3.1	10.2	6.9
H_3BO_3 in 1 g/L Na_2SO_4	2	0–80	10.1	33.3	31.6
Na_2SO_4 in 5 g/L H_3BO_3	2	0–80	3.5	1.6	7.8

FAZIT

Die Inline-Raman-Spektroskopie ist optimal geeignet, um die Borat- und Sulfatkonzentration in der Borsäureproduktion kontinuierlich zu bestimmen. Selbst geringe Konzentrationen lassen sich hervorragend reproduzierbar erfassen. Damit ergeben sich viele Vorteile. Mit der Expansion des Borsäuremarktes steigt die Nachfrage nach einer effizienten und umweltfreundlichen Produktion. Der PTRam Analyzer von Metrohm Process Analytics ermöglicht die reagenzienfreie Inline-Prozessüberwachung nahezu in Echtzeit. Durch die Identifizierung der Produktzusammensetzung anhand molekularer Informationen im Spektrum und die Bereitstellung präziser quantitativer Ergebnisse stellt die Raman-Spektroskopie einen echten Mehrwert für die Borsäureproduktion dar und bewältigt die Herausforderungen, die sonst mit herkömmlichen Methoden verbunden sind.

VORTEILE DER RAMAN-SPEKTROSKOPIE IM PROZESS

- Qualität: Präzisere Ergebnisse durch repräsentative Probenmessung, frühzeitige Erkennung von Fehlern erhöhen die Anlagen- und Produktsicherheit
- Rentabilität: Erhöhter Produktdurchsatz und Kosteneinsparung von Rohstoffen und Betriebsmitteln
- Automation: Prozessoptimierung in Echtzeit, Verbesserung des Prozessverständnisses: tiefere Einblicke in chemische Reaktionen, die im Herstellungsprozess ablaufen



REFERENZEN

1. *Bor | Eigenschaften, Verwendungen und Fakten | Britannica.* https://www.britannica.com/science/boron-chemical-element (abgerufen am 21.08.2023).
2. *Borabbau: Quellen und Hauptproduzenten | Borate heute.* https://borates.today/boron-mining-sources-and-major-producers/ (abgerufen am 21.08.2023).
3. *Bis 2030 soll der Markt für Borsäure einen Wert von rund 1.169,89 Millionen US-Dollar erreichen.* https://www.precedenceresearch.com/boric-acid-market (abgerufen am 22.07.2022).
4. Mergen, A.; Demirhan, M. H.; Bilen, M. Nasschemische Aufbereitung von Borsäure aus Borax. *Adv. Pulvertechnologie.* **2003**, *14* (3), 279–293. https://doi.org/10.1163/1568552036068594 7.
5. *Gravimetrische Analyse | Definition, Schritte, Typen und Fakten | Britannica.* https://www.britannica.com/science/gravimetric-analysis (abgerufen am 21.08.2023).
6. Childs, M. P. Quantifizierung der Borsäurekonzentration und der Verluste durch Verdampfung in der PASTA-Anlage., Texas A&M University, 2016.
7. Natriumsulfat für industrielle Zwecke – Bestimmung des Sulfatgehalts – Berechnungsmethode und gravimetrische Bariumsulfatmethode, Juli 1975.

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

KONFIGURATION



PTRam Process Analyzer

Der **PTRam Process Analyzer** ist ein Raman-Analysengerät mit Laseranregung bei einer Wellenlänge von 785 nm für die Produkt- und Prozessentwicklung und kommt in Laboren und Versuchsanlagen zum Einsatz. Er verfügt über ein hochleistungsfähiges, präzises, robustes und zuverlässiges Raman-System mit Selbstkalibrierung und automatisierter Leistungsvalidierung, um die Gültigkeit jeder Messung sicherzustellen.

Dieses System mit einem Probenkanal hat eine Lichtleitersonde in Laborqualität mit einem durch den Benutzer ersetzbaren Schaft. Der PTRam Process Analyzer kann in ein 19-Zoll-Rack eingebaut werden. Der PTRam Process Analyzer arbeitet mit der Vision-Software und kann mit einer 2060 Human Interface verbunden werden.