



Application Note AN-RS-048

Phosphat-Speziation mittels Raman-Spektroskopie

Eine einfachere Alternative zu nasschemischen Analysemethoden

Phosphate sind ein wesentlicher Bestandteil zahlreicher industrieller Prozesse, von der Landwirtschaft und Lebensmittelproduktion bis hin zur Wasseraufbereitung und Pharmazeutika. Die Fähigkeit, die Umwandlung verschiedener Phosphatarten – wie Phosphorsäure (H_3PO_4), Dihydrogenphosphat (H_2PO_4^-), Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-}) und Phosphat (PO_4^{3-}) – genau zu identifizieren und zu überwachen, ist für die Optimierung dieser Prozesse und die Gewährleistung

der Einhaltung gesetzlicher Standards von entscheidender Bedeutung. Jede Phosphationenart weist einzigartige chemische Eigenschaften und Verhaltensweisen auf, die ihre Reaktivität, Löslichkeit, Reaktion auf Anregung und Rolle in industriellen Anwendungen beeinflussen.

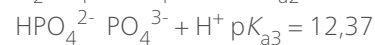
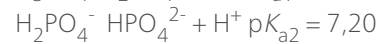
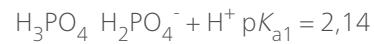
Diese Application Note demonstriert die Fähigkeit des tragbaren Raman-Spektrometers MIRA XTR von Metrohm, Phosphationen zu spezifizieren.

EINFÜHRUNG

Die Raman-Spektroskopie ermöglicht eine berührungslose Echtzeitüberwachung komplexer chemischer Systeme. Raman bietet dem Benutzer eine außergewöhnliche Probennahmefreundlichkeit und -genauigkeit, insbesondere in rauen Umgebungen wie bei der Prüfung starker Säuren. Seine hohe Spezifität und Empfindlichkeit gegenüber kleinen Strukturänderungen in einem Molekül machen es zu einem idealen, sensitiven Werkzeug für die Artbildung. Diese Anwendung beschreibt die Verwendung tragbarer Raman-Geräte zur Überwachung von Phosphatarten während einer Säure-Base-Titration [1].

Die Umwandlung von Phosphatspezies von Phosphorsäure über ihre deprotonierten Formen zum

einfachen Phosphation kann mittels Raman-Spektroskopie verfolgt werden. Der Protonierungszustand von Phosphat hat erhebliche Auswirkungen auf industrielle Herstellungsprozesse und Anwendungen wie die Düngemittelanwendung, die Abwasserbehandlung und den Korrosionsschutz [2].



Durch das Verstehen und Verfolgen dieser Änderungen wird die Verwendung von Phosphaten optimiert, unerwünschte Nebenreaktionen verhindert und die Prozessstabilität aufrechterhalten.

METHODE

Mithilfe der Raman-Spektroskopie wurden Phosphatspezies während der Säure-Base-Titration von Phosphorsäure direkt überwacht.

Probenvorbereitung: Eine experimentelle Lösung aus 2 % Phosphorsäure (v/v) wurde aus einer 10 %igen

Phosphorsäure-Stammlösung (Sigma-Aldrich) mit deionisiertem Wasser hergestellt. Das Titriermittel war eine 5 mol/l NaOH-Lösung, die durch Verdünnen von 10 mol/l NaOH mit deionisiertem Wasser hergestellt wurde.

Tabelle 1. Titrations- und tragbare Raman-Geräte und -Reagenzien.

Ausrüstung
Titration 907 Titrande tiamo 2.5 Software 801 Rührer 800 Dosen (20 ml)
Raman MIRA XTR mit XLWD-Linse MIRA Cal DS-Software
Reagenzien 2%ige Phosphorsäure 5 mol/L NaOH Deionisiertes Wasser

MESSUNG

Ein automatischer Titrator 907 Titrande (**Abbildung 1**) wurde verwendet, um die 2%ige Phosphorsäure gegen standardisierte 5 mol/L NaOH-Lösungen zu titrieren. An jedem Sollwert wurde der pH-Wert der Probe gemessen und das Raman-Spektrum mit MIRA XTR (**Abbildung 1**).

Von der Oberfläche der Lösung wurden Raman-Daten gesammelt. Alternativ können Raman-Daten auch direkt aus der Lösung mittels Immersionsaufsatz oder durch die Glaswand des Titrationsgefäßes gewonnen werden.



Abbildung 1. Zur gleichzeitigen Erfassung von pH- und Raman-Daten wurden der 907 Titrande (oben) und der MIRA XTR (unten) von Metrohm verwendet.

Tabelle 2. Für diese Studie verwendete Betriebsvoreinstellungen für MIRA XTR.

Parameter	Einstellung
Laserleistung	50 mW
Integrationszeit	30 Sekunden
Durchschnittswerte	3
Raster	AUS

ERGEBNISSE

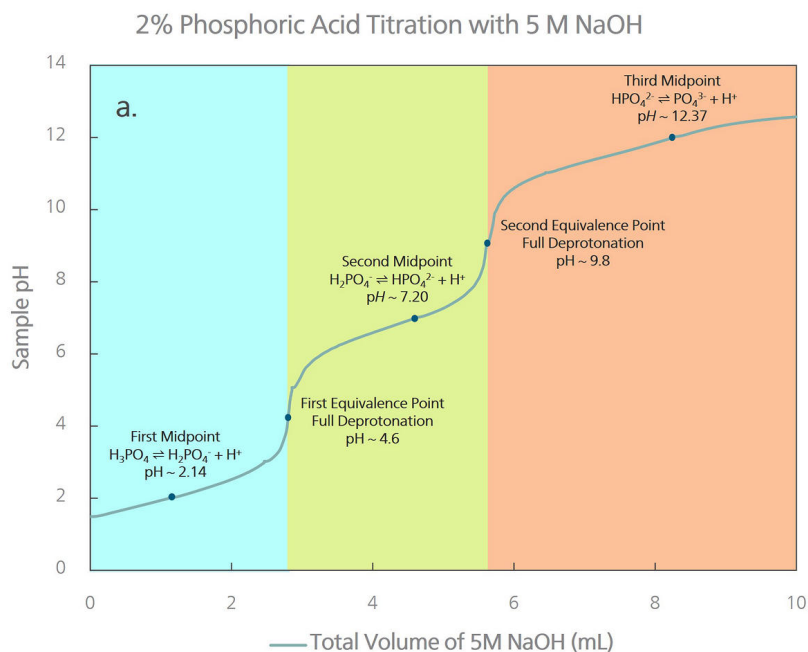
Der erste, zweite und dritte Halbäquivalenzpunkt der Phosphorsäure liegen bei etwa pH 2, pH 7 bzw. pH 12 (**Abbildung 2a**). Diese entsprechen weitgehend dem pK_A Werte für jeden Deprotonierungsschritt von Phosphorsäure. Ebenso folgen auf den ersten und zweiten Äquivalenzpunkt bei etwa pH 4 und pH 9 eine vollständige Deprotonierung (**Abbildung 2a**). Die Raman-Spektren an den verschiedenen Äquivalenzpunkten zeigten deutliche Unterschiede

(**Abbildung 2b–d**).

Abbildung 2b zeigt die Änderungen, die zwischen pH 1–5 auftreten. Der Gipfel bei 890 cm^{-1} , verbunden mit der symmetrischen Dehnung $\nu_s(\text{P}(\text{OH})_3)$ von H_3PO_4 , wechselt zu 876 cm^{-1} , was der symmetrischen Streckung entspricht $\nu_s(\text{P}(\text{OH})_2)$ von H_2PO_4^- . Der Gipfel bei 1078 cm^{-1} , zurückzuführen auf die symmetrische Streckung $\nu_s(\text{PO}_2)$, erhöht sich allmählich [1].

Bei der Titration von pH 5 auf 9 (**Abbildung 2c**), beobachtet man, dass die Peaks bei 876 und 1078 cm^{-1} (verbunden mit H_2PO_4^-) allmählich abnehmen, und dass ein neuer Peak bei 990 cm^{-1} erscheint, zurückzuführen auf die symmetrische Dehnung $\nu_s(\text{PO}_3)$ von HPO_4^{2-} . Schließlich steigt der pH-Wert von 9 auf 13 (**Abbildung 2d**), der 990 cm^{-1} Peak

verschwindet allmählich, und ein neuer Peak bei 937 cm^{-1} entsteht, was auf den symmetrischen Streckmodus zurückzuführen ist $\nu_1(\text{PO}_4)$. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich Änderungen im Protonierungszustand von Phosphaten während Titrationsreaktionen mithilfe der Raman-Spektroskopie wirksam verfolgen lassen.



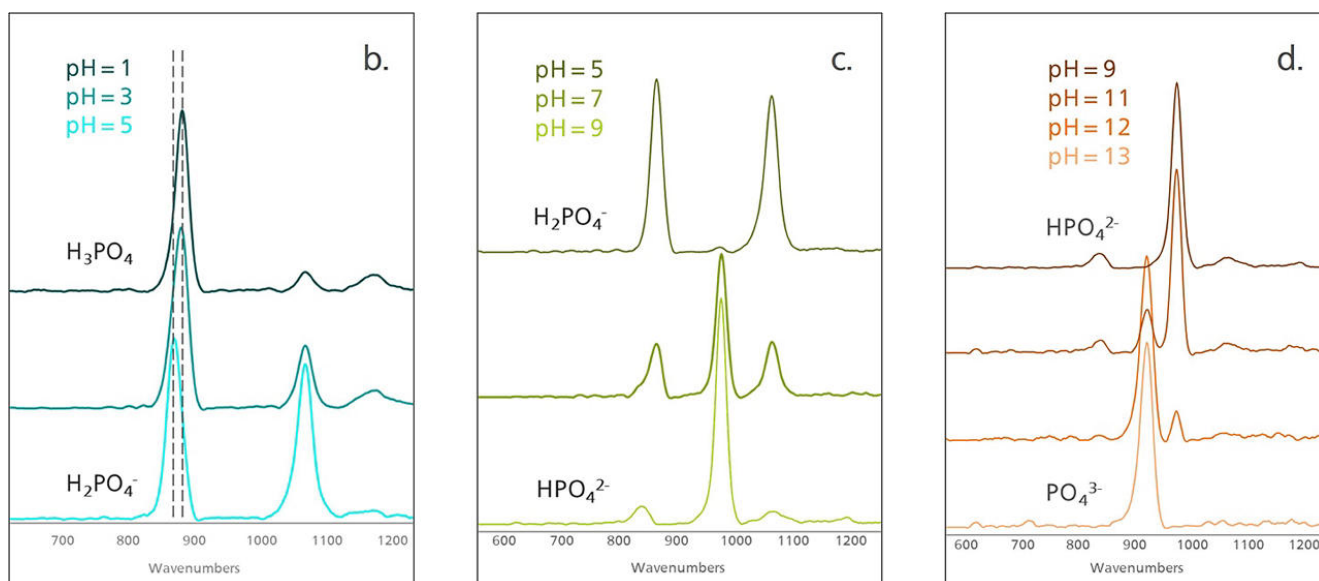


Abbildung 2. a) Titrationskurve der 2%igen Phosphorsäure gegen 5 mol/L NaOH-Lösung. Raman-Spektren der Titration im gesamten Bereich von b) pH 1–5, c) pH 5–9 und d) pH 9–13 zeigen die Spektren verschiedener Spezies an verschiedenen Deprotonierungspunkten.

FAZIT

Die Raman-Spektroskopie ermöglicht eine Echtzeitanalyse der in der Lösung vorhandenen Analytspezies und erlaubt so eine präzise Identifizierung von Phosphationen bei deren Umwandlung infolge von pH-Änderungen. Ein kleines tragbares Raman-System wie MIRA XTR ermöglicht eine schnelle und direkte Bestätigung nasschemischer

Techniken wie der Titration, ohne dass Reagenzien oder eine komplexe Probenvorbereitung erforderlich sind. Darüber hinaus ermöglicht es die kontinuierliche Überwachung dynamischer Systeme, bietet detaillierte und genaue Einblicke in den Artbildungsprozess und reduziert das Potenzial für Messfehler.

REFERENZEN

1. Lackey, H. E.; Nelson, G. L.; Lines, A. M.; et al. Reimagining PH Measurement: Utilizing Raman Spectroscopy for Enhanced Accuracy in Phosphoric Acid Systems. *Anal. Chem.* 2020, 92 (8), 5882–5889.
DOI:10.1021/acs.analchem.9b05708
2. Determination of phosphoric acid with sodium hydroxide.
https://www.metrohm.com/de_de/applications/application-notes/aa-t-001-100/an-t-237.html (abgerufen am 2025-02-03).

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

KONFIGURATION



MIRA XTR Advanced

MIRA XTR ist eine Alternative zu Hochleistungssystemen mit einer Laserwellenlänge von 1064 nm. MIRA XTR nutzt einen empfindlicheren Laser mit einer Wellenlänge von 785 nm und XTR-Algorithmen, um anhand fortschrittlicher rechnerischer Auswertungen die Raman-Daten aus der Probenfluoreszenz zu extrahieren. Zudem verfügt MIRA XTR über die Orbital-Raster-Scan-Technologie (ORS), um eine bessere Erfassung der Probe zu ermöglichen und die Genauigkeit der Resultate zu erhöhen.

Das MIRA XTR Advanced-Paket umfasst einen Kalibrierstandard, einen intelligenten Universalaufsatz, einen Winkelaufsatz, einen Vialaufsatz und einen MIRA SERS-Aufsatz. Ein Komplettpaket für jede Art von Analyse. Betrieb mit Klasse 3B. MIRA XTR unterstützt Bibliotheken für Raman-Handspektrometer von Metrohm.