



Application Note AN-RS-054

Überwachung von Phosphatreaktionen in Echtzeit mit Raman-Spektroskopie

Verbesserung der Produktqualität bei der Düngemittelherstellung

Phosphor und Stickstoff sind essentielle anorganische Nährstoffe, die für das Pflanzenwachstum erforderlich sind. Während Stickstoff hauptsächlich aus der Atmosphäre über Fixierungsprozesse gewonnen wird, wird Phosphor durch den Abbau von Phosphatgestein gewonnen. Phosphorzusätze sind unerlässlich, um sinkende Ernteerträge auszugleichen, da die Bodenreserven im Laufe der Zeit erschöpft sind [1]. Phosphatdünger wird in einem nasschemischen

Verfahren hergestellt, bei dem Phosphatgestein mit Schwefelsäure zu Phosphorsäure und Calciumsulfat-Dihydrat (Gips) umgesetzt wird [2]. Herkömmliche Analysemethoden – Titration zur Säure- und Phosphatquantifizierung und gravimetrische Analyse für Gips – sind zeitaufwändig, erfordern gefährliche Reagenzien und liefern verzögerte Rückmeldungen. Diese Einschränkungen behindern die Prozessoptimierung in Echtzeit [3].

Die Raman-Spektroskopie bietet eine nicht-invasive, reagenzienfreie Alternative für die Echtzeitanalyse. Sie kann gleichzeitig Phosphat- und Sulfatverbindungen

in Lösungen nachweisen und ermöglicht so eine strengere Prozesskontrolle und eine verbesserte Qualität der Düngemittelprodukte.

AKTUELLE METHODEN ZUR REAKTIONSANALYSE

Die Titration ist sehr effektiv für die Quantifizierung von Phosphat- und Sulfatarten, um den Reaktionsabschluss und die endgültige Produktzusammensetzung in Düngemitteln zu bestimmen. Die gravimetrische Analyse wird zur Quantifizierung unlöslicher Nebenprodukte wie Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) verwendet. Beide Techniken erfordern die Entnahme von Proben, den Einsatz gefährlicher

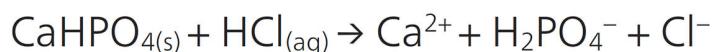
Reagenzien und eine manuelle Verarbeitung – all dies führt zu Zeitverzögerungen und verursacht Kosten bei jeder Messung. In diesem Anwendungsbericht wird beschrieben, wie die Raman-Spektroskopie als alternative Methode zur Überwachung eines vereinfachten Phosphatdüngemittel-Herstellungsprozesses unter Laborbedingungen eingesetzt wurde.

METHODE

Die Raman-Spektroskopie eignet sich aufgrund ihrer hohen Selektivität und zerstörungsfreien Natur gut zur Überwachung von Phosphatarten. Darüber hinaus kann sie gleichzeitig Sulfationen nachweisen, was eine Echtzeitanalyse von Mehrkomponenten-Reaktionssystemen ermöglicht.

In dieser Studie wird Dicalciumphosphat (CaHPO_4 , im Folgenden als DCP bezeichnet) als Modellverbindung für Phosphatgestein verwendet. In einem 100-ml-

Becherglas wurden 500 mg DCP in 10 ml 0,5 mol/l Salzsäure (HCl) gelöst (**Gleichung 1**). Um industrielle Reaktionsbedingungen zu simulieren und Sulfationen einzuführen, wurden anschließend 0,25 ml 1,0 mol/l Schwefelsäure (H_2SO_4) hinzugefügt. Die Verwendung von HCl in geringer Konzentration gewährleistet eine sichere Handhabung und erleichtert die eindeutige Identifizierung des Raman-Peaks von Sulfat (SO_4^{2-}).



Gleichung 1

Die resultierende saure Mischung wurde mit 1 mol/l Natriumhydroxid (NaOH) in Schritten von 0,25 ml titriert, während Raman-Spektren mit 1064 nm Raman (SpecSuite-Software; 100 % Laserleistung, 30 s Integration, 1 Durchschnitt) erfasst wurden. Die kontinuierliche Überwachung des pH-Werts mit einem Metrohm 913 pH-Meter mit Electrode Plus

(6.0262.100) ermöglichte die Korrelation der chemischen Speziation mit spektralen Veränderungen. Durch die Aufrechterhaltung eines pH-Werts unter 4 wird die Ausfällung von Brushit ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und anderen Calciumsalzen aus HPO_4^{2-} und Ca^{2+} verhindert (**Gleichungen 2–3**).



Gleichung 2



Gleichung 3

ERGEBNISSE

Das Raman-Spektrum von DCP-Pulver (Abbildung 1) zeigte charakteristische Peaks, die mit zuvor berichteten Werten übereinstimmen [4]. Nach der Auflösung in 0,5 mol/l HCl zeigte die Lösung Raman-Peaks bei 889 und 1189 cm⁻¹, die vollständig protonierter Phosphorsäure (H₃PO₄) entsprechen, sowie einen Peak bei 1076 cm⁻¹ vom Dihydrogenphosphat-Ion (H₂PO₄²⁻). Diese Merkmale stimmten weitgehend mit denen einer Referenzlösung von H₃PO₄ überein, was die erfolgreiche Auflösung von DCP und die Koexistenz mehrerer Phosphatarten unter stark sauren Bedingungen bestätigte.

Nach Zugabe von Schwefelsäure erschien ein deutlicher Raman-Peak, der SO₄²⁻ entspricht, bei 983 cm⁻¹. In wässriger Lösung dissoziiert Schwefelsäure in zwei Schritten (Gleichung 4), wobei SO₄²⁻ unter Bedingungen mit niedrigem pH-Wert und Verdünnung die vorherrschende Spezies ist (Abbildung 2).

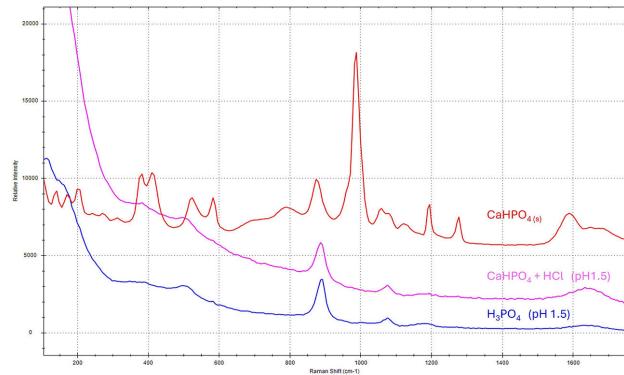


Abbildung 1 Raman-Spektren von DCP-Pulver (rot), in HCl gelöstem DCP (rosa) und Referenz-Phosphorsäurelösung (blau).



Gleichung 4

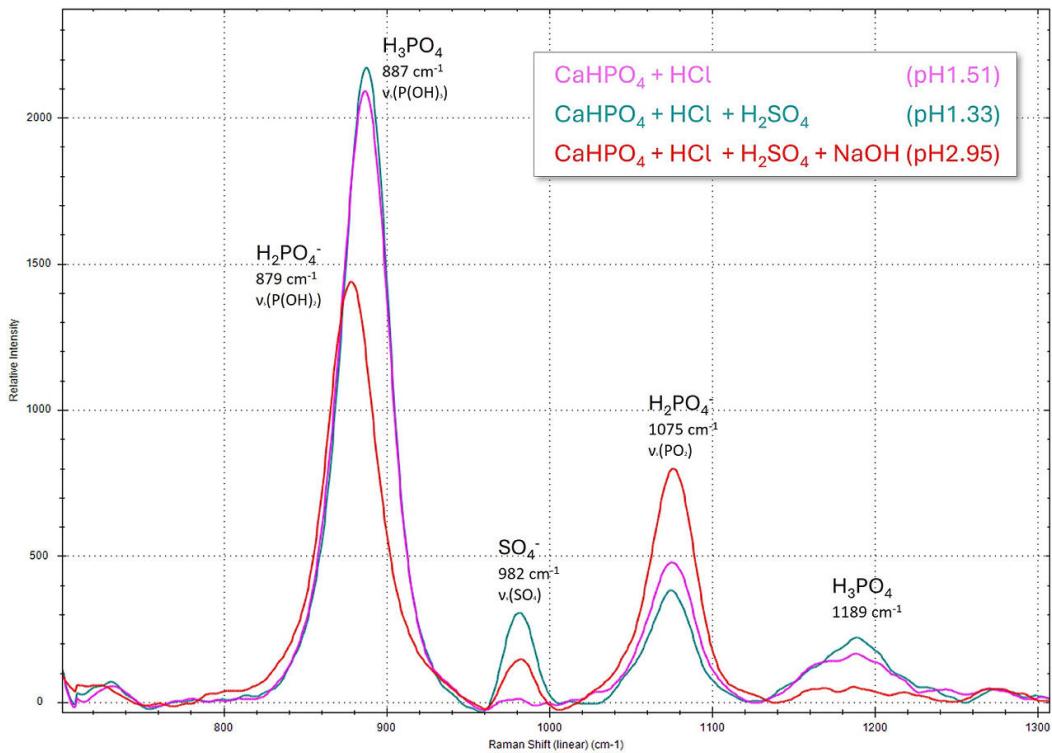
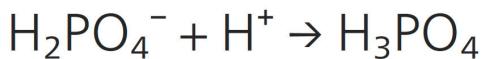


Abbildung 2 Raman-Spektren von DCP in HCl (rosa), nach Zugabe von Schwefelsäure (grün) und nach Neutralisation auf pH 2,95 (rot).

Die Intensitäten der Phosphatpeaks veränderten sich nach Zugabe von H₂SO₄, was auf eine Protonierung von H₂PO₄⁻ zu H₃PO₄ (Gleichung 5) und eine erhöhte Ionenstärke hindeutet. Diese Ergebnisse belegen die Fähigkeit der Raman-Spektroskopie, Phosphate und Sulfate gleichzeitig nachzuweisen, sowie ihre Empfindlichkeit gegenüber Veränderungen des Protonierungszustands, was mit früheren Erkenntnissen übereinstimmt.

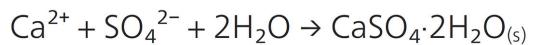


Gleichung 5

Die schrittweise Zugabe von 1,0 mol/l NaOH erhöhte den pH-Wert, was zu einer sichtbaren Ausfällung führte. Bei einem pH-Wert von 2,95 verschob sich der Peak bei 889 cm⁻¹ auf 879 cm⁻¹, der Peak bei 1189 cm⁻¹ fiel auf die Basislinie und der Peak bei 1076 cm⁻¹ stieg an, was die Deprotonierung von H₃PO₄ bestätigte (Abbildung 2). Gleichzeitig sank die Intensität von SO₄²⁻ um 52 % und lag damit deutlich über den erwarteten 16 %, was auf eine Entfernung von Sulfat durch Ausfällung (wahrscheinlich als Gips, **Gleichung 6**) hindeutet, ein bekannter Schritt bei der Herstellung von Phosphatdünger zur Beseitigung von überschüssigem Ca²⁺ und SO₄²⁻ [4].

Um dies zu überprüfen, wurde der feste Niederschlag isoliert, gewaschen, getrocknet und mittels Raman-Spektroskopie analysiert (Abbildung 3). Die getrocknete Probe zeigte einen dominanten Raman-Peak bei 1001 cm⁻¹, der gegenüber dem für reinen Gips typischen Peak bei 1008 cm⁻¹ leicht nach unten verschoben war (Abbildung 4). Diese Verschiebung könnte auf die gemeinsame Ausfällung von Gips, Brushit und Ardealit (Ca₂(HPO₄)(SO₄)·4H₂O) zurückzuführen sein [5]. Ardealit weist einen SO₄²⁻-Peak nahe 1001 cm⁻¹ auf. Diese gemischten Niederschläge könnten das Ergebnis eines erhöhten lokalen pH-Werts (3,5–4) sein, wenn NaOH mit dem Reaktionsgemisch in Kontakt kommt.

Diese Ergebnisse unterstreichen den Nutzen der Raman-Spektroskopie als selektives Instrument zur Echtzeitüberwachung des Reaktionsfortschritts und der Produktzusammensetzung. Sie bietet potenzielle Anwendungsmöglichkeiten sowohl in der Prozessoptimierung als auch in der Qualitätssicherung.



Gleichung 6



Abbildung 3 Aus der Reaktion gewonnenes Präzipitat, das zur Raman-Analyse auf einen BAC151B-Sondenhalter aufgebracht wurde.

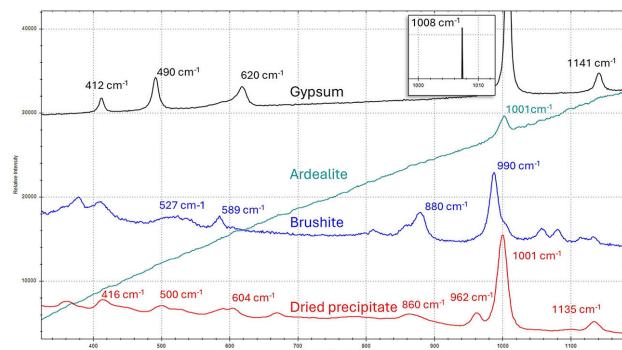


Abbildung 4 Raman-Spektren des getrockneten Niederschlags im Vergleich zu Referenzspektren von Gips, Brushit und Ardealit. Die Spektren sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal versetzt dargestellt.

FAZIT

Die Raman-Spektroskopie erwies sich als wirksames Instrument zur Überwachung eines Phosphatdüngemittel-Produktionsprozesses und lieferte klare Erkenntnisse über die Phosphatspeziation, die Sulfatkonzentration und die Ausfällungsdynamik. Veränderungen im Raman-

Spektrum zeigten Übergänge in den Protonierungszuständen des Phosphats und die Bildung von calciumhaltigen Niederschlägen. Diese Fähigkeiten tragen zu einer verbesserten Prozesssteuerung und Produktqualität bei der Herstellung von Phosphatdüngemitteln bei.

REFERENZEN

1. Cordell, D.; Drangert, J.-O.; White, S. The Story of Phosphorus: Global Food Security and Food for Thought. *Global Environmental Change* **2009**, *19* (2), 292–305.
<https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009>.
2. US EPA Office of Air and Radiation (OAR). 8.9 Phosphoric Acid. In *AP 42, Fifth Edition, Volume I Chapter 8: Inorganic Chemical Industry*; AP-42: Compilation of Air Emissions Factors from Stationary Sources; 2020; Vol. 1.
https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-09/documents/8.9_phosphoric_acid.pdf
3. Metrohm AG. *Determination of Total Phosphate in Phosphoric Acid and Phosphate Fertilizers with Thermometric Titration*; AB-314; Metrohm AG.
4. Barua, R.; Daly-Seiler, C. S.; Chenreghanianzabi, Y.; et al. Comparing the Physicochemical Properties of Dicalcium Phosphate Dihydrate (DCPD) and Polymeric DCPD (P-DCPD) Cement Particles. *J Biomed Mater Res* **2021**, *109* (10), 1644–1655.
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.34822>.
5. Lafuente, Barbara. The Power of Databases: The RRUFF Project. **2015**.
<https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>.

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

KONFIGURATION



i-Raman NxG 785H

Das i-Raman NxG 785H ist ideal für die routinemässige Qualitätskontrolle und Prozessüberwachung, insbesondere dort, wo Geschwindigkeit, Stabilität und Zuverlässigkeit von entscheidender Bedeutung sind. Es bietet eine ausgewogene Kombination aus Leistung und Effizienz zur Messung der Raman-Streuung von 100 - 2800 cm⁻¹.

Dieses flexible System ist auf einen hohen Signaldurchsatz ausgelegt und eignet sich ideal für die Überwachung von chemischen und Polymerreaktionen, die Prozessoptimierung und die Prüfung der Gleichförmigkeit des Wirkstoffgehalts pharmazeutischer Tabletten. Das i-Raman NxG 785H kann mit Leichtigkeit für Messungen durch (selbst undurchsichtige) Verpackungen angepasst werden, was es umso vielseitiger macht.

Das i-Raman NxG 785H ist die erste Wahl für Teams, die zuverlässige Raman-Analysen in anspruchsvollen Arbeitsumgebungen benötigen.

Erfahren Sie, warum das i-Raman NxG perfekt geeignet ist, um die Kontrolle über Ihre Qualitätskontrollmessungen zu übernehmen:

- Hochempfindliche Spektrometer liefern Resultate in Sekundenschnelle und können selbst die schwächsten Raman-Signale erfassen.
- Flexible Lichtleitersonde, die mit einer breiten Palette an Zubehör kompatibel ist, einschliesslich Vialhalter, Küvettenhalter, Transflexionssonde und See-Through-Adapter.
- Leistungsstarke SpecSuite Software für die einfache Erfassung von Raman-Daten sowie die quantitative Modellentwicklung, die Identifizierung mit Spektrenbibliotheken und die Routineanalytik.

Kompakt und stapelbar für Platzersparnis auf der Arbeitsfläche.