



Application Note AN-RS-048

Speciazione dei fosfati con la spettroscopia Raman

Un'alternativa più semplice ai metodi di analisi chimica umida

I fosfati sono parte integrante di un'ampia gamma di processi industriali, dall'agricoltura e dalla produzione alimentare al trattamento delle acque e all'industria farmaceutica. La capacità di identificare e monitorare accuratamente la trasformazione di diverse specie di fosfato, come l'acido fosforico (H_3PO_4), il diidrogeno fosfato ($H_2PO_4^-$), l'idrogeno fosfato (HPO_4^{2-}) e il fosfato (PO_4^{3-}), è essenziale per ottimizzare

questi processi e garantire la conformità agli standard normativi. Ogni specie di ione fosfato presenta proprietà e comportamenti chimici unici, che ne influenzano la reattività, la solubilità, la risposta all'eccitazione e il ruolo nelle applicazioni industriali.

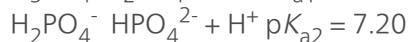
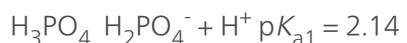
Questa Application Note dimostra la capacità dello strumento Raman portatile MIRA XTR di Metrohm di speciare gli ioni fosfato.

INTRODUZIONE

La spettroscopia Raman consente il monitoraggio senza contatto e in tempo reale di sistemi chimici complessi. La spettroscopia Raman offre agli utenti un'eccezionale facilità di campionamento e precisione, soprattutto in ambienti difficili come i test con acidi forti. La sua elevata specificità e sensibilità a piccole variazioni strutturali in una molecola la rendono uno strumento ideale per la speciazione. Questa applicazione descrive l'utilizzo di una spettroscopia Raman portatile per monitorare le specie fosfatiche durante una titolazione acido/base [1].

La trasformazione delle specie fosfatiche dall'acido fosforico, attraverso le sue forme

deprotonate, al semplice ione fosfato può essere monitorata mediante spettroscopia Raman. Lo stato di protonazione di H_3PO_4 ha un impatto significativo sui processi di produzione industriale e su applicazioni come l'applicazione di fertilizzanti, il trattamento delle acque reflue e il controllo della corrosione. [2].



La comprensione e il monitoraggio di questi cambiamenti ottimizzano l'uso dei fosfati, prevengono reazioni collaterali indesiderate e mantengono la stabilità del processo.

METODO

La spettroscopia Raman è stata utilizzata per monitorare direttamente le specie di fosfato durante la titolazione acido/base dell'acido fosforico.

Preparazione del campione: una soluzione sperimentale di acido fosforico al 2% (v/v) è

stata preparata da una soluzione madre di acido fosforico al 10% (Sigma-Aldrich) con acqua deionizzata. Il titolante era una soluzione di NaOH 5 mol/L preparata diluendo 10 mol/L di NaOH con acqua deionizzata.

Tabella 1. Titolazione, apparecchiature Raman portatili e reagenti .

Equipment
Titration 907 Titrando tiamo 2.5 software 801 stirrer 800 dosino (20 mL)
Raman MIRA XTR with XLWD attachment MIRA Cal DS software
Reagents 2% phosphoric acid 5 mol/L NaOH Deionized water

MISURAZIONE

Il 907 Titrando automatic titrator (**Figura 1**) è stato utilizzato per titolare l'acido fosforico al 2% contro soluzioni standardizzate di NaOH 5 mol/L. A ogni punto di riferimento, è stato misurato il pH del campione e lo spettro Raman è stato acquisito con MIRA XTR (**Figura 1**).

I dati Raman sono stati raccolti dalla superficie superiore della soluzione. In alternativa, è possibile acquisire i dati Raman direttamente dalla soluzione utilizzando un attacco a immersione o attraverso la parete in vetro del recipiente di titolazione.



Figura 1. Per la raccolta simultanea di dati pH e Raman sono stati utilizzati il 907 Titrando (in alto) e il MIRA XTR (in basso) di Metrohm.

Tabella 2. Preset operativi MIRA XTR utilizzati per questo studio.

Parameter	Setting
Laser power	50 mW
Integration time	30 s
Averages	3
Raster	OFF

Il primo, il secondo e il terzo punto medio dell'acido fosforico si trovano rispettivamente a circa pH 2, pH 7 e pH 12 (**Figura 2a**). Questi corrispondono strettamente ai valori di pK_a per ciascuna fase di deprotonazione dell'acido fosforico. Analogamente, il primo e il secondo punto di equivalenza a circa pH 4 e pH 9 sono seguiti da una deprotonazione completa (**Figura 2a**). Gli spettri Raman ai diversi punti di

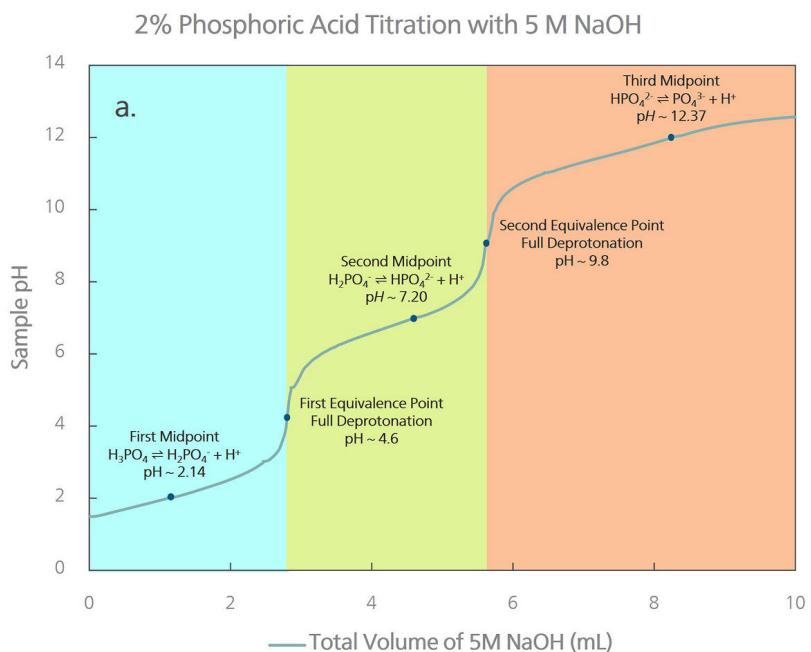
equivalenza hanno mostrato differenze nette. (**Figure 2b-d**).

La **Figura 2b** mostra le variazioni che si verificano tra pH 1 e pH 5. Il picco a 890 cm^{-1} , associato allo stiramento simmetrico $\nu_s(\text{P(OH)}_3)$ di H_3PO_4 , si sposta a 876 cm^{-1} , che corrisponde allo stiramento simmetrico $\nu_s(\text{P(OH)}_2)$ di H_2PO_4^- . Il picco a 1078 cm^{-1} , attribuito allo stiramento simmetrico $\nu_s(\text{PO}_2)$, aumenta gradualmente [1].

Man mano che la titolazione procede da pH 5 a 9 (**Figura 2c**), i picchi a 876 e 1078 cm^{-1} (associati a H_2PO_4^-) diminuiscono gradualmente e compare un nuovo picco a 990 cm^{-1} , attribuito allo stiramento simmetrico $\nu_s(\text{PO}_3)$ of HPO_4^{2-} . Infine, man mano che il pH aumenta da 9 a 13 (**Figura 2d**), il picco a 990 cm^{-1} scompare

gradualmente e compare un nuovo picco a 937 cm^{-1} , attribuito alla modalità di stiramento simmetrico $\nu_1(\text{PO}_4)$.

Questi risultati dimostrano che la spettroscopia Raman può tracciare efficacemente i cambiamenti negli stati di protonazione del fosfato durante le reazioni di titolazione.



RISULTATI

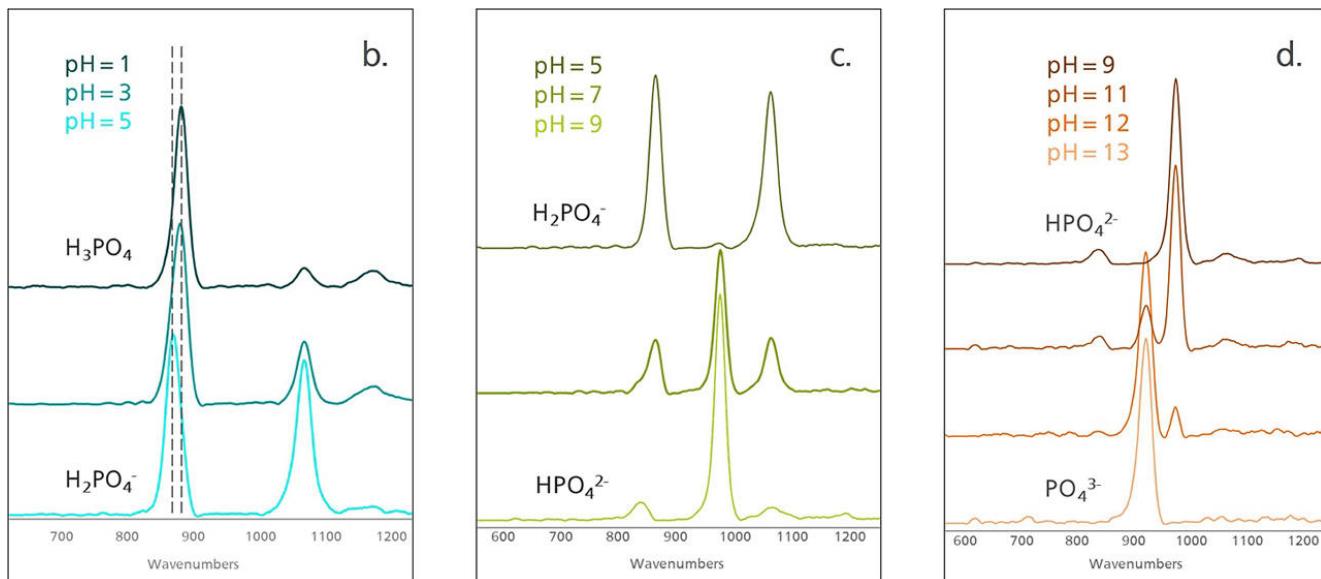


Figure 2. a) Curva di titolazione dell'acido fosforico al 2% contro una soluzione di NaOH 5 mol/L. Spettri Raman della titolazione nell'intervallo completo di b) pH 1–5, c) pH 5–9 e d) pH 9–13 che mostrano gli spettri di diverse specie a diversi punti di deprotonazione.

CONCLUSIONE

La spettroscopia Raman fornisce un'analisi in tempo reale delle specie di analita presenti in soluzione, consentendo l'identificazione precisa degli ioni fosfato durante la loro transizione al variare del pH. Un piccolo sistema Raman portatile come MIRA XTR consente una conferma rapida e diretta di tecniche di chimica

umida come la titolazione, senza bisogno di reagenti o di complesse preparazioni del campione. Inoltre, consente il monitoraggio continuo di sistemi dinamici, fornendo informazioni dettagliate e accurate sul processo di speciazione e riducendo il potenziale di errore nelle misurazioni.

RIFERIMENTI

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/en/applications/application-notes/aa-t-001-100/an-t-237.html> (accessed 2025-02-03).

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



MIRA XTR Advanced

MIRA XTR è un'alternativa ai sistemi ad alta potenza da 1.064 nm. Alimentato da un'elaborazione computazionale avanzata, MIRA XTR utilizza un laser a 785 nm più sensibile insieme agli algoritmi XTR per estrarre i dati Raman dalla fluorescenza del campione. MIRA XTR dispone anche di Orbital Raster Scanning (ORS) per fornire una migliore copertura del campione aumentando la precisione dei risultati.

Il pacchetto MIRA XTR Advanced include lo standard di calibrazione, il supporto universale intelligente, il supporto rettangolare, il porta vial e l'accessorio SERS MIRA. Un pacchetto completo per qualsiasi tipo di analisi. Funzionamento classe 3B. MIRA XTR supporta le librerie Raman palmari Metrohm.