



Application Note AN-RS-049

Determinazione della concentrazione di fosfato con spettroscopia Raman

Un'alternativa rapida e senza reagenti alla cromatografia e ad altri metodi chimici umidi

I fosfati sono composti inorganici vitali ampiamente presenti in natura e creati da processi industriali. Svolgono un ruolo cruciale nei sistemi biologici e sono essenziali per la vita. In agricoltura, i fosfati sono un componente primario dei fertilizzanti, migliorando la fertilità del suolo e aumentando le rese delle colture. A livello industriale, vengono utilizzati in detersivi, additivi alimentari e come inibitori di corrosione. La spettroscopia Raman, combinata con la modellazione PLS (Partial Least Squares) determina

rapidamente e quantitativamente la concentrazione totale di fosfato. Rispetto ad altre tecniche come la titolazione termometrica, la spettroscopia Raman richiede una preparazione minima del campione e determina con precisione la concentrazione di fosfato su diversi ordini di grandezza. Inoltre, l'analisi Raman richiede pochi minuti, rispetto ai tempi di analisi più lunghi richiesti dalla cromatografia e da altri metodi chimici a umido.

METODI ATTUALI PER L'ANALISI DEL FOSFATO

Il contenuto di fosfato viene tradizionalmente analizzato con metodi colorimetrici chimici a umido. In colorimetria, un reagente colorante reagisce con i fosfati in soluzione per formare un prodotto di reazione con una variazione di colore misurabile. Anche la cromatografia ionica viene utilizzata per l'analisi quantitativa degli ioni fosfato, soprattutto a

basse concentrazioni. Sebbene efficaci, entrambi i metodi richiedono una preparazione del campione lunga e complessa. La cromatografia ionica è piuttosto sensibile, ma richiede diversi minuti per completare la determinazione. Inoltre, questi metodi possono generare rifiuti che possono danneggiare l'ambiente e sono costosi da smaltire correttamente.

ANALISI DEL FOSFATO CON RAMAN

La spettroscopia Raman può essere utilizzata sia per l'analisi di speciazione che per la quantificazione, sfruttando l'impronta spettrale unica degli stati di protonazione dell'acido fosforico. È sensibile e non distruttiva, il che la rende ideale per l'analisi di misure rapide in-process. Questa Application Note dimostra la capacità della spettroscopia Raman di determinare la concentrazione di fosfati in un ampio intervallo.

Preparazione del campione: un campione di produzione di acido fosforico al 68% è stato ottenuto direttamente da un produttore di fosfati (Figura 1). I campioni di acido fosforico sono stati preparati mediante diluizione seriale della soluzione concentrata per ottenere campioni con concentrazioni comprese tra lo 0,14% e il 28%.



Figure 1. Campione di acido fosforico fornito dal produttore.

MISURAZIONE

Un'aliquota di 1 mL di ciascuna diluizione è stata dispensata in fiale di vetro e quindi inserita nell'apposito supporto di uno spettrometro Raman portatile MIRA XTR. I campioni sono stati misurati utilizzando un laser a 785 nm con una potenza di 50 mW. Ogni campione è stato misurato per 6 secondi e 5 misurazioni consecutive sono state mediate per

ottenere lo spettro Raman.

Analisi dei dati: i dati Raman sono stati importati nel software Vision per costruire il modello PLS utilizzato per la speciazione e la quantificazione. L'intensità del picco Raman è proporzionale alla concentrazione di fosfato totale in un campione..

RISULTATI

La principale banda Raman per gli ioni fosfato, osservata tra 850 e 950 cm^{-1} [1], cambia con lo stato di protonazione della molecola. La deprotonazione avviene in funzione della concentrazione e il picco del fosfato varia da 890 a 897 cm^{-1} , con concentrazioni di campione inferiori che si spostano verso numeri d'onda e intensità inferiori (Figura 2). Questa banda è stata utilizzata per l'analisi quantitativa della concentrazione totale di ioni fosfato.

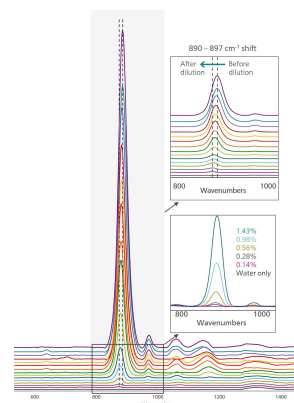


Figure 2. Spettri Raman sovrapposti e levigati di acido fosforico a diverse concentrazioni. Lo spostamento Raman del picco dell'analita è presentato come un intervallo, data la sua dipendenza dalla concentrazione.

Il modello Partial Least Squares (PLS) sviluppato a partire dal set di campioni ha dimostrato un elevato valore R^2 e un basso errore standard, indicando che la spettroscopia Raman può essere utilizzata per la quantificazione di routine o in tempo reale (Figura 3). La concentrazione più bassa di ioni fosfato esaminata in questo studio di fattibilità e idoneità è stata dello 0,14%. Ulteriori miglioramenti al limite di rilevabilità (LOD) e al limite di quantificazione (LOQ) possono essere apportati modificando i parametri di raccolta dati (aumentando il tempo di integrazione, calcolando la media) o cambiando il metodo di campionamento (ad esempio, utilizzando una sonda a immersione per una maggiore erogazione di potenza laser).

Per convalidare il modello di calibrazione, sono stati preparati cinque campioni di acido fosforico dalla soluzione di produzione. Le concentrazioni previste rispetto alle concentrazioni effettive del campione

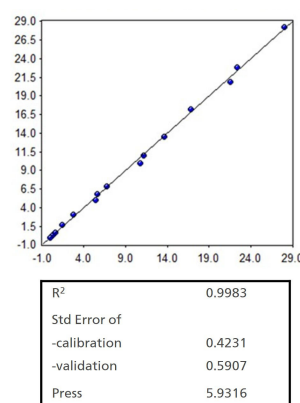


Figure 3. Modello di calibrazione PLS di campioni di diidrogeno fosfato allo 0,0-28% e statistiche del modello.

(ottenute tramite diluizione) sono riportate nella Tabella 1. L'elevata accuratezza predittiva del modello dimostra la sua capacità di determinare la concentrazione di acido fosforico in un campione.

Tabella 1. Validazione del modello di calibrazione.

Sample	Conc. (%)	Prediction (%)	% Error
1	5.4	5.45	0.9
2	10.8	10.67	1.2
3	21.6	21.59	0.45
4	6.8	6.96	2.35
5	13.6	13.49	0.8

CONCLUSIONE

La spettroscopia Raman offre un metodo affidabile ed efficiente per l'analisi quantitativa dei fosfati totali in soluzione. I suoi vantaggi includono una preparazione minima del campione, un'analisi non distruttiva e un'elevata accuratezza su un ampio intervallo di

concentrazione. Questa tecnica è particolarmente utile per le applicazioni industriali in cui una determinazione rapida e accurata dei fosfati è fondamentale per il controllo qualità e la conformità alle normative.

RIFERIMENTI

1. Reimagining pH Measurement: Utilizing Raman Spectroscopy for Enhanced Accuracy in Phosphoric Acid Systems | Analytical Chemistry. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.9b05708> (accessed 2025-05-22).

CONTACT

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



MIRA XTR Basic

MIRA XTR è un'alternativa ai sistemi ad alta potenza da 1.064 nm. Alimentato da un'elaborazione computazionale avanzata, MIRA XTR utilizza una luce laser a 785 nm più sensibile insieme agli algoritmi XTR per eXTRarre 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 Basic è un pacchetto iniziale contenente i componenti di base necessari per il funzionamento di MIRA XTR. Il pacchetto Basic include uno standard di calibrazione e il supporto universale intelligente. Funzionamento classe 3B. MIRA XTR supporta le librerie Raman palmari Metrohm.