



Application Note AN-RS-049

Bestimmung der Phosphatkonzentration mittels Raman-Spektroskopie

Eine schnelle und reagenzienfreie Alternative zur Chromatographie und anderen nasschemischen Methoden

Phosphate sind lebenswichtige anorganische Verbindungen, die in der Natur in großen Mengen vorkommen und durch industrielle Prozesse entstehen. Sie spielen eine entscheidende Rolle in biologischen Systemen und sind für das Leben unerlässlich. In der Landwirtschaft sind Phosphate ein Hauptbestandteil von Düngemitteln, sie verbessern die Bodenfruchtbarkeit und steigern die Ernteerträge. Industriell werden sie in Reinigungsmitteln, Lebensmittelzusätzen und als Korrosionsinhibitoren verwendet.

Mithilfe der Raman-Spektroskopie in Kombination mit

der PLS-Modellierung (Partial Least Squares) lässt sich die Gesamtposphatkonzentration schnell und quantitativ bestimmen. Im Vergleich zu anderen Techniken wie der thermometrischen Titration erfordert Raman nur eine minimale Probenvorbereitung und bestimmt die Phosphatkonzentration über mehrere Größenordnungen genau. Darüber hinaus ist die Raman-Analyse in wenigen Minuten abgeschlossen, im Vergleich zu der längeren Analysezeit, die für Chromatographie und andere nasschemische Methoden erforderlich ist.

AKTUELLE METHODEN FÜR DIE PHOSPHATANALYSE

Der Phosphatgehalt wird traditionell mit nasschemischen kolorimetrischen Methoden analysiert. Bei der Kolorimetrie reagiert ein farbbildendes Reagenz mit Phosphaten in einer Lösung und bildet ein Reaktionsprodukt mit einer messbaren Farbänderung. Die Ionenchromatographie wird auch zur quantitativen Analyse von Phosphationen verwendet, insbesondere bei niedrigen Konzentrationen. Beide Methoden sind

zwar wirksam, erfordern jedoch eine umfangreiche und zeitaufwändige Probenvorbereitung. Die Ionenchromatographie ist recht empfindlich, benötigt jedoch mehrere Minuten, um eine Bestimmung abzuschließen. Darüber hinaus können bei diesen Methoden Abfälle entstehen, die die Umwelt schädigen und deren ordnungsgemäße Entsorgung teuer ist.

PHOSPHATANALYSE MIT RAMAN

Die Raman-Spektroskopie kann sowohl zur Speziationsanalyse als auch zur Quantifizierung eingesetzt werden, wobei der einzigartige spektrale Fingerabdruck der Protonierungszustände von Phosphorsäure verwendet wird. Sie ist empfindlich und zerstörungsfrei und eignet sich daher ideal für die Analyse schneller Messungen im Prozess. Diese Application Note demonstriert die Fähigkeit von Raman, die Phosphatkonzentration über einen weiten Bereich zu bestimmen.

Probenvorbereitung: Eine Produktionsprobe von 68%iger Phosphorsäure wurde direkt von einem Phosphathersteller bezogen (**Abbildung 1**). Phosphorsäureproben wurden durch serielle Verdünnung der konzentrierten Lösung hergestellt, um Proben mit Konzentrationen im Bereich von 0,14 % bis 28 % zu erhalten.



Abbildung 1. Phosphorsäureprobe vom Hersteller bereitgestellt.

MESSUNG

Ein 1-ml-Aliquot jeder Verdünnung wurde in Glasfläschchen (Vials) gefüllt und dann in den Vialhalteraufsatz eines tragbaren MIRA XTR-Raman-Spektrometers gestellt. Die Proben wurden gemessen mit 785 nm Laseranregung bei 50 mW Leistung. Jede Probe wurde 6 Sekunden lang gemessen. Um das Raman-Spektrum zu erhalten, wurden 5

aufeinanderfolgende Messungen gemittelt.

Datenanalyse: Raman-Daten wurden in die Vision-Software importiert, um das zur Speziation und Quantifizierung verwendete PLS-Modell zu erstellen. Die Intensität des Raman-Peaks ist proportional zur Gesamtphosphatkonzentration in einer Probe.

ERGEBNISSE

Die wichtigste Raman-Bande für Phosphationen, die zwischen 850 und 950 cm^{-1} beobachtet wird [1], ändert sich mit dem Protonierungszustand des Moleküls. Die Deprotonierung erfolgt als Funktion der Konzentration und der Phosphatpeak liegt zwischen 890 und 897 cm^{-1} , wobei sich bei niedrigeren Probenkonzentrationen die Wellenzahlen und Intensitäten verringern (Abbildung 2). Dieses Band wurde zur quantitativen Analyse der Gesamtkonzentration an Phosphationen verwendet.

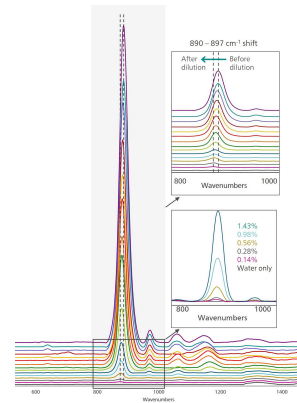


Abbildung 2. Überlagerte, geglättete Raman-Spektren von Phosphorsäure bei unterschiedlichen Konzentrationen. Die Raman-Verschiebung des Analytpeaks wird aufgrund ihrer Konzentrationsabhängigkeit als Bereich dargestellt.

Das aus dem Probensatz entwickelte Partial Least Squares (PLS)-Modell zeigte einen starken R^2 -Wert und einen niedrigen Standardfehler, was darauf hindeutet, dass die Raman-Spektroskopie für die Routine- oder Echtzeitquantifizierung verwendet werden kann (Abbildung 3). Die niedrigste in dieser Machbarkeits- und Eignungsstudie untersuchte Phosphationenkonzentration betrug 0,14 %. Weitere Verbesserungen der Nachweisgrenze (LOD) und der Bestimmungsgrenze (LOQ) können durch die Änderung der Datenerfassungsparameter (Erhöhung der Integrationszeit, Mittelwertbildung) oder durch Änderung der Probenahmemethode (z. B. Verwendung einer Immersionssonde für eine höhere Laserleistungsabgabe) erzielt werden.

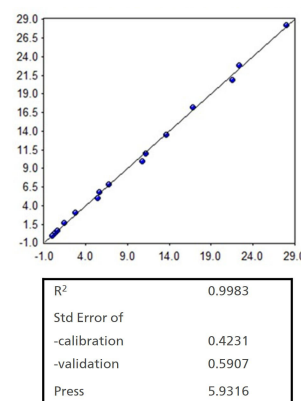


Abbildung 3. PLS-Kalibrierungsmodell von 0,0–28 % Dihydrogenphosphatproben und Modellstatistik.

Zur Validierung des Kalibrierungsmodells wurden aus der Produktionslösung fünf Phosphorsäureproben hergestellt. Die vorhergesagten Konzentrationen im Vergleich zu den tatsächlichen Probenkonzentrationen (aus der Verdünnung) sind in

Tabelle 1 dargestellt. Die hohe Vorhersagegenauigkeit des Modells zeigt seine Fähigkeit, die Phosphorsäurekonzentration in einer Probe zu bestimmen.

Tabelle 1. Validierung des Kalibrierungsmodells.

Probe	Konz. (%)	Vorhersage (%)	% Fehler
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

FAZIT

Die Raman-Spektroskopie bietet eine zuverlässige und effiziente Methode zur quantitativen Analyse des Gesamtphosphatgehalts in Lösungen. Zu seinen Vorteilen zählen eine minimale Probenvorbereitung, eine zerstörungsfreie Analyse und eine hohe Genauigkeit über einen breiten

Konzentrationsbereich. Diese Technik ist besonders wertvoll für industrielle Anwendungen, bei denen eine schnelle und genaue Phosphatbestimmung für die Qualitätskontrolle und die Einhaltung gesetzlicher Vorschriften von entscheidender Bedeutung ist.

REFERENZ

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> (abgerufen am 22.05.2025).

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

KONFIGURATION



MIRA XTR Basic

MIRA XTR ist eine Alternative zu Hochleistungssystemen mit einer Laserwellenlänge von 1064 nm. MIRA XTR nutzt ein empfindlicheres Laserlicht 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 Basic-Paket ist ein Einstiegspaket, das die für den Betrieb des MIRA XTR erforderlichen Grundkomponenten enthält. Das Basic-Paket enthält einen Kalibrierstandard und den intelligenten Universalaufsatz. Betrieb in der Laserklasse 3B. MIRA XTR unterstützt Bibliotheken für Raman-Handspektrometer von Metrohm.