



Application Note AN-PAN-1063

Analisi in linea di soluzioni di borato e solfato con spettroscopia Raman

Il boro è un semimetallo che si trova in natura sotto forma di borace (tetraborato di sodio) e altri ossidi [1]. L'acido borico (H_3BO_3) è derivato dal borace e viene utilizzato in diverse applicazioni industriali come la produzione di vetro, l'elettronica, i detergenti, i conservanti alimentari e altro ancora [2].

L'acido borico può essere prodotto dal borace attraverso vari processi. L'acido solforico viene utilizzato principalmente durante la sintesi del borace poiché si ritiene che abbia un impatto ambientale minimo.

Nel 2021, il mercato dell'acido borico è stato stimato

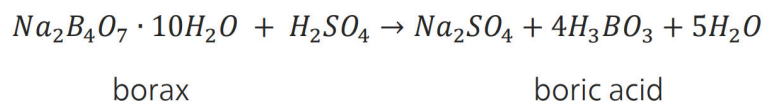
a 706,52 milioni di dollari e si prevede che raggiungerà 1.169,89 milioni di dollari entro il 2030 [3]. Con la crescita del mercato, cresce anche la necessità di un processo di produzione più efficiente in termini di costi e rispettoso dell'ambiente.

Questa nota applicativa mostra le eccellenti prestazioni di PTRam, lo strumento Raman a canale singolo per lo sviluppo di processi di Metrohm Process Analytics, mentre misura soluzioni di acido borico e solfato di sodio in linea a basse concentrazioni (<100 mg/L).

INTRODUZIONE

Esistono diversi modi per produrre acido borico dal borace. Alcuni di questi processi utilizzano acidi forti come l'acido nitrico o l'acido clorico, tuttavia, i costi di produzione che utilizzano questi prodotti chimici sono

elevati a causa dell'usura delle apparecchiature. Di questi acidi, viene utilizzato principalmente l'acido solforico (**reazione 1**) poiché si ritiene che abbia l'impronta ambientale più piccola.



Reazione 1. L'acido borico può essere prodotto dalla reazione tra borace e acido solforico.

È possibile massimizzare l'efficienza produttiva e ridurre i costi in una raffineria di acido borico monitorando e controllando la chimica del solfato di sodio (Na_2SO_4) nella fase di cristallizzazione (**Figura 1**).

Se le concentrazioni dei reagenti sono al di fuori dei limiti stabiliti, il dosaggio dei prodotti chimici non viene controllato, gli sprechi aumentano e i costi di produzione sono più alti.

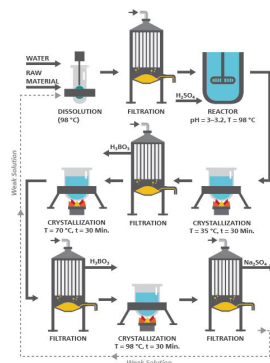


Figura 1. Illustrazione schematica della produzione di acido borico dal borace (adattato da [4]).

L'analisi gravimetrica viene tradizionalmente utilizzata per quantificare i costituenti desiderati di sostanze chimiche miste o soluzioni in base al peso dopo la separazione [5]. Questo metodo convenzionale può monitorare le concentrazioni di H_3BO_3 [6] e Na_2SO_4

[7]. Tuttavia, sorgono sfide pratiche legate ai laboriosi metodi di preparazione dei campioni e all'analisi manuale dei dati. Inoltre, l'analisi gravimetrica non fornisce agli utenti informazioni sul processo in tempo reale.

Per una produzione ottimale di acido borico, è necessario monitorare più parametri in modo più sicuro, efficiente e rapido. Ciò è possibile tramite l'analisi del processo in linea con spettroscopia priva di reagenti (ad esempio Raman).

Metrohm Process Analytics offre l'analizzatore di processo PTRam (Figura 2) che consente il confronto

diretto dei dati spettrali «in tempo reale» dal processo con un metodo di riferimento (ad esempio, la titolazione). Ciò consente agli operatori di creare un modello di calibrazione semplice ma indispensabile utilizzato per produrre risultati quantitativi durante il processo di produzione dell'acido borico.



Figura 2. L'analizzatore PTRam è adatto per l'analisi quantitativa dei processi in linea.

APPLICAZIONE

Laser utilizzato: 785 nm. Per questo studio sono stati prelevati campioni di soluzioni saline singole e miste di H_3BO_3 e Na_2SO_4 . Per la calibrazione e la modellazione è stato richiesto solo un numero minimo di misurazioni di riferimento.

Una delle tante funzioni della spettroscopia Raman è il suo utilizzo per l'identificazione dei materiali. La maggior parte dei materiali può essere identificata dalla loro firma Raman, poiché presentano picchi netti e distintivi che fungono da impronte digitali

molecolari. Lo spettro contiene informazioni non solo sulla composizione del campione, ma anche sulle concentrazioni dei suoi costituenti, che sono direttamente proporzionali all'intensità dello spettro. A causa delle differenze spettrali, gli analizzatori Raman sono noti per essere in grado di identificare e confermare le sostanze chimiche utilizzate in una varietà di settori (ad esempio, semiconduttori, alimenti, prodotti farmaceutici, ecc.).

RISULTATI

In questo studio applicativo, il sale dell'acido borico e il sale del solfato di sodio mostrano bande Raman intense a rispettivamente 880 cm⁻¹ e 993 cm⁻¹, (Figura 3). I limiti di rilevabilità (LODs) per le soluzioni H₃BO₃ e Na₂SO₄ sono 15 mg/L (15 mg/L BO₃³⁻) e 10 mg/L (7

mg/L SO₄²⁻) (Tabella 1). Ciò dimostra chiaramente la capacità della spettroscopia Raman in linea per un'analisi quantitativa accurata a basse concentrazioni di analiti.

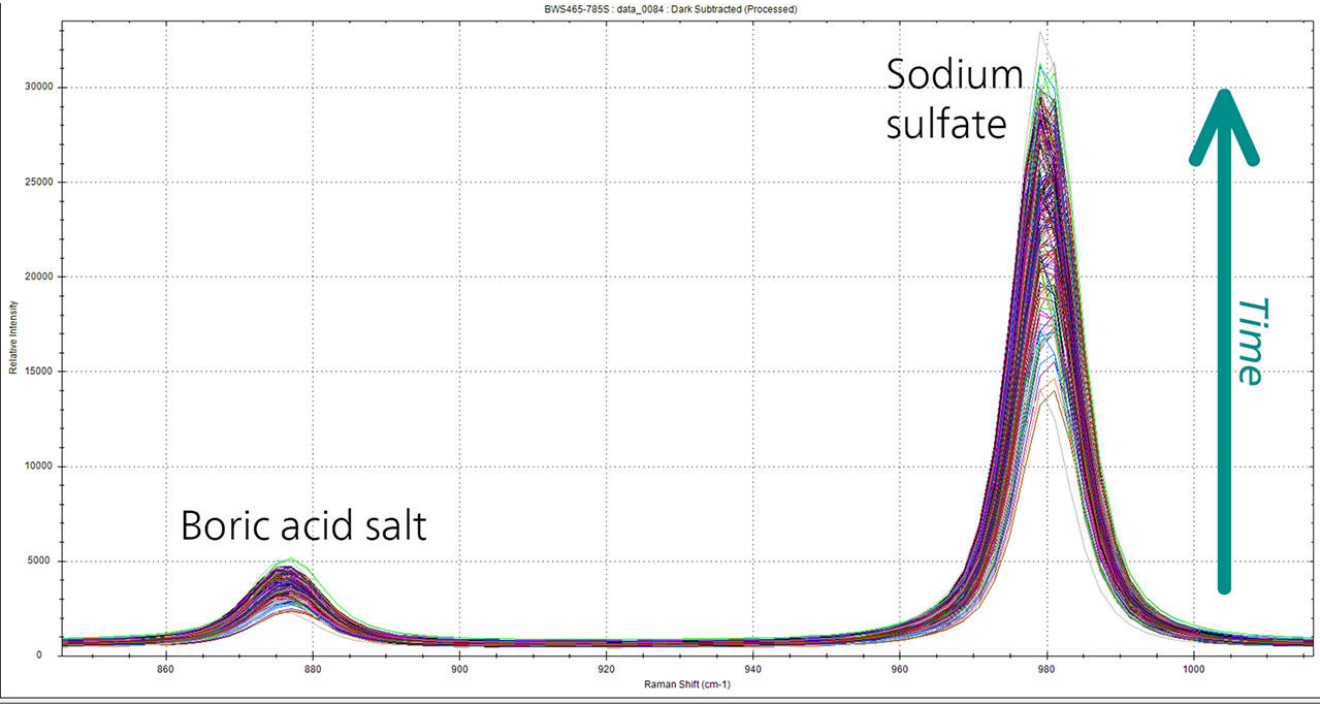


Figura 3. Spettri Raman dallo stadio di reazione. Il sale dell'acido borico (a sinistra) e il solfato di sodio (a destra) mostrano picchi chiaramente definiti.

Tabella 1. LOD (limit of detection in mg/L) delle soluzioni H3BO3 e Na2SO4 con spettroscopia Raman in linea.

† Standard Error of Prediction without bias correction; ‡ H3BO3 and Na2SO4, mg/L; * BO33- and SO42-, mg/L. st: salt weight. io: ion weight.

Parameters	Factors	Concentration range (mg/L)	SEP†	LOD _{st} ‡	LOD _{io} *
H ₃ BO ₃ solution	2	0–80	4.6	15.2	14.5
Na ₂ SO ₄ solution	2	0–80	3.1	10.2	6.9
H ₃ BO ₃ in 1 g/L Na ₂ SO ₄	2	0–80	10.1	33.3	31.6
Na ₂ SO ₄ in 5 g/L H ₃ BO ₃	2	0–80	3.5	1.6	7.8

CONCLUSIONI

In conclusione, l'uso della spettroscopia Raman per l'analisi in linea di soluzioni di borato e solfato presenta vantaggi significativi nel contesto della produzione di acido borico. Con l'espansione del mercato dell'acido borico, si intensifica la domanda di una produzione efficiente ed ecologica. L'analisi in linea, facilitata da tecniche di spettroscopia priva di reagenti come Raman, consente il monitoraggio in

tempo reale dei parametri di processo, come dimostrato dal PTRam Process Analyser. Identificando firme molecolari distintive e offrendo risultati quantitativi accurati, la spettroscopia Raman presenta un approccio robusto per ottimizzare la produzione di acido borico, affrontando le sfide associate ai metodi tradizionali.

BENEFICI DI RAMAN IN PROCESSO

- Aumento della produttività del prodotto, della riproducibilità, dei tassi di produzione e della redditività.
- Ottieni informazioni dettagliate sulle reazioni chimiche che si verificano nel processo di produzione.



RIFERIMENTI

1. Boron | Properties, Uses, & Facts | Britannica. <https://www.britannica.com/science/boron-chemical-element> (accessed 2023-08-21).
2. Boron Mining: Sources And Major Producers | Borates Today. <https://borates.today/boron-mining-sources-and-major-producers/> (accessed 2023-08-21).
3. Boric Acid Market Size to Worth Around US\$ 1,169.89 Million by 2030. <https://www.precedenceresearch.com/boric-acid-market> (accessed 2022-07-22).
4. Mergen, A.; Demirhan, M. H.; Bilen, M. Processing of Boric Acid from Borax by a Wet Chemical Method. *Adv. Powder Technol.* **2003**, 14 (3), 279–293. <https://doi.org/10.1163/15685520360685947>.
5. Gravimetric analysis | Definition, Steps, Types, & Facts | Britannica. <https://www.britannica.com/science/gravimetric-analysis> (accessed 2023-08-21).
6. Childs, M. P. Quantification of Boric Acid Concentration and Losses Due to Vaporization in the PASTA Facility., Texas A&M University, 2016.
7. Sodium Sulphate for Industrial Use — Determination of Sulphates Content — Calculation Method and Barium Sulphate Gravimetric Method, July 1975.

CONTACT

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



PTRam Analyzer

PTRam Analyzer è uno strumento di analisi Raman da 785 nm per lo sviluppo di processi progettato per lo sviluppo di prodotti e processi in laboratori e impianti pilota. Si tratta di un sistema Raman ad alte prestazioni, preciso, robusto e affidabile con autocalibrazione e convalida automatica delle prestazioni, per garantire la validità di ogni misura. Questo sistema a canale a campione singolo include una sonda con conduttore ottico da laboratorio con uno stelo sostituibile dall'utente. PTRam è montabile su un rack da 19". PTRam funziona con il software Vision ed è collegabile a 2060 Human Interface.