



Application Note AN-RS-054

ラマン分光法によるリン酸反応のリアルタイムモニタリング

肥料生産における製品品質の向上

リンと窒素は植物の成長に不可欠な無機栄養素です。窒素は主に大気中の固定プロセスによって供給されますが、リンはリン鉱石の採掘によって得られます。土壌のリン資源が時間の経過とともに枯渇するにつれて、作物の収量減少を補うためにリンの補給が不可欠です[1]。

リン酸肥料は、リン鉱石を硫酸と反応させてリン酸と硫酸カルシウム二水和物(石膏)を生成する湿式化学プロセスによって生産されます[2]。従来の分析方法(酸とリン酸塩の定量には滴定法、石膏の定量には

重量法)は、時間がかかり、危険な試薬を必要とし、フィードバックにも遅延が生じます。これらの制約により、リアルタイムのプロセス最適化が妨げられています[3]。

ラマン分光分析法は、非侵襲性で試薬を必要とせず、リアルタイム分析の代替手段となります。溶液中のリン酸種と硫酸種を同時に検出できるため、プロセス管理の厳格化と肥料製品の品質向上につながります。

反応分析の現在の方法

滴定法は、肥料中の反応の完了と最終生成物の組成を決定するためのリン酸および硫酸塩の定量に非常に効果的な分析手法です。重量分析法は、石膏(CaSO₄·2H₂O)などの不溶性副産物の定量に用いられます。どちらの分析手法も、サンプル採取、危険な試薬、手作業による処理を必要とし、これらはす

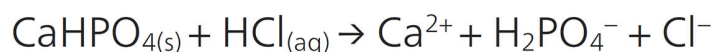
べて測定時間の増加とコストの増加につながります。本アプリケーションノートでは、簡略化されたリン酸肥料製造プロセスを実験室条件下でモニタリングするための代替方法として、ラマン分光分析法がどのように使用されたかについて説明します。

メソッド

ラマン分光分析法は、高い選択性と非破壊性により、リン酸種のモニタリングに最適です。さらに、硫酸イオンも同時に検出できるため、多成分反応系のリアルタイム分析が可能になります。

本報告では、リン酸ニカルシウム(CaHPO₄、以下DCPと略す)をリン鉱石のモデル化合物として用いています。100 mLビーカーにDCP 500 mgを0.5

mol/L塩酸(HCl)10 mLに溶解した(式1)。工業反応条件を模擬し、硫酸イオンを導入するため、1.0 mol/L硫酸(H₂SO₄)0.25 mLを加えました。低濃度HClを使用することで、安全な取り扱いが確保され、硫酸イオン(SO₄²⁻)由来のラマンピークの明確な同定が容易になります。



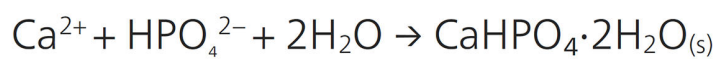
式 1

得られた酸性混合物を1 mol/L水酸化ナトリウム(NaOH)で0.25 mLずつ滴定し、1064 nmラマンスペクトル(SpecSuiteソフトウェア、レーザー出力100%、積分時間30秒、平均1回)を取得しました。メトローム913 pHメーターとElectrode Plus(品番6.0262.100)を用いてpHを連続的にモニタリングす

ることで、スペクトル変化と化学種との相関関係を明らかにすることができました。pHを4未満に維持することで、HPO₄²⁻およびCa²⁺からブルシャイト(CaHPO₄·2H₂O)やその他のカルシウム塩が沈殿するのを防ぐことができます(式2, 3)。

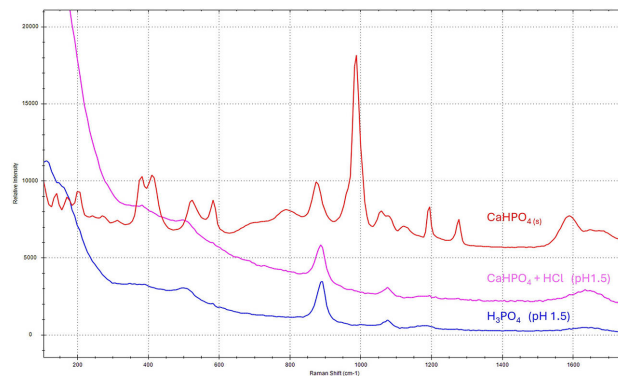


式 2



式 3

DCP(1)[4]0.5 mol/L HCl889cm11189cm1(H3PO4)
1076cm1(H2PO4)H3PO4DCP

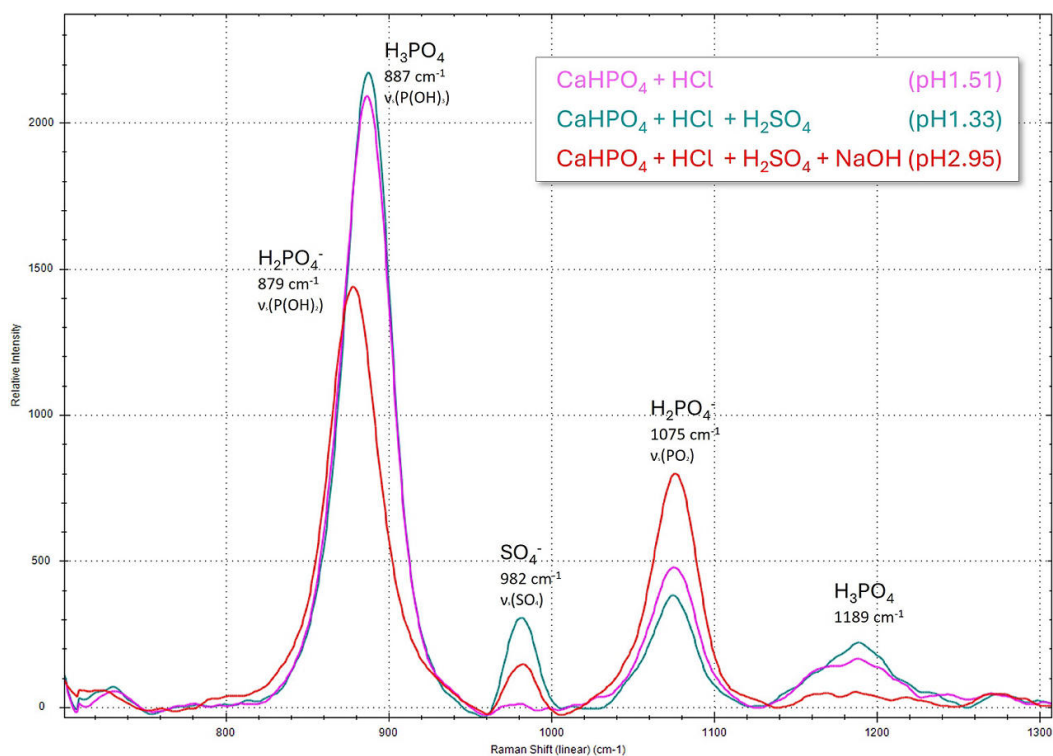


1. / DCP () / HCl DCP () / ()

983cm1SO422(4)pHSO42(2)

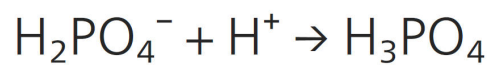


4



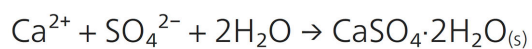
2. / DCP HCl () / () / pH 2.95 ()

H₂SO₄H₂PO₄H₃PO₄(5)



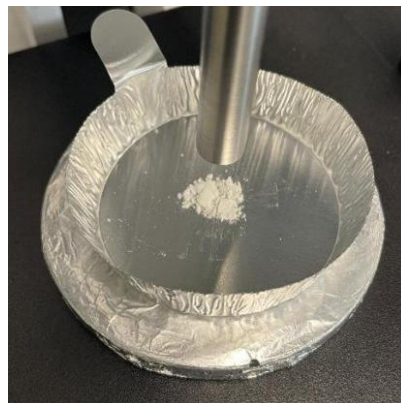
5

1.0mol/L NaOHpH 2.95889cm1879cm11189cm1
 1076cm1H₃PO₄(2)SO₄252%16%Ca²⁺SO₄(6)[4]

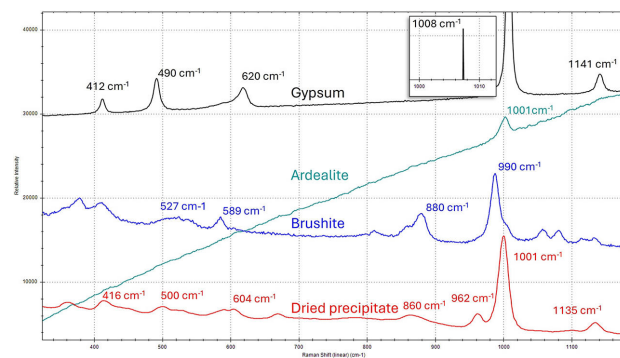


6

(3)1001cm11008cm1(4)(Ca₂(HPO₄)(SO₄)·4H₂O)[5]
1001cm1SO42NaOHpH(3.5~4)



3. BAC151B



4.

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.; DalySeiler, C. S.; Chenreghanianzabi, Y.; et al. Comparing the Physicochemical Properties of Dicalcium Phosphate Dihydrate (DCPD) and Polymeric DCPD (PDCPD) 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

143-0006 6-1-1
null 9

metrohm.jp@metrohm.jp