



Application Note AN-RS-048

Especiación de fosfatos con espectroscopia Raman

Una alternativa más sencilla a los métodos de análisis químico húmedo

Los fosfatos son parte integral de una amplia gama de procesos industriales, desde la agricultura y la producción de alimentos hasta el tratamiento del agua y los productos farmacéuticos. La capacidad de identificar y monitorear con precisión la transformación de diferentes especies de fosfato, como el ácido fosfórico (H_3PO_4), el fosfato dihidrógeno (H_2PO_4^-), el fosfato hidrógeno (HPO_4^{2-}) y el fosfato (PO_4^{3-}), es esencial para

optimizar estos procesos y garantizar el cumplimiento de las normas regulatorias. Cada especie de ion fosfato exhibe propiedades y comportamientos químicos únicos, que influyen en su reactividad, solubilidad, respuesta a la excitación y funciones en aplicaciones industriales.

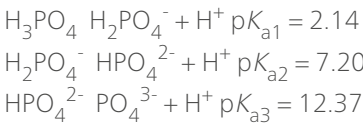
Esta nota de aplicación demuestra la capacidad del instrumento Raman portátil MIRA XTR de Metrohm para especiar iones fosfato.

INTRODUCCIÓN

La espectroscopia Raman permite la monitorización en tiempo real y sin contacto de sistemas químicos complejos. Raman ofrece a los usuarios una facilidad y precisión de muestreo excepcionales, especialmente en entornos hostiles como las pruebas de ácido fuerte. Su alta especificidad y sensibilidad a pequeños cambios estructurales en una molécula la convierten en una herramienta sensible ideal para la especiación. Esta aplicación describe el uso de Raman portátil para monitorear especies de fosfato a lo largo de una titulación ácido/base [1].

La transformación de especies de fosfato del ácido fosfórico a través de sus formas desprotonadas al ion

fosfato simple se puede monitorear mediante espectroscopia Raman. El estado de protonación de H_3PO_4 afecta significativamente los procesos de fabricación industrial y aplicaciones como la aplicación de fertilizantes, el tratamiento de aguas residuales y el control de la corrosión [2].



Comprender y rastrear estos cambios optimiza el uso de fosfatos, previene reacciones secundarias no deseadas y mantiene la estabilidad del proceso.

MÉTODO

Se utilizó la espectroscopia Raman para monitorear las especies de fosfato directamente durante la titulación ácido/base del ácido fosfórico.

Preparación de muestras: Se preparó una solución experimental de ácido fosfórico al 2% (v/v) a partir de

una solución madre de ácido fosfórico al 10% (Sigma-Aldrich) con agua desionizada. El titulante fue una solución de NaOH de 5 mol/L preparada diluyendo NaOH de 10 mol/L con agua desionizada.

Tabla 1. Equipos y reactivos de titulación y Raman portátiles.

Equipo
Valoración
907 Titrande
Software tiamo 2.5
Agitador 801
800 dosis (20 mL)
Raman
MIRA XTR con accesorio XLWD
Software MIRA Cal DS
Reactivos
Ácido fosfórico al 2%
5 mol/L de NaOH
Agua desionizada

MEDIDA

Un titulador automático Titrando 907 (**Figura 1**) se utilizó para titular el ácido fosfórico al 2% contra soluciones estandarizadas de NaOH de 5 mol/L. En cada punto de ajuste, se midió el pH de la muestra y se recopiló el espectro Raman con MIRA XTR (**Figura 1**).

Los datos Raman se recopilaron de la superficie superior de la solución. Alternativamente, los datos Raman también pueden adquirirse directamente de la solución utilizando un accesorio de inmersión o a través de la pared de vidrio del recipiente de titulación.



Figure 1. Para la recopilación simultánea de datos de pH y Raman se utilizaron los modelos 907 Titrando (arriba) y MIRA XTR (abajo) de Metrohm.

Tabla 2. Ajustes preestablecidos operativos de MIRA XTR utilizados para este estudio.

Parámetro	Configuración
Potencia del láser	50 mW
Tiempo de integración	30 segundos
Promedios	3
Trama	APAGADO

RESULTADOS

Los puntos medios primero, segundo y tercero del ácido fosfórico se encuentran aproximadamente a pH 2, pH 7 y pH 12, respectivamente (**Figura 2a**). Estos corresponden estrechamente a los pK_a valores para cada paso de desprotonación del ácido fosfórico. De igual manera, el primer y segundo punto de equivalencia a pH 4 y pH 9 aproximadamente son seguidos por una desprotonación completa. (**Figura 2a**). Los espectros Raman en los diferentes puntos de

equivalencia mostraron diferencias claras (**Figura 2b–d**).

La **Figura 2b** muestra los cambios que ocurren entre pH 1–5. El pico a 890 cm^{-1} , asociado con el estiramiento simétrico $\nu_s(\text{P}(\text{OH})_3)$ de H_3PO_4 , cambia a 876 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento simétrico $\nu_s(\text{P}(\text{OH})_2)$ de H_2PO_4^- . El pico a 1078 cm^{-1} , atribuido al estiramiento simétrico $\nu_s(\text{PO}_2)$, aumenta gradualmente [1].

A medida que la titulación avanza de pH 5 a 9 (Figura 2c), los picos a 876 y 1078 cm^{-1} (asociado con H_2PO_4^-) disminuyen gradualmente y aparece un nuevo pico a 990 cm^{-1} , atribuido al estiramiento simétrico $\nu_s(\text{PO}_3^-)$ de HPO_4^{2-} . Finalmente, a medida que el pH aumenta de 9 a 13 (Figura 2d), el pico de 990 cm^{-1} desaparece gradualmente y un nuevo pico en 937 cm^{-1}

emerge, atribuido al modo de estiramiento simétrico $\nu_1(\text{PO}_4^-)$.

Estos resultados demuestran que la espectroscopia Raman puede rastrear eficazmente los cambios en los estados de protonación de fosfato durante las reacciones de titulación.

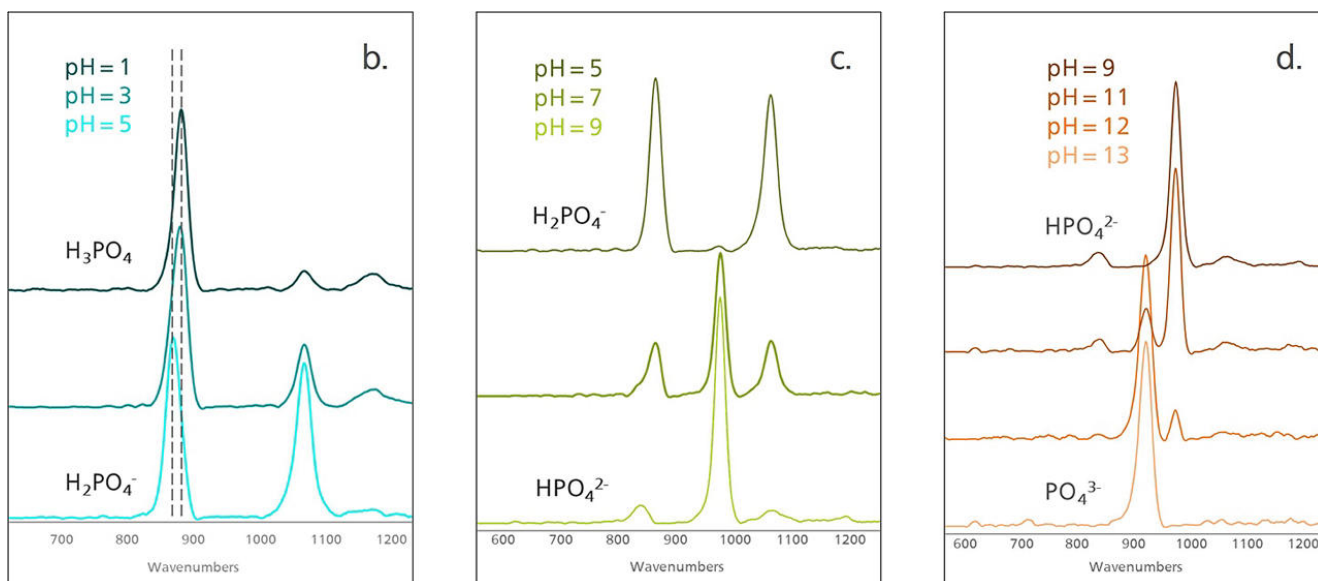
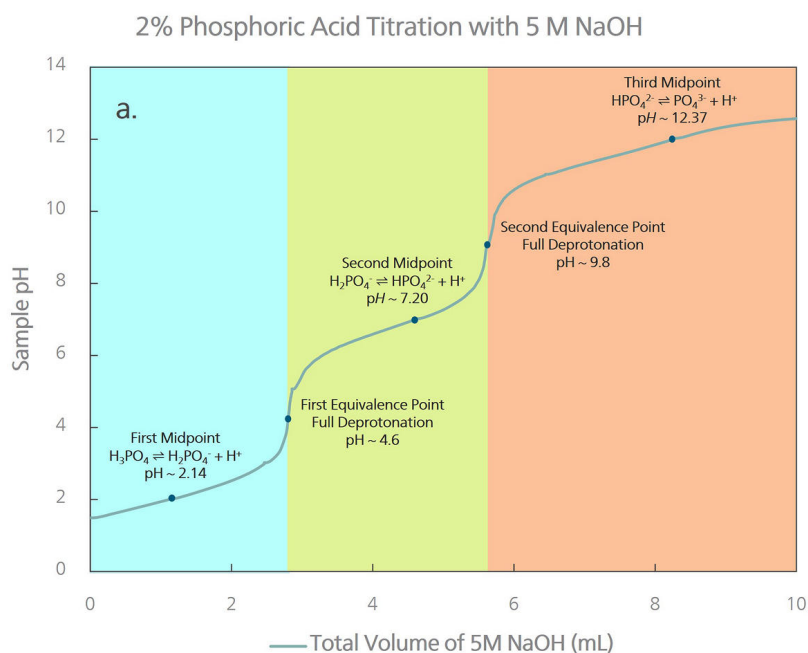


Figure 2. a) Curva de titulación del ácido fosfórico al 2% frente a solución de NaOH 5 mol/L. Espectros Raman de la titulación en el rango completo de b) pH 1–5, c) pH 5–9 y d) pH 9–13 que muestran los espectros de diferentes especies en diferentes puntos de desprotonación.

CONCLUSIÓN

La espectroscopia Raman proporciona un análisis en tiempo real de las especies de analito presentes en la solución, lo que permite la identificación precisa de los iones fosfato a medida que cambian con los cambios de pH. Un pequeño sistema Raman portátil como MIRA XTR logra una confirmación rápida y directa de técnicas químicas húmedas como la

titulación sin necesidad de reactivos ni preparación compleja de muestras. Además, permite la monitorización continua de sistemas dinámicos, proporcionando información detallada y precisa del proceso de especiación y reduciendo el potencial de error en las mediciones.

REFERENCIAS

1. Lacayo, H. E.; Nelson, G. L.; Líneas, A. Metal. Reimaginando la medición del pH: utilización de la espectroscopia Raman para una mayor precisión en sistemas de ácido fosfórico. *Anal. Química*. **2020**, 92 (8), 5882–5889. DOI:10.1021/acs.analchem.9b05708
2. *Determinación de ácido fosfórico con hidróxido de sodio*. <https://www.metrohm.com/es/aplicaciones/notas-de-aplicacion/aa-t-001-100/an-t-237.html> (consultado el 03-02-2025).

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



MIRA XTR Advanced

El MIRA XTR es una alternativa para los sistemas de alta potencia de 1064 nm. Con un procesamiento computacional avanzado, el MIRA XTR utiliza un láser de 785 nm más sensible junto con algoritmos XTR para extraer los datos Raman de la fluorescencia de la muestra. El MIRA XTR también cuenta con el escaneo Orbital Raster Scanning (ORS) para proporcionar una mejor cobertura de la muestra, aumentando así la exactitud de los resultados.

El paquete Advanced de MIRA XTR incluye un patrón de calibración, el accesorio universal inteligente, el accesorio de ángulo recto, el accesorio para el vial y el accesorio MIRA SERS. Un paquete completo para cualquier tipo de análisis. Operación de clase 3B. El MIRA XTR es compatible con las librerías Raman de mano de Metrohm.