

Rapporti tecnici

INGV

**Metodologia per la preparazione,
attraverso disidratazione,
dell'acido orto fosforico (85%)**

314



Direttore Responsabile

Stefano Gresta

Editorial Board

Luigi Cucci - Editor in Chief (INGV - RM1)

Andrea Tertulliani (INGV - RM1)

Nicola Pagliuca (INGV - RM1)

Umberto Sciacca (INGV - RM2)

Alessandro Settimi (INGV - RM2)

Aldo Winkler (INGV - RM2)

Salvatore Stramondo (INGV - CNT)

Milena Moretti (INGV - CNT)

Gaetano Zonno (INGV - MI)

Viviana Castelli (INGV - BO)

Antonio Guarnieri (INGV - BO)

Mario Castellano (INGV - NA)

Mauro Di Vito (INGV - NA)

Raffaele Azzaro (INGV - CT)

Rosa Anna Corsaro (INGV - CT)

Mario Mattia (INGV - CT)

Marcello Liotta (INGV - PA)

Segreteria di Redazione

Francesca Di Stefano - Referente

Rossella Celi

Tel. +39 06 51860068

redazionecen@ingv.it

in collaborazione con:

Barbara Angioni (INGV - RM1)



Rapporti tecnici INGV

METODOLOGIA PER LA PREPARAZIONE, ATTRAVERSO DISIDRATAZIONE, DELL'ACIDO ORTO FOSFORICO (85%)

Aldo Sollami, Ygor Oliveri

INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo)

314

Indice

Introduzione	7
1. Attrezzatura	8
2. Procedura di Disidratazione	8
3. Calcoli di Densità	9
4. Conclusioni	13
Bibliografia	13

Introduzione

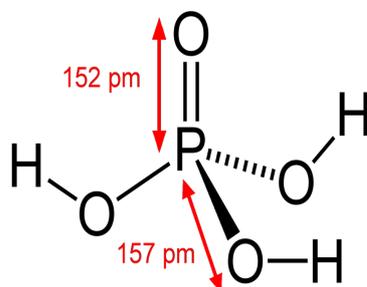
L'acido orto-fosforico (H_3PO_4) è un acido triprotico i cui tre atomi di idrogeno sono acidi. Si trova comunemente in soluzione acquosa al 75-85% (le più comuni) che risulta limpida, incolore, inodore e scarsamente volatile.

A causa dell'alta percentuale di acido fosforico, spesso alcune molecole sono condensate in acidi polifosforici in quantità dipendente dalla temperatura, ma, per semplicità, l'85% rappresenta solo H_3PO_4 .

Quando soluzioni di acido fosforico o fosfato sono diluite, esse raggiungeranno l'equilibrio quando tutte le unità fosfate o fosforiche saranno nella forma orto.

Può essere prodotto sia per azione di un acido forte (ad esempio acido solforico, acido nitrico o acido cloridrico) su rocce e minerali fosfatici, come per esempio l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3[\text{F}, \text{OH}, \text{Cl}]$, oppure per reazione diretta tra fosforo bianco e ossigeno per ottenere anidride fosforica P_2O_5 , la cui successiva e progressiva idratazione forma acido meta fosforico (monoidrato), acido piro-fosforico (bi-idrato) e acido orto fosforico (tri-idrato).

La formula di struttura dell'acido ortofosforico è la seguente:



Generalmente viene utilizzato nella produzione di detersivi, fertilizzanti fosfatici ed è inoltre una materia prima per la produzione di composti anti-ruggine. Trova infine impiego come additivo nell'industria alimentare, in special modo nelle bevande, come correttore di acidità.

Nei laboratori di geochimica isotopica viene utilizzato nelle metodologie analitiche per la determinazione della composizione isotopica dell'ossigeno e del carbonio in rocce carbonatiche e per la determinazione della composizione isotopica del carbonio totale disciolto (TDIC) nelle acque naturali [Capasso et al., 2005].

In queste metodologie l'acido orto-fosforico è preferito ad altri acidi, come per esempio l'acido cloridrico, perché possiede una tensione di vapore più bassa, limitando la presenza di vapori acidi nel campione gassoso da introdurre allo spettrometro di massa.

Tuttavia, le procedure standard per le analisi isotopiche prevedono che l'acido orto-fosforico sia al 100% [Duhr et al., 2008] in quanto la presenza di molecole di acqua nell'acido influirebbe sul valore isotopico dell'ossigeno dei carbonati, alterandone il risultato analitico. Visto che l'acido orto-fosforico reperibile in commercio arriva al massimo all'85% in volume si ha l'esigenza di eliminare il 15% di acqua presente.

La procedura che più comunemente si utilizza per ottenere un acido anidro al 100% è basata sull'aggiunta di anidride fosforica all'acido orto-fosforico all'85%, fino a raggiungere la saturazione.

Tuttavia, la diffusione degli spettrometri di massa a flusso continuo di elio (CF-IRMS) e il conseguente sviluppo di moduli automatici per l'acidificazione dei campioni, ha reso poco idoneo il metodo dell'aggiunta. Infatti, l'eventuale presenza di particelle solide di anidride fosforica che non hanno reagito con l'acido, può provocare un'ostruzione dei capillari attraverso i quali passa l'acido, con conseguente danneggiamento della pompa del dispenser.

Per ovviare a questo inconveniente, nei laboratori della Sezione di Palermo dell'INGV è stato messo a punto un procedimento alternativo di produzione di acido orto-fosforico anidro. Questo metodo si basa su un processo di disidratazione dell'acido mediante evaporazione a temperatura controllata, in condizioni di basso vuoto (10^{-3} mbar). Le condizioni anidre sono verificate mediante misura della densità della soluzione fino al raggiungimento del valore teorico dell'acido orto-fosforico al 100%.

In questo rapporto tecnico vengono descritte in dettaglio le attrezzature, le procedure metodologiche e di controllo utilizzate per la disidratazione completa dell'acido orto-fosforico 85%.

1. Attrezzatura

Per il processo di disidratazione totale dell'acido orto-fosforico all'85% viene utilizzata una linea da vuoto appositamente realizzata (fig. 1).

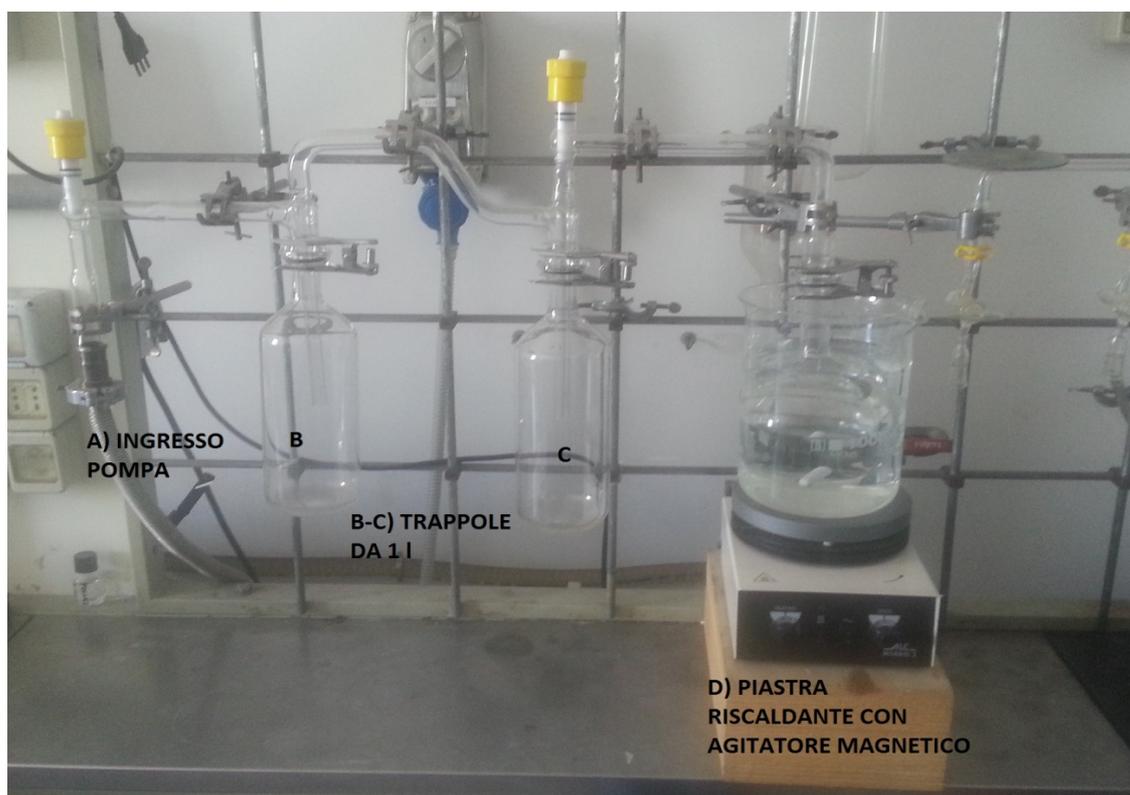


Figura 1. Linea da vuoto A) ingresso pompa da vuoto; B/C) trappole da 1 l; D) piastra riscaldante con agitatore magnetico.

La linea è tenuta sotto vuoto per mezzo di una *pompa* rotativa, a palette in bagno di olio a doppio stadio con una portata nominale di 5.4 m³/h del tipo Alcatel 2005, che consente di raggiungere un vuoto di 10⁻³ mbar.

L'acido viene versato dentro un pallone tarato e posto in bagno d'acqua all'interno di un becker da 1 l, su una piastra riscaldante (per assicurare che la temperatura rimanga costante) con agitatore magnetico.

Al centro si trovano due *trappole da 1 l*, anch'esse connesse mediante giunti Rotulex® 41/25 ed o-ring in viton, raffreddate con azoto liquido ad una temperatura di 77° K (circa -196 °C), per condensare il vapore.

2. Procedura di disidratazione

L'acido utilizzato è quello della FLUKA, di cui si riporta di seguito l'etichetta (fig. 2).

La procedura di disidratazione inizia introducendo 250 ml di acido all'85% in un pallone di vetro da 1 litro aggiungendo un ancoretta magnetica, per assicurarne l'agitazione, e connettendolo alla linea mediante un giunto Rotulex® 41/25 ed un o-ring in viton.

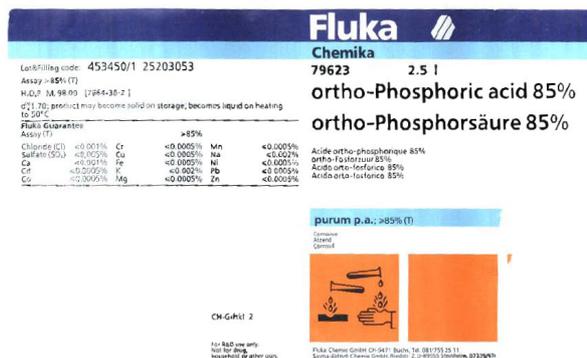


Figura 2. Etichetta acido FLUKA.

Il pallone, immerso in un becker di acqua calda (50 °C) è posto sulla *piastra riscaldante* con *agitatore magnetico*. L'elevata temperatura ed il movimento circolare della soluzione indotto dall'agitatore magnetico favoriscono la rimozione delle molecole di acqua.

Una volta montato tutto il sistema si avvia la pompa per vuotare la linea e al raggiungimento del vuoto (10⁻³ atm) vengono accese piastra ed agitatore.

A questo punto si immergono le trappole in due Dewar pieni di azoto liquido (fig. 3), per raffreddarli ad una temperatura di 77°K e permettere l'intrappolamento del vapore che viene rilasciato dall'acido.



Figura 3. Linea di purificazione in fase di distillazione. Si possono notare le trappole immerse nei dewar di azoto liquido e la termocoppia per il controllo della temperatura.

3. Calcoli di densità

Durante il processo di disidratazione, diverse aliquote di campione vengono prelevate in tempi diversi e messe in una provetta tappata, per evitare il contatto con l'aria stante l'elevata igroscopicità dell'acido.

Viene misurata la densità dell'acido tal quale, in modo da verificare che il valore riportato dal produttore fosse esatto.

Al raggiungimento della temperatura ambiente da parte dei campioni, sono state effettuate le misure di densità utilizzando una pipetta elettronica, impostata per prelievi da 1 ml.

La pipetta è stata preventivamente tarata misurando per 10 volte acqua distillata e dividendo ogni singola misura ottenuta per la densità dell'acqua distillata, (0,999972 g/cm³) i dati ottenuti sono riportati in tabella 1.

	H2O DIST. 1 ML		TARATURA PIPETTA
1	0,9989	0,9989/0,999972	0,9989
2	0,9985	0,9985/0,999972	0,9985
3	0,9990	0,9990/0,999972	0,9990
4	0,9990	0,9990/0,999972	0,9990
5	0,9994	0,9994/0,999972	0,9994
6	0,9980	0,9980/0,999972	0,9980
7	0,9976	0,9976/0,999972	0,9976
8	0,9975	0,9975/0,999972	0,9975
9	0,9968	0,9968/0,999972	0,9968
10	0,9978	0,9978/0,999972	0,9978
	MEDIA		MEDIA
	0,9982		0,9983
	STD.DV		STD.DV
	0,0008		0,0008

Tabella 1. Misure di densità per la taratura della pipetta.

1 ml di acido, prelevato da ognuna delle aliquote precedentemente preparate è stato misurato per tre volte. Per il calcolo della densità si divide la media ottenuta dalle tre misure, per il volume esatto della pipetta, ottenuto dalla precedente taratura. In tabella 2 sono riportati i valori ottenuti.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	1^a pesata (g)	2^a pesata (g)	3^a pesata (g)	std. dev.	media	Densità	Er. densità	% H₃PO₄
0	54,4	1,6779	1,6748	1,6790	0,002	1,6772	1,6801	0,005	85
12	53,9	1,7130	1,7063	1,7001	0,006	1,7065	1,7094	0,008	87
31	52,8	1,7435	1,7343	1,7420	0,005	1,7399	1,7429	0,007	90
49	53,3	1,7525	1,7527	1,7646	0,007	1,7566	1,7596	0,009	91
104	53,2	1,7919	1,7965	1,7822	0,007	1,7902	1,7932	0,009	94
136	52,5	1,8054	1,8026	1,7922	0,005	1,8001	1,8031	0,008	95
166	52,4	1,8104	1,8007	1,8098	0,005	1,8070	1,8100	0,008	95
198	53,6	1,8091	1,8071	1,8168	0,005	1,8110	1,8141	0,007	95
233	53,9	1,8096	1,8117	1,8033	0,004	1,8082	1,8113	0,007	95
273	54,2	1,8056	1,8055	1,8029	0,002	1,8047	1,8077	0,005	95
323	53,1	1,8092	1,8201	1,8023	0,009	1,8105	1,8136	0,010	95
378	52,2	1,8152	1,8194	1,8201	0,003	1,8182	1,8213	0,006	96
438	51,9	1,8353	1,8245	1,8291	0,005	1,8296	1,8327	0,008	97
473	52,3	1,8551	1,8473	1,8400	0,008	1,8475	1,8506	0,009	98

503	51,7	1,8606	1,8663	1,8531	0,007	1,8600	1,8632	0,009	99
543	51,5	1,8570	1,8615	1,8674	0,005	1,8620	1,8651	0,008	99
578	51,6	1,8688	1,8701	1,8562	0,008	1,8650	1,8682	0,009	99
628	51,2	1,8785	1,8762	1,8699	0,004	1,8749	1,8781	0,007	100
748	51,4	1,8790	1,8898	1,8973	0,009	1,8887	1,8919	0,011	100

Tabella 2. Misure di densità a circa 50 °C. Per ogni per singola pesata si riportano: la media delle pesate e la relativa deviazione standard, gli errori relativi alla pesata e la percentuale di acido disidratato.

I valori della densità in funzione del tempo, sono mostrati in fig. 4; Analizzando i dati ottenuti, si nota, che il 100% di acido anidro si ottiene dopo 12 ore dall'inizio dell'evaporazione. Da notare un flesso attorno alle tre ore di evaporazione. Questo potrebbe essere spiegato ipotizzando un equilibrio dinamico fra le particelle di vapore emesse e quelle riassorbite dall'acido a causa della sua elevata igroscopicità.

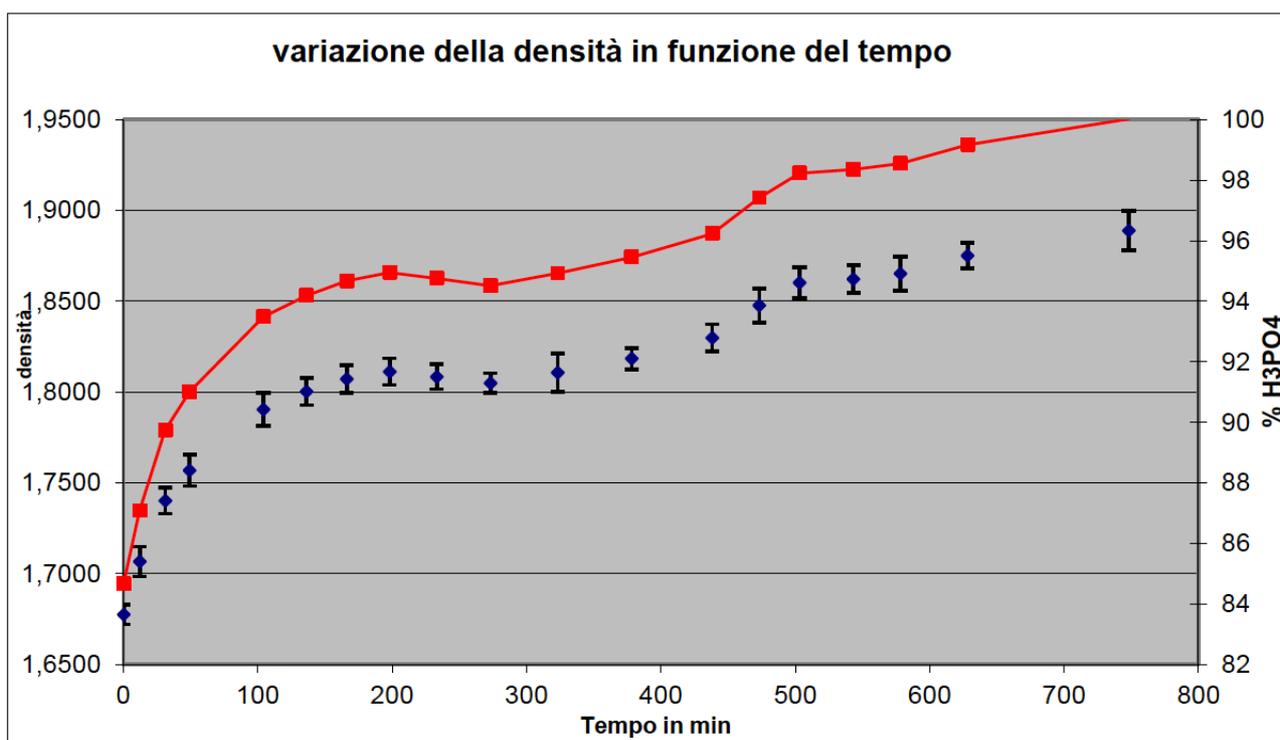


Figura 4. In blu è riportato il valore di densità in funzione del tempo, con il relativo errore. In rosso, la percentuale di acido disidratato in funzione del tempo.

Si è deciso quindi di portare la temperatura di esercizio a 70 °C e confrontare i dati ottenuti con quelli precedenti.

I risultati ottenuti operando a 70 °C sono riportati in tabella 3; si nota subito che il 100% di acido anidro si ottiene in un tempo decisamente inferiore.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Peso (g)	Peso (g)	Peso (g)	std.dev.	media	densità	Er.densità	% H ₃ PO ₄
0	76,4	1,688	1,679	1,682	0,004	1,683	1,687	0,006	86
60	72,4	1,825	1,829	1,833	0,004	1,829	1,833	0,007	97
120	72,8	1,850	1,855	1,854	0,002	1,853	1,857	0,006	98
180	71	1,864	1,862	1,861	0,002	1,863	1,867	0,006	99
240	74,8	1,874	1,874	1,871	0,002	1,873	1,878	0,006	100
300	73,2	1,881	1,886	1,884	0,003	1,884	1,888	0,006	100
360	73	1,881	1,884	1,897	0,002	1,887	1,892	0,006	100
420	71,4	1,895	1,897	1,899	0,002	1,897	1,901	0,006	101

Tabella 3 Misure di densità a circa 70 °C. Per ogni per singola pesata si riportano: la media delle pesate e la relativa deviazione standard, gli errori relativi alla pesata e la percentuale di acido disidratato.

Anche in questo caso si riportano nel grafico i valori della densità in funzione del tempo, come mostrato in fig. 5; Analizzando i dati ottenuti, si nota, che la densità dell'acido ha una variazione repentina durante le prime ore dell'evaporazione, con un flesso dopo circa tre ore. Successivamente si osserva un nuovo aumento della densità fino al raggiungimento, dopo 4 ore dall'inizio dell'evaporazione, del 100% di acido orto fosforico.

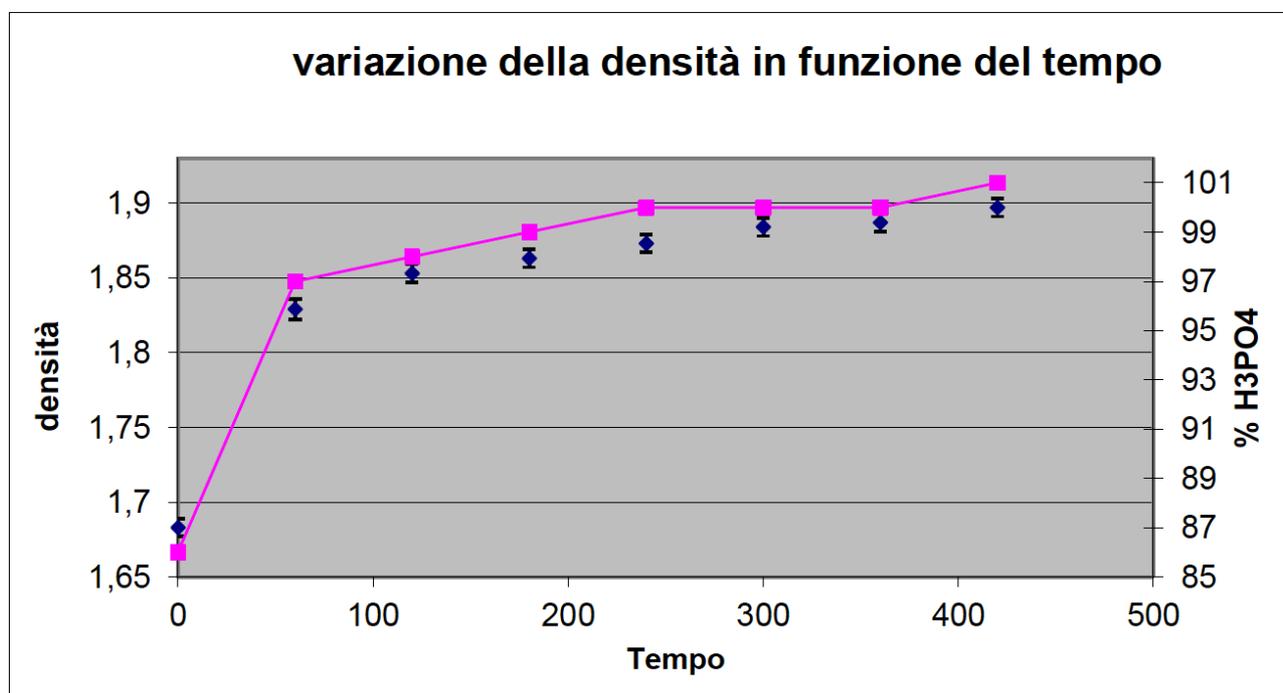


Figura 5. In blu è riportato il valore di densità in funzione del tempo, con il relativo errore. In rosso, la percentuale di acido disidratato in funzione del tempo.

Confrontando i risultati ottenuti operando a 50 °C con quelli ottenuti a 70 °C, si nota quindi, che l'acido orto-fosforico al 100% si ottiene dopo 4 ore dall'inizio dell'evaporazione.

Per completezza, è stata ottenuta l'evaporazione portando la temperatura di esercizio a 80 °C, ma dopo circa 30 minuti dall'inizio dell'evaporazione, si è osservata la formazione della forma solida dell'acido ortofosforico anidro.

4. Conclusioni

Con lo scopo di ottenere una completa distillazione dell'acido orto-fosforico 85% sono stati effettuati dei test a tre differenti temperature al fine di valutare la condizione ottimale che consentisse il raggiungimento del risultato prefissato nel minor tempo.

Le prove sono state condotte alla temperatura di 50 °C, 70 °C e 80 °C: il miglior risultato si è raggiunto lavorando alla temperatura di circa 70 gradi, in modo da ottenere l'acido disidratato più velocemente.

Considerando una temperatura di 50 °C, i tempi di ottenimento dell'acido anidro si allungano considerevolmente, mentre operando ad 80 °C l'ebollizione dell'acido diventa tanto vigorosa da non poter essere controllata e inoltre si ottiene l'acido orto-fosforico solido.

Bibliografia

- Capasso G., Favara R., Grassa F., Inguaggiato S. and Longo M., (2005). *On-line technique for preparing and measuring stable carbon isotope of total dissolved inorganic carbon in water samples ($\delta^{13}C_{TDIC}$)*. Annals of Geophysics, Vol. 48, 8 pp.
- Duhr A., Hilkert A.W., (2008). *$\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ determination of Carbonates using Thermo Scientific GasBench II*. Thermo Fischer Scientific, 4 pp.

Quaderni di Geofisica

ISSN 1590-2595

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/quaderni-di-geofisica/>

I Quaderni di Geofisica coprono tutti i campi disciplinari sviluppati all'interno dell'INGV, dando particolare risalto alla pubblicazione di dati, misure, osservazioni e loro elaborazioni anche preliminari, che per tipologia e dettaglio necessitano di una rapida diffusione nella comunità scientifica nazionale ed internazionale. La pubblicazione on-line fornisce accesso immediato a tutti i possibili utenti. L'Editorial Board multidisciplinare garantisce i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi.

Rapporti tecnici INGV

ISSN 2039-7941

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/rapporti-tecnici-ingv/>

I Rapporti Tecnici INGV pubblicano contributi, sia in italiano che in inglese, di tipo tecnologico e di rilevante interesse tecnico-scientifico per gli ambiti disciplinari propri dell'INGV. La collana Rapporti Tecnici INGV pubblica esclusivamente on-line per garantire agli autori rapidità di diffusione e agli utenti accesso immediato ai dati pubblicati. L'Editorial Board multidisciplinare garantisce i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi.

Miscellanea INGV

ISSN 2039-6651

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/miscellanea-ingv/>

La collana Miscellanea INGV nasce con l'intento di favorire la pubblicazione di contributi scientifici riguardanti le attività svolte dall'INGV (sismologia, vulcanologia, geologia, geomagnetismo, geochimica, aeronomia e innovazione tecnologica). In particolare, la collana Miscellanea INGV raccoglie reports di progetti scientifici, proceedings di convegni, manuali, monografie di rilevante interesse, raccolte di articoli ecc..

Coordinamento editoriale e impaginazione

Centro Editoriale Nazionale | INGV

Progetto grafico e redazionale

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

© 2015 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Via di Vigna Murata, 605

00143 Roma

Tel. +39 06518601 Fax +39 065041181

<http://www.ingv.it>



Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia