

Quantifizierung von Harnstoff in Ethanol mittels Raman-Spektroskopie

Harnstoff wird häufig als Stickstoffdünger eingesetzt, wobei mehr als 90 % der Harnstoffproduktion für landwirtschaftliche Zwecke bestimmt sind.^[1] Es ist auch bekannt, dass Harnstoff Komplexe mit Fettsäuren bildet^[2], die zur Trennung komplexer Gemische und für Reinigungsverfahren eingesetzt

wurden^[3]. In dieser Application Note präsentieren wir die Quantifizierung der Harnstoffkonzentration in Ethanol mittels Raman-Spektroskopie und zeigen, wie diese Methode zur Bestimmung des Harnstoffanteils in einer festen Einschlussverbindung mit Stearinsäure eingesetzt werden kann^[4].

Weitere Informationen finden Sie im Video:

DURCHFÜHRUNG

Chemikalien: Harnstoff (Aldrich, >99 %); Stearinsäure (SA) (Aldrich, >95 %); Ethanol (Soria)

Gerät: i-Raman® Plus 785S

Es wurden Stammlösungen von Harnstoff (0,0420 g/g Ethanol) und SA (0,04126 g/g Ethanol) hergestellt. Standardlösungen wurden durch Mischen dieser Stammlösungen in unterschiedlichen Anteilen hergestellt, um Harnstoffkonzentrationen zwischen 0 und 0,042 g/g Ethanol zu erhalten und die Gesamtmassenkonzentration (Harnstoff + SA)

ungefähr konstant zu halten. Raman-Spektren von 0,5 ml jeder Lösung in Aluminiumbehältern wurden mit einem 785-nm-Laser (Leistung: 30 %, ~ 90 mW) und einer Erfassungszeit von 5000 ms (20 Wiederholungen) gemessen. Es wurden keine Auswirkungen durch Erhitzung oder Verdampfung beobachtet. Spektren der Standardlösungen, die mit dem BWSpec® Software werden angezeigt in **Abbildung 1**.



Abbildung 1. Dunkelsubtrahierte, basislinienkorrigierte Raman-Spektren der Standardlösungen von Harnstoff und SA in Ethanol.

ERGEBNISSE

Die Spektren wurden unter Berücksichtigung der Intensität des Ethanolbandes bei 1049-1050 cm^{-1} normalisiert.⁻¹ Normalisierte Spektren (**Abbildung 2**) zeigen deutlich, dass die einzige nennenswerte Änderung aufgrund der Erhöhung der relativen Harnstoffkonzentration im Band bei 996-997 cm^{-1} auftritt.⁻¹, was auf Harnstoff zurückgeführt wird. Dieses Band entspricht der symmetrischen CN-Streckschwingung[5] die experimentell und theoretisch bei etwa 1010 cm^{-1} liegt.⁻¹ für den festen Harnstoff[6] verschiebt sich aber in Lösung zu niedrigeren Wellenzahlen.[5,7]

Zur Quantifizierung wurden die Spektren entfaltet, wobei die experimentellen Ergebnisse im Bereich 950-1200 cm^{-1} durch 4 Lorentzfunktionen. Die Ergebnisse der Kurvenanpassung sind in **Abbildung 3** für einige der Standardlösungen.

Das Verhältnis der Intensitäten der angepassten Peaks, die Harnstoff bei 996 cm^{-1} zugeordnet sind⁻¹ (Peak 1, a1) und Ethanol bei 1049 cm^{-1} (Peak 2, a2)

wurde als analytischer Parameter verwendet. Die Abhängigkeit dieses Verhältnisses von der Harnstoffkonzentration der Proben wird dargestellt in **Abbildung 4**. Die in dieser Abbildung dargestellte Kalibrierungskurve zeigt ein gutes lineares Verhalten, was darauf hindeutet, dass dieser Parameter zur Harnstoffquantifizierung verwendet werden könnte. Zur Bestimmung des Harnstoffgehalts realer Proben, die sowohl Harnstoff als auch SA enthielten, wurde die feste Probe in Ethanol (0,04299 g/g Ethanol) gelöst und Raman-Spektren unter denselben Bedingungen aufgezeichnet. Aus den Werten des Verhältnisses a1/a2 für dieses Beispiel, erhalten durch Anpassung der Peaks bei 996 und 1049 cm^{-1} (**Abbildung 5**) wurde die Harnstoffkonzentration der Lösung mit 0,03274 g Harnstoff/g Ethanol bestimmt. Der Harnstoffgehalt der Probe betrug somit 76 % w/w. Dieser Wert steht im Einklang mit anderen publizierten Werten für Einschlussverbindungen aus Stearinsäure und Harnstoff (ca. 75 %).[2,4]



Abbildung 2 Normalisierte Spektren der Standardlösungen von Harnstoff + SA in Ethanol. (A) Vollständige Spektren (B) Analysierter Bereich.

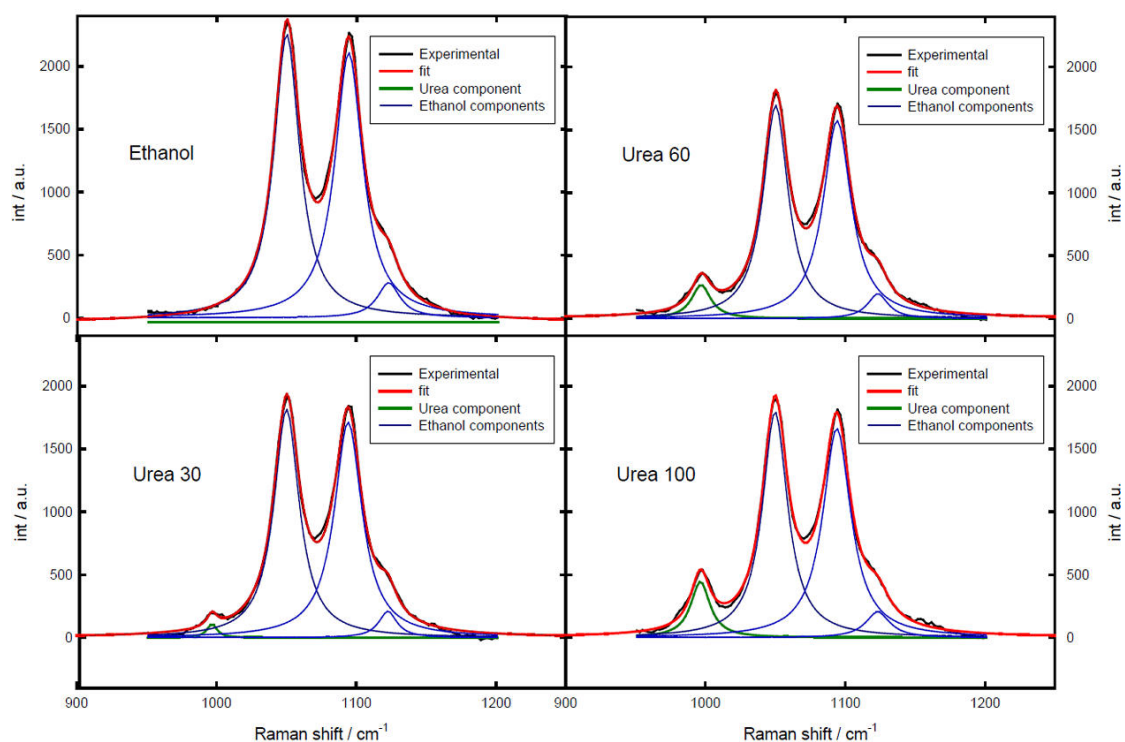


Abbildung 3 Anpassung der Raman-Spektren im Bereich 950-1200 cm^{-1} . Harnstoff 30, Harnstoff 60 und Harnstoff 100 bedeuten Lösungen von 0,0123, 0,0248 bzw. 0,0413 g Harnstoff/g Ethanol.

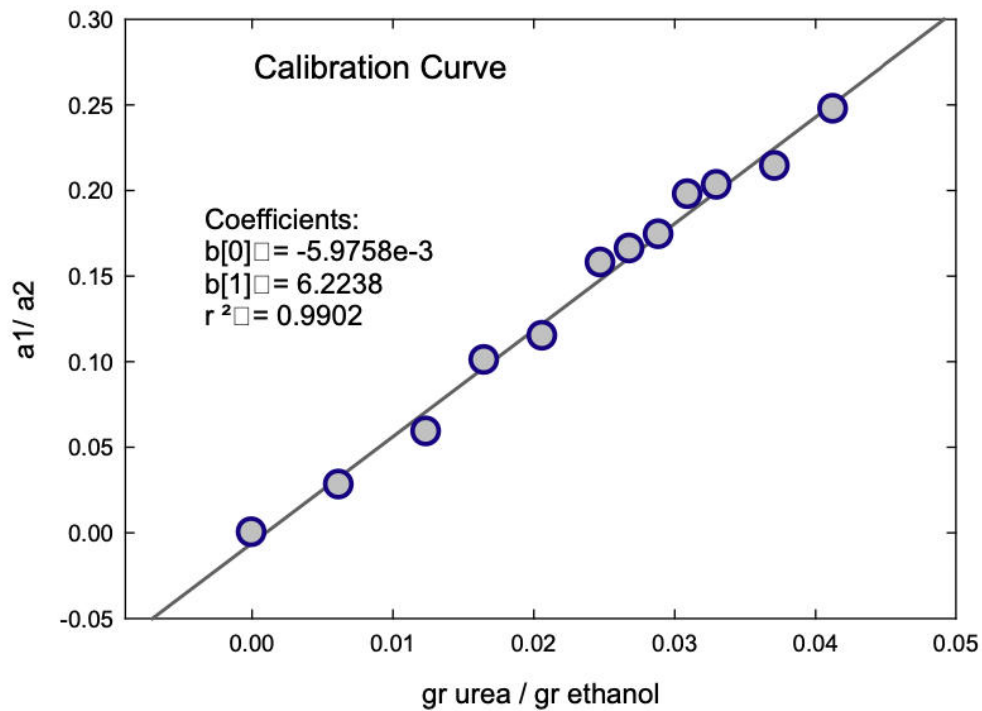


Abbildung 4 Kalibrierkurve zur Harnstoffquantifizierung in Ethanol. Verhältnis der Intensitäten der angepassten Banden von Harnstoff (a_1) und Ethanol (a_2) als Funktion des Harnstoffgehalts der Standardlösungen.

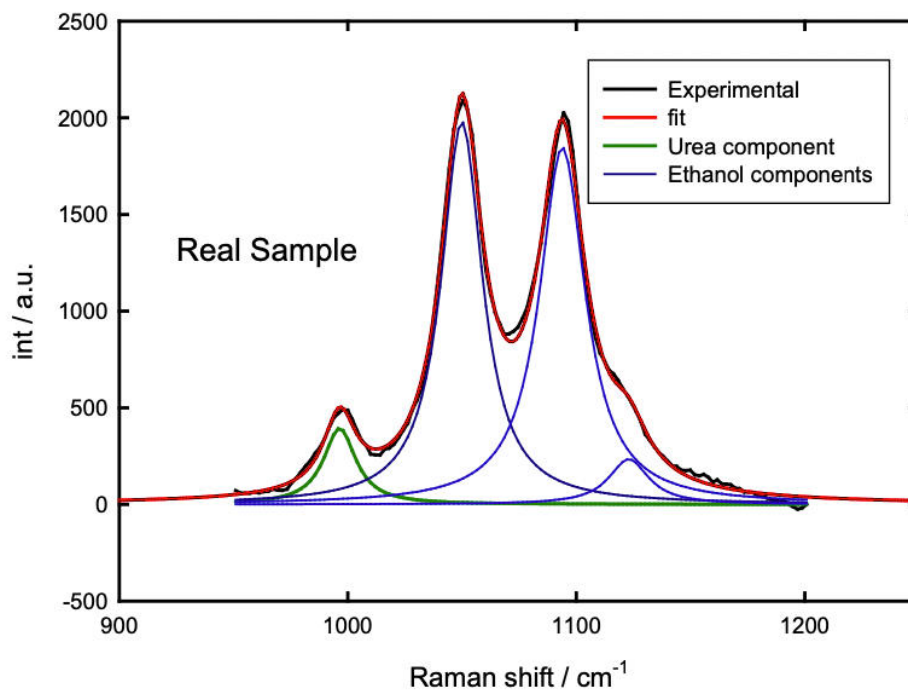


Abbildung 5 Anpassung des Probenspektrums.

FAZIT

Wir haben eine einfache Methode zur Quantifizierung der Harnstoffkonzentration in ethanolischen Lösungen mittels Raman-Spektroskopie vorgestellt. Die Kalibrierkurve weist im analysierten Konzentrationsbereich (bis zu 0,042 g Harnstoff/g Ethanol) eine gute Linearität auf. Das Vorhandensein

von Stearinsäure in den Proben verändert die Raman-Spektren nicht nennenswert (zumindest bis zu 0,042 g/g Ethanol), sodass diese Methode die Quantifizierung von Harnstoff in festen Binärproben ermöglicht, die sowohl Harnstoff als auch Stearinsäure enthalten.

Verwandte Application Notes

[Auswahl der am besten geeigneten Laserwellenlänge](#)

[Quantifizierung von Methanol in kontaminierten Spirituosen mit Raman](#)

DANKSAGUNG

Wir danken Dr. Waldemar A. Marmisollé vom Soft Matter Laboratory INIFTA – Universidad Nacional de

La Plata (UNLP), Buenos Aires, Argentinien – CONICET für die Weitergabe dieser Forschungsergebnisse.

REFERENZEN

1. J. H. Meessen, H. Petersen, in Ullmanns Enzykl. Ind. Chem., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
2. H. Schlenk, R. T. Holmann, J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 5001–5004.
3. D. G. Hayes, Y. C. Bengtsson, J. M. Van Alstine, F. Setterwall, J. Am. Ölchem. Soc. 1998, 75, 1403–1409.
4. A. Strocchi, G. Bonaga, Chem. Physikalische Chemie Lipide 1975, 15, 87–94.
5. R. Keuleers, H. O. Desseyn, B. Rousseau, C. Van Alsenoy, J. Physikalische Chemie Chem. A 1999, 103, 4621.
6. B. Rousseau, C. Van Alsenoy, R. Keuleers, H. O. Desseyn, J. Physikalische Chemie Chem. A 1998, 102, 6540–6548.
7. D. Gangopadhyay, S. K. Singh, P. Sharma, H. Mischra, V. K. Unnikrishnan, B. Singh, R. K. Singh, Spektrochim. Acta Teil A Mol. Biomol. Spektrosk. 2016, 154, 200–206.

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at