

ラマン分光法を用いたエタノール中の尿素の定量

尿素は生産量の90%以上が農業用の窒素放出肥料として広く使用されています[1]。尿素はまた、脂肪酸と複合体を形成することも知られていて[2]、これは複雑な混合物の分離や精製プロセスに採用されています[3]。このアプリケーションノートでは、ラマン

分光法によるエタノール中の尿素濃度の定量を紹介し、ステアリン酸との固体包接化合物中の尿素の割合を決定するために、この方法かどのように採用できるかを紹介します[4]。

装置構成

Find more information in the video:

実験

化学物質:尿素 (Aldrich, >99%), ステアリン酸(SA) (Aldrich, >95%)、エタノール(Soria)

装置:i-Raman® Plus BWS465-785

尿素(0.0420 gr/grエタノール)のストック溶液およびSA(0.04126 gr/grエタノール)の原液を調製しました。標準溶液は、尿素濃度が0~0.042gr/grエタノールとなるようにこれらのストック溶液をさまざまな割合で混合し、全質量濃度(尿素+SA)をほぼ一

定に保って調製しました。各溶液 0.5 mL をアルミ容器に入れ、波長 785 nm のレーザー(出力 30%、~ 90mW)、積算時間 5000 msec(20 回繰り返し)でラマンスペクトルを測定しました。加熱や蒸発の影響は見られませんでした。BWSpec®ソフトウェアを用いてバックグラウンド補正した標準溶液のスペクトルを図1に示します。

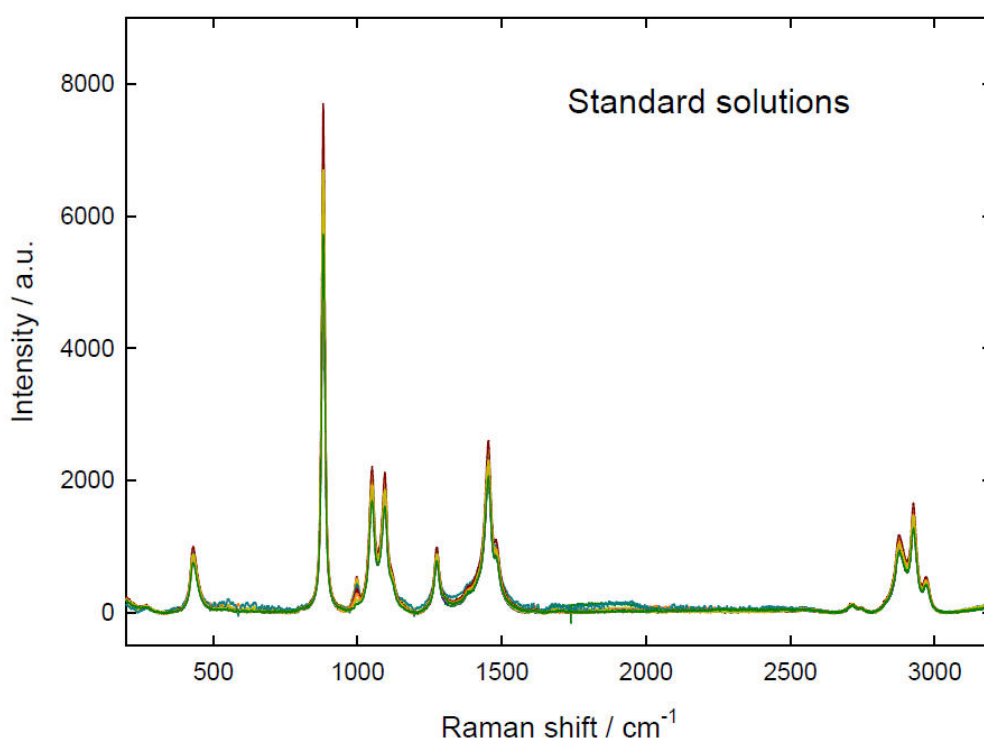


図1. 標準溶液のラマンスペクトル(ダーク差分後ベースライン補正)

結果

スペクトルは1049-1050 cm^{-1} のエタノールハントの強度を用いて正規化しました。正規化されたスペクトル(図2)は、尿素濃度の増加による顕著な変化が、尿素に起因する996-997 cm^{-1} のハントに生じることを明確に示しています。このハントは対称的なC-N伸縮[5]に対応し、固体の尿素では約1010 cm^{-1} で実験的・理論的に報告されています[6]、溶液ではより低い波数にシフトします[5,7]。

定量化のため、950-1200 cm^{-1} の領域での実験結果を4つのローレンツ関数でフィッティングし、スペクトルをテコンホリューションしました。いくつかの標準溶液のカーブ・フィッティングの結果を図3に示します。996 cm^{-1} (ピーク1a1)の尿素に該当するピークと1049 cm^{-1} (ピーク2、a2)のエタノールに該当するピークのフィット強度比を分析ハメ

ータとして使用しました。

この比率の尿素濃度依存性を図4に示します。この図にプロットされた検量線は良好な直線傾向を示しており、このハメータが尿素定量に使用できることを示しています。尿素とSAの両方を含む実試料の尿素含有量を測定するために固体試料をエタノール(0.04299 gr/gr)に溶解し、同じ条件でラマンスペクトルを記録しました。この試料の996および1049 cm^{-1} のピークのフィッティングによって得られた比a1/a2の値から(図5)、溶液中の尿素濃度は0.03274 $\text{gr urea/gr ethanol}$ でした。したがって、試料の尿素含量は76 % w/wになりました。この値はステアリン酸と尿素によって形成された包接化合物(約75 %)について報告された他の値と一致します[2,4]。

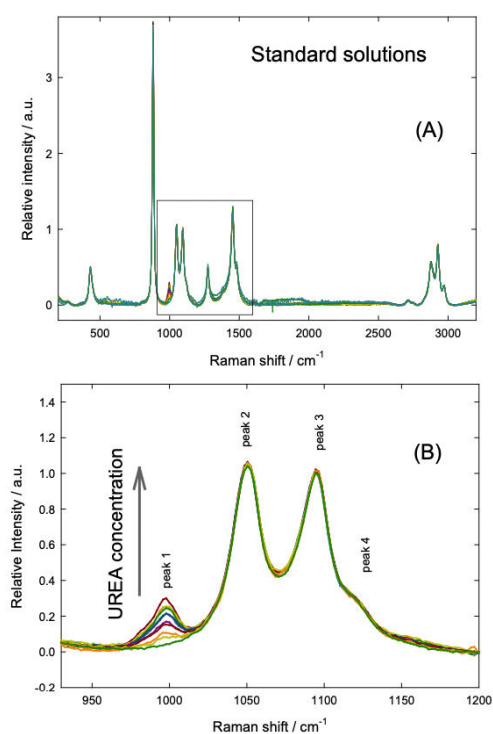
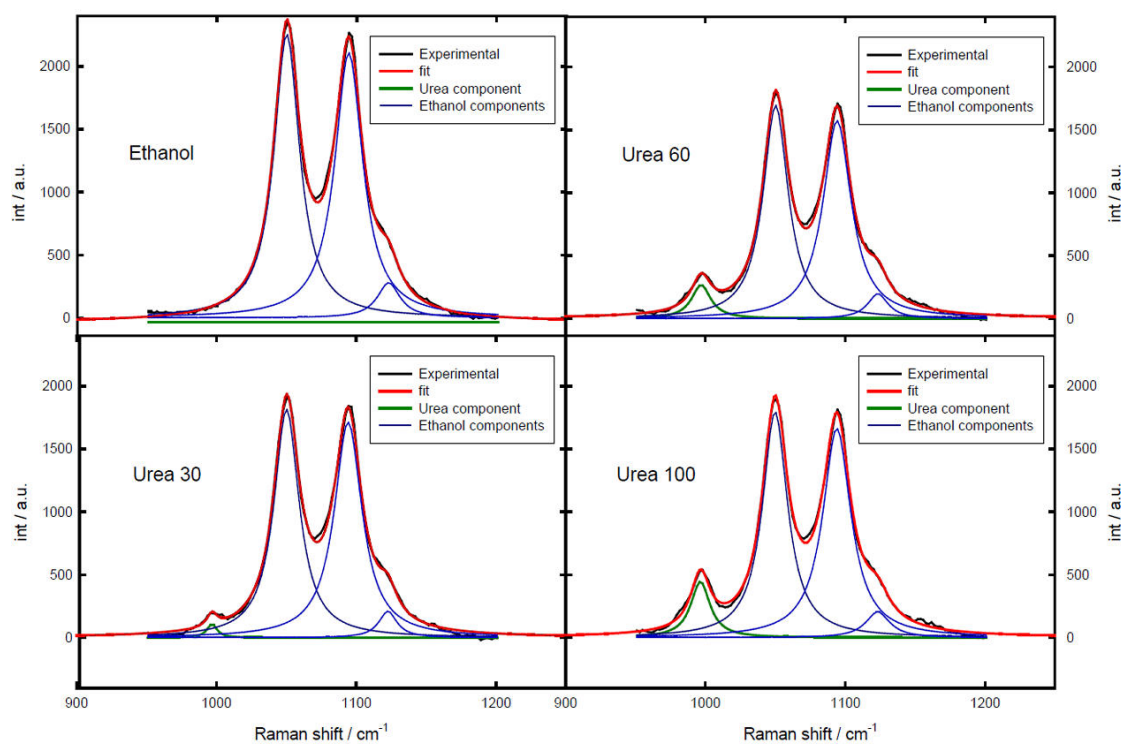
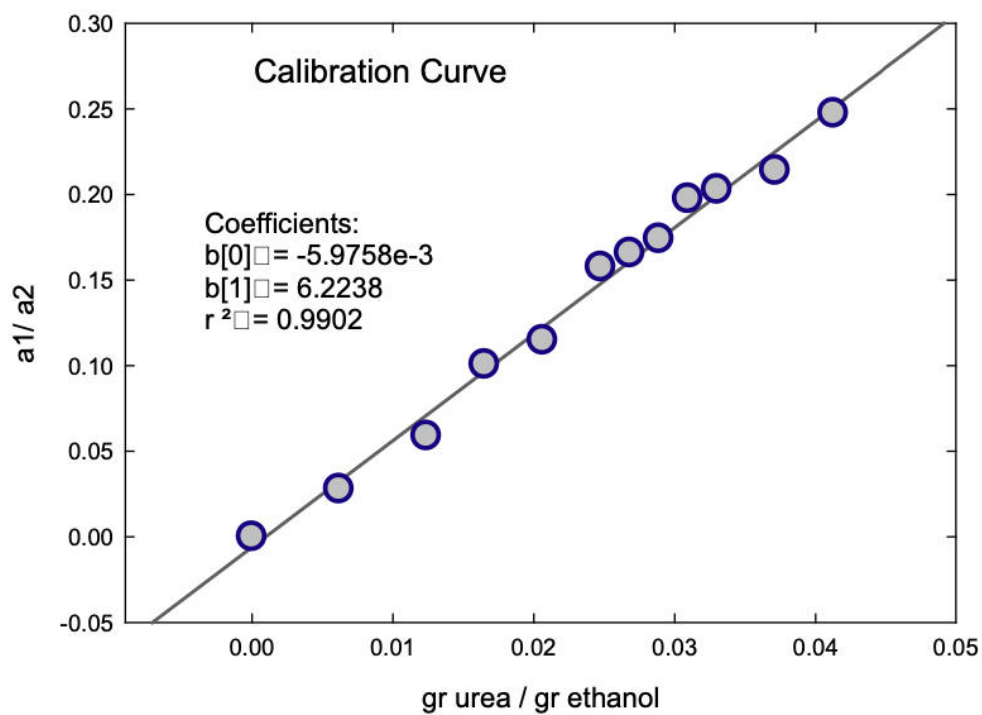


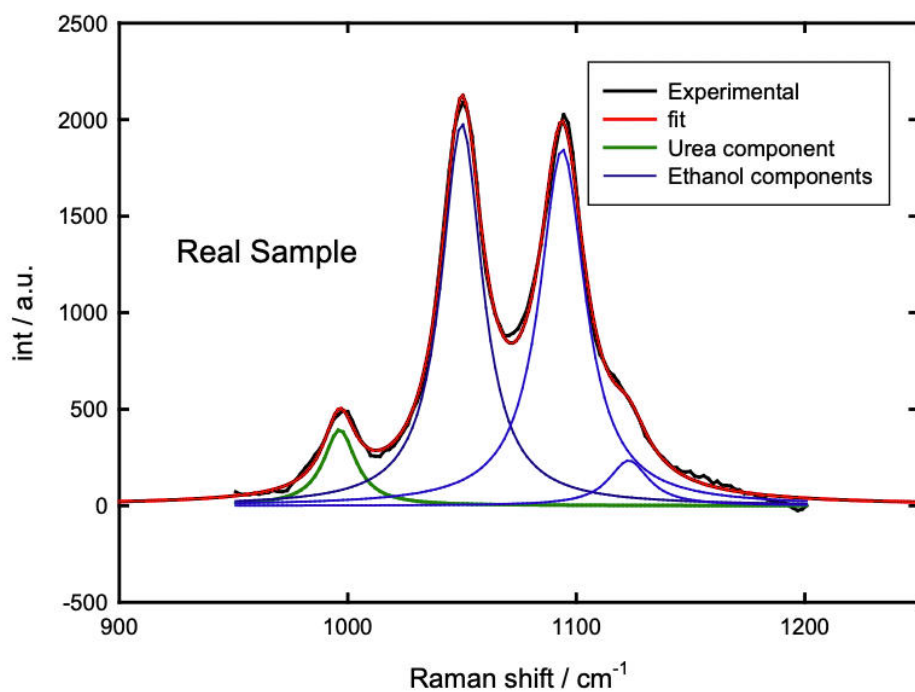
図2. エタノール中の尿素+SA標準溶液の正規化スペクトル(A)全範囲スペクトル (B) 分析範囲スペクトル



3. 950-1200 cm^{-1} 130601000.01230.02480.0413 gr urea/gr ethanol



4. a1a2



5.

(0.042 grurea / gr ethanol)(0.042gr/gr ethanol)

Choosing the Most Suitable Laser Wavelength

Quantification of methanol in contaminated spirits with Raman

We would like to thank Dr. Waldemar A. Marmisollé of the Soft Matter Laboratory INIFTA – Universidad Nacional de La Plata (UNLP), Buenos Aires,

Argentina – CONICET for sharing these research results.

1. J. H. Meessen, H. Petersen, in Ullmann's Encycl. Ind. Chem., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
2. H. Schlenk, R. T. Holman, J. Am. Chem. Soc. 1950, 72, 5001–5004.
3. D. G. Hayes, Y. C. Bengtsson, J. M. Van Alstine, F. Setterwall, J. Am. Oil Chem. Soc. 1998, 75, 1403–1409.
4. A. Strocchi, G. Bonaga, Chem. Phys. Lipids 1975, 15, 87–94.
5. R. Keuleers, H. O. Desseyn, B. Rousseau, C. Van Alsenoy, J. Phys. Chem. A 1999, 103, 4621.
6. B. Rousseau, C. Van Alsenoy, R. Keuleers, H. O. Desseyn, J. Phys. Chem. A 1998, 102, 6540–6548.
7. D. Gangopadhyay, S. K. Singh, P. Sharma, H. Mishra, V. K. Unnikrishnan, B. Singh, R. K. Singh, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 2016, 154, 200–206.

CONTACT

143-0006 6-1-1
null 9

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



i-Raman Plus 785S

i-Raman® Plus 785S は、弊社の革新的かつインテリジェントなスペクトロメーターテクノロジーを備えた i-Raman ホータフル型ラマンスペクトロメーターの受賞歴のあるシリーズの構成要素です。このホータフル型ラマンスペクトロメーターは、高い量子効率、TE 冷却、ならびに高いダイナミックレンジを備えた CCD アレイ検出器を用い、積分時間でさえ最長30分、低ノイズの傑出した性能を提供します。こうして、弱いラマン信号も測定することかてきます。

i-Raman Plus 785S は、 65 cm^{-1} から 3350 cm^{-1} までの測定を可能にするコンフィグレーションを有する幅広いスペクトル範囲と高分解能のユニークな組み合わせを特徴としています。システムの小さな底面、軽量構造、そして低消費電力により、とこてもラマン分析を研究レベルで実施することかてきます。i-Raman Plus には、サンプル採取を簡単にする光ファイバーフローフが装備されており、キューベットホルター、ヒテオマイクروسコーフ、フローフホルター付き XYZ スライドテーブル、ならびに弊社独自の多変量解析ソフトウェア BWIQ® および同定ソフトウェア BWID® と共に使用することかてきます。i-Raman Plus により、品質分析および定量分析のための高精度のラマンソリューションを常に使用することかてきます。



9.5 mm

BCR100A ラマンキューベットホルターにより、ラマンフローフをホルターに固定することで液体および粉末の容易なラマンスペクトル測定かてきるようになります。この付属品は、いまたかつてない再現性のために三点精密ねし付きの内蔵ミラーを使用しており、これによりラマン信号を従来のキューベットホルターの3倍まで増強します。これは、フローフシャフトがキューベットに直接接触しないように設計されており、またバックグラウンド蛍光を減量するためのライトトラップも含まれています。BCR100A は、直径 9.5 mm または 12 mm のフローフのための設計モデルで入手可能で、外径 12.5 mm x 12.5 mm の各標準キューベット (波長 1 cm) とともに液体や粉末のサンプル採取に用いられます。