



B&W TEK OEM 应用说明 107

拉曼光谱法定量分析乙醇中的尿素

简介

尿素被广泛用作氮素释放的肥料，并且 90% 以上的尿素产量被用于农业[1]。众所周知，尿素还能与脂肪酸形成复合物[2]，这些复合物已被用于复杂混合物的分离和纯化过程[3]。在这篇应用说明中，我们会介绍用拉曼光谱法对乙醇中的尿素浓度进行量化，并展示如何用这种方法来确定尿素在与硬脂酸的固体包合物中的百分比[4]。

试验性的

化学品：尿素（品牌 Aldrich，>99%）；硬脂酸（SA）

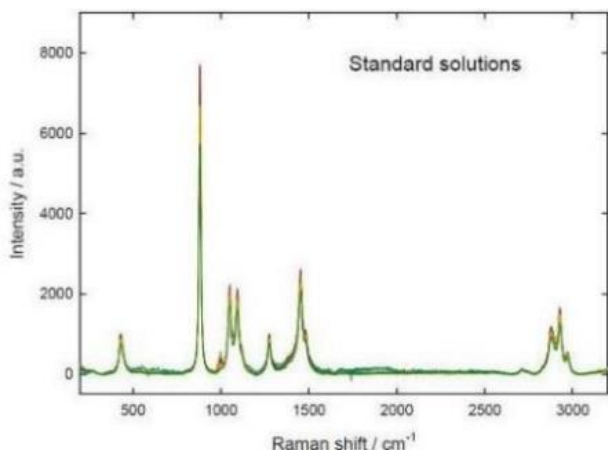
（品牌 Aldrich，>95%）；乙醇（Soria）。

拉曼系统包含一个 785nm 的激光器，该激光器与用于测量的拉曼探头相连。一个用于探测的 Exemplar Plus 光谱仪。这些来自 m-oem 的组件可按照顾客采集数据的配置需求来进行定制。

先制备尿素（0.0420 格令/每格令乙醇）和硬脂酸

（0.04126 格令/每格令乙醇）作为储备溶液。然后按照不同的比例混合这些储备溶液来制备测试标准溶液，在保持

总质量浓度（尿素+硬脂酸）大致不变的条件下，获得尿素浓度为 0 到 0.042 格令/每格令乙醇的尿素+硬脂酸混合样品溶液。采用 785nm 激光（功率：30%，约 90mw）和 5000ms 的采集时间（20 次重复）对每种铝制容器中 0.5ml 的溶液进行测量，可得到拉曼光谱图。没有观察到加热或蒸发造成的影响。图 1 已使用 BWSpec®软件对标准



溶液的背景光谱进行了校正。

图 1. 进行了暗电流扣除和基线校准后的乙醇中尿素和硬脂酸的标准溶液的拉曼光谱图。

结果

按照 1049-1050 cm^{-1} 处的乙醇波段峰的强度对光谱进行归一化。归一化后的光谱（图 2）清楚地表明，随着样品中尿素相对浓度的增加，其中明显的变化发生在 996-997 cm^{-1} 的波段，这是由尿素造成的。这个波段对应于对称的 C-N 拉伸[5]，在实验和理论上，固体尿素的峰是在 1010 cm^{-1} 左右，[6]但在溶液中会转移到较低的波数。[5,7]

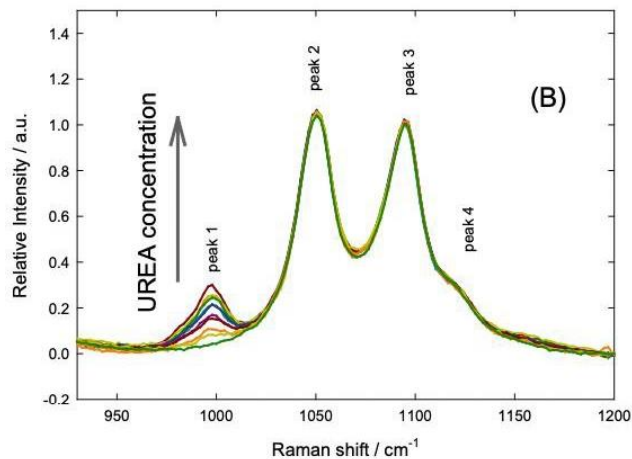
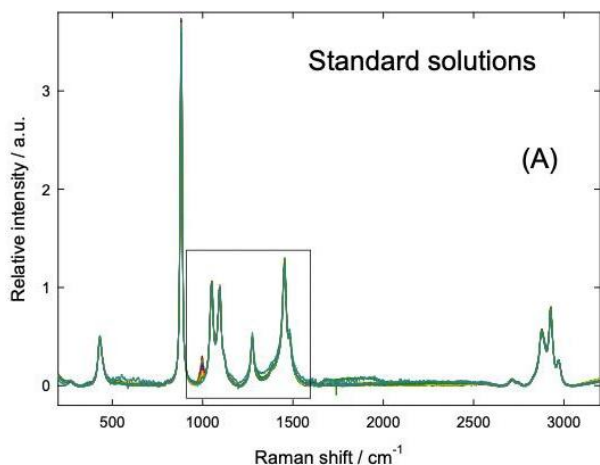


图 2. 乙醇中尿素+硬脂酸标准溶液归一化光谱。(A) 完整光谱 (B) 分析区域。

为达到量化的目的，用 4 次洛伦兹函数算法对光谱进行了解卷积，可拟合出 950-1200 cm^{-1} 区域的实验结果。这些标准溶液的曲线拟合结果显示在图 3 中。

将 996 cm^{-1} 处尿素 (peak1, a1) 和 1049 cm^{-1} 处乙醇 (peak2, a2) 拟合后峰的强度比率作为后续参考分析数据。该比率与样品中尿素浓度的关系见图 4。该图中绘制出的校准曲线表现出了较好的线性特征，说明该参数可用于尿素的定量测量。

为了测定真实尿素和硬脂酸混合样品中含有尿素的含量，将固体样品溶于乙醇（0.04299 格令/每格令乙醇），并在相同条件下记录拉曼光谱。通过拟合得到 996 cm^{-1} 和 1049 cm^{-1} 的峰值（图 5），从这个样品 a1/a2 比率的值来看，溶液中尿素的浓度被确定为 0.03274 格令/每格令乙醇。因此，样品的尿素含量为质量比 76%。这个数值与其他报道的由硬脂酸和尿素形成的包合物的数值一致（约 75%）[2,4]。

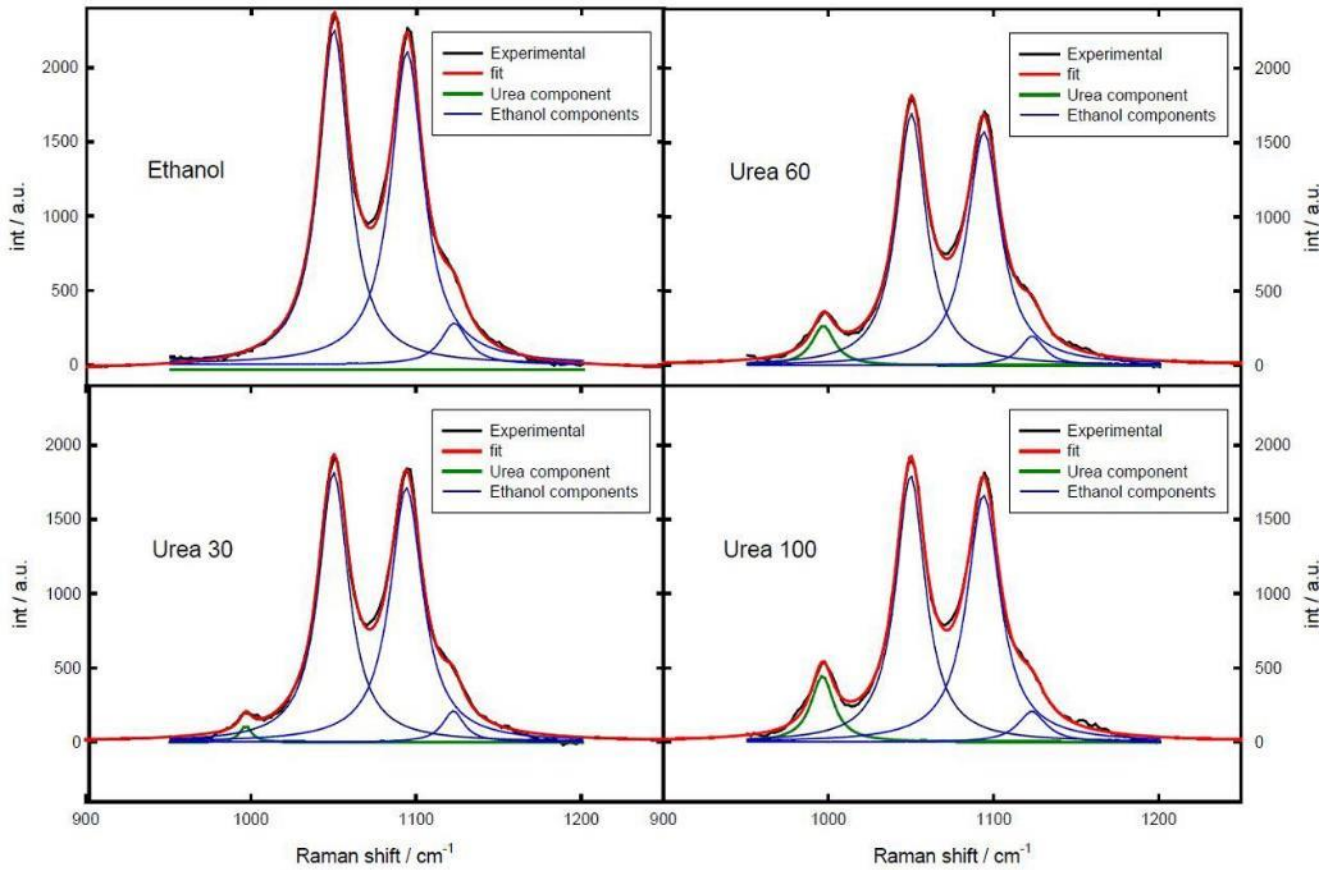


图3.950-1200cm⁻¹区域的拉曼光谱的拟合。尿素30、尿素60和尿素100的平均溶液分别为0.0123、0.0248和0.0413格令尿素/格令乙醇。

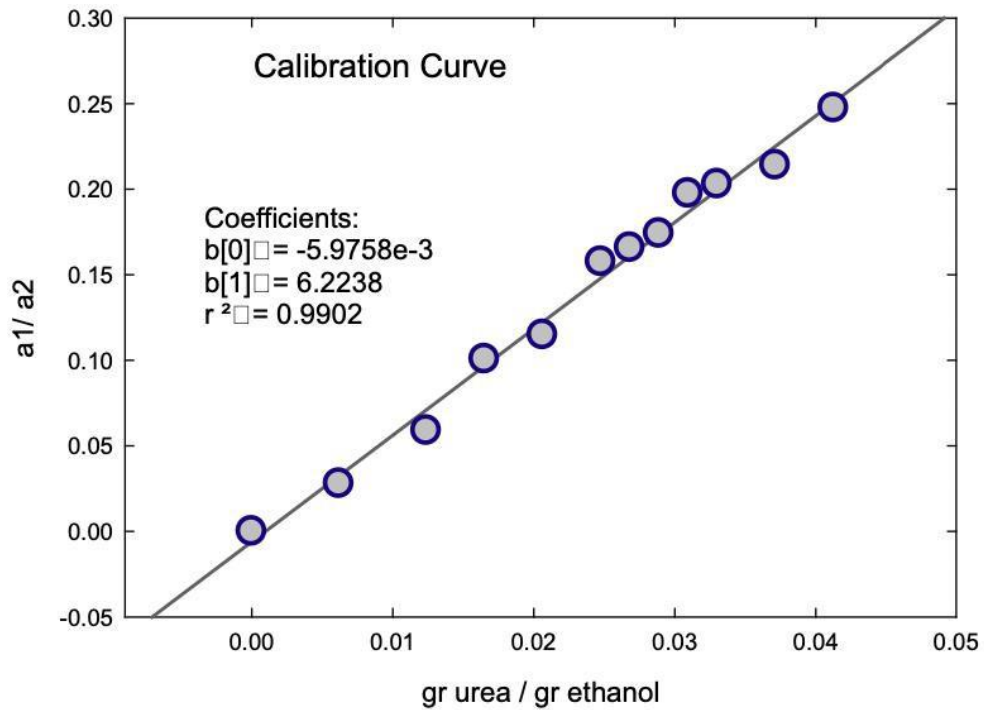


图4.乙醇中尿素定量的校准曲线。尿素 (a1) 和乙醇 (a2) 的拟合带强度之比与标准溶液中尿素含量的关系。

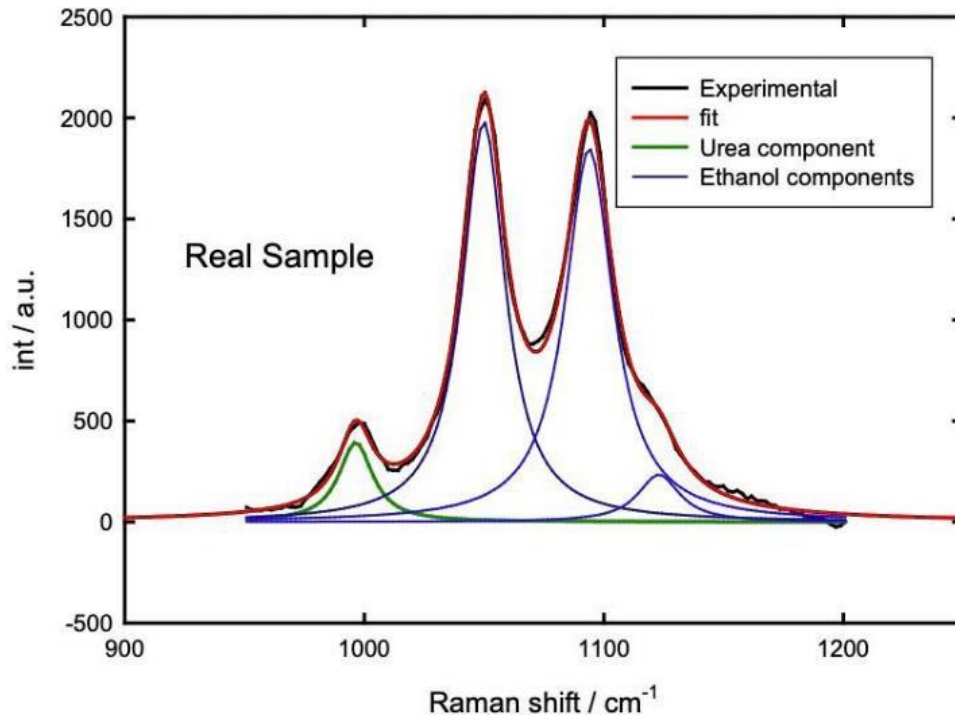


图 5. 样品光谱的拟合。

结论

我们提出了一种利用拉曼光谱法来定量分析乙醇溶液中尿素浓度的简单方法。校准曲线在分析的浓度范围内呈现出良好的线性特征（浓度高达 0.042 格令/每格令乙醇）。样品中硬脂酸的存在不会明显改变拉曼光谱（浓度至少在 0.042 格令/每格令乙醇下），因此这种方法可以对同时含有尿素和硬脂酸的固体混合样品进行尿素的定量测量。

Analytes:	Alcohols, ethers, esters Hydrocarbons – aromatic
Matrix:	Fuels- fossil
Method:	Raman Spectroscopy
Industry:	Chemical Energy Petrochemicals & biofuels