

## 革新的な透過型 FTIR 分光分析による MEA-トリアジン硫化水素除去剤の定量分析

DialPath アタッチメント搭載 Agilent Cary 630 FTIR 分光  
光度計：可変光路長の透過型 FTIR



### 著者

Leonardo Pantoja Munoz  
Middlesex University,  
The Burroughs,  
Hatchcroft Building H107,  
London, UK

Alexander Avraam,  
Wesam Alwan, and  
Robert Wills  
Agilent Technologies, Inc.

### 概要

石油・ガス採掘でよく認められる汚染物質は硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) です。モノエタノールアミントリアジン (MEA-トリアジン) は、 $\text{H}_2\text{S}$  の除去剤として非常によく用いられています。工業的には、水溶液中の MEA-トリアジン濃度の測定には多くの課題があります。このアプリケーションノートは、Agilent DialPath 透過アタッチメントを使用して、水溶液中の MEA トリアジン濃度を測定する中赤外 (mid-IR) メソッドの開発を目的としています。ここで説明する分析メソッドは、さまざまな溶媒を用いた MEA-トリアジンの定量要件を満たし、時間の節約となり、使いやすく、また、粘性によるピペッティングエラーの影響を受けにくくなっています。

## はじめに

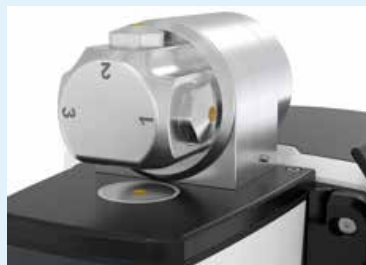
石油・ガス業界でよく見られる汚染物質は  $H_2S$  です。 $H_2S$  は、石油やガスの貯留層にすでに存在していることもあれば、熱やバクテリア、熱化学などの作用によって生成されることもあります。<sup>1</sup> このような汚染の処理方法としては、アミンベースの除去剤の使用が一般的で効率的です。<sup>2</sup> MEA-トリアジン (1,3,5-トリ-(2-ヒドロキエチル)-ヘキサヒドロ-s-トリアジン) は非常によく使われる  $H_2S$  除去剤の 1 つです。<sup>2</sup> MEA-トリアジンは、純粋な MEA を基質として使用した場合、通常、濃度 80 % の透明から淡黄色をした高粘度の溶液として合成されます。<sup>3</sup>

MEA-トリアジン溶液の純度を測定するために、これまで数種類の分析技術が開発されました。合成後に残るトリアジンの近似量は、総アミン含有量を測定することでかなり正確に求めることができます。これにはケルダール法やイオン交換クロマトグラフィーを用いることができますが、総アミン含有量の測定には、分解、蒸気蒸留、滴定/クロマトグラフィーが必要であるため、時間がかかります。<sup>4</sup> さらに、これらのメソッドでもたらされる結果の精度は高くありません。<sup>5</sup> MEA-トリアジンは熱安定性が高くないため、ガスクロマトグラフィー分析は複雑で時間がかかり、誤差が生じやすくなります。<sup>6</sup>

このアプリケーションノートでは、MEA-トリアジン濃度の簡単かつ効率的な測定に、革新的な Agilent DialPath アタッチメントを搭載した Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計を使用するメリットを実証します。

アジレント独自の DialPath アタッチメントを使用すると、従来のフローセルや取り外し可能な液体セルが不要となり、透過モードでの液体サンプルの分析を簡素化できます。図 1 に示すように、DialPath アタッチメントの水平に配置された 2 つのウィンドウの間に液体サンプル数滴を置きます。2 つのウィンドウ間の距離が光路長です。DialPath アタッチメントでは、モジュールヘッドを回すことであらかじめ設定された 3 つの光路長が即時に選択（「ダイヤルイン」）できます。

## DialPath – 液体セルが不要



### DialPath により、従来のセルによく見られる、以下のような問題を回避できます。

- セルが壊れやすく、スペーサやウィンドウの組み立てが難しい。
- セルの設計により、再現性のある光路長を実現することが困難である。
- セルがリークしやすい。
- 気泡により分析が妨げられる。
- セルの洗浄や組み立てに時間がかかる。
- 粘着性や粘性のあるサンプルの測定が難しい。
- サンプル量や洗浄用溶媒量が非常に多く必要である。



1 結晶がクリーンであることを確認します。



2 サンプルをウィンドウ上にセットします。



3 Agilent DialPath を目的の光路長にセットして測定します。

図 1. Agilent DialPath アタッチメント付きの Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計では、3 つの簡単なステップで液体サンプルの分析ができます。

## 実験方法

### 検量線の調製 (標準)

MEA-トリアジン (CRIKEM Industries Limited) を水溶液で 15、20、25、30、40、50、60、75 % (質量% wt%) に希釈し、8 種類の標準を調製しました。

### 干渉試験サンプルの調製

干渉の影響を調べるため、水溶液で 10、15、25 % の 3 種類の濃度にした Fisher Scientific の 99.9 % メタノール (MeOH) (部品番号 A456-212) と Fluka の 99.9 % イソプロピルアルコール (IPA) (部品番号 34965) の 2 種類の一般的な添加物を用いて、2 種類の標準 (25 および 50 % トリアジン) を調製しました (表 1)。

表 1. MEA-トリアジン干渉試験用サンプルの調製

| サンプル | MEA-トリアジンの公称濃度 (wt%) | 添加物  | 追加された添加物の濃度 (v/v%) |
|------|----------------------|------|--------------------|
| 1    | 25                   | MeOH | 10                 |
| 2    | 25                   | MeOH | 15                 |
| 3    | 25                   | MeOH | 25                 |
| 4    | 25                   | IPA  | 10                 |
| 5    | 25                   | IPA  | 15                 |
| 6    | 25                   | IPA  | 25                 |
| 7    | 50                   | MeOH | 10                 |
| 8    | 50                   | MeOH | 15                 |
| 9    | 50                   | MeOH | 25                 |
| 10   | 50                   | IPA  | 10                 |
| 11   | 50                   | IPA  | 15                 |
| 12   | 50                   | IPA  | 25                 |

### 装置構成

この研究では、ZnSe 光学系を備えた Cary 630 FTIR 分光光度計 (部品番号 G8043-64002) と、3 種類の変光路長を備えた DialPath アクセサリ (部品番号 G8043-68303) を使用しました (図 2)。標準と干渉サンプルの両方について、表 2 に指定された設定を使用し、光路長 50  $\mu\text{m}$  でスペクトルを収集しました。各測定の前、サンプルごとに、DialPath アタッチメントの上部と下部のウィンドウを、まず、乾いたコットンティッシュで、次にアセトンを染み込ませたコットンティッシュでクリーニングしました。

表 2. Agilent DialPath アタッチメントを使用した FTIR データ収集パラメータ

| パラメータ                    | 設定                           |
|--------------------------|------------------------------|
| スキャン回数 (バックグラウンドおよびサンプル) | 32                           |
| スペクトル範囲                  | 4,000 ~ 650 $\text{cm}^{-1}$ |
| サンプル量                    | 7 $\mu\text{L}$              |
| 分解能                      | 4 $\text{cm}^{-1}$           |
| 光路長                      | 50 $\mu\text{m}$             |
| バックグラウンド収集               | 空気                           |
| 標準の数                     | 8 (n = 4)                    |
| サンプル数                    | 12 (n = 4)                   |

## 結果と考察

MEA-トリアジン標準とサンプルは水溶液で調製されたため、3,600 ~ 3,000 および 1,640  $\text{cm}^{-1}$  に水の赤外吸収ピークが認められました。MEA-トリアジンの定量分析に最適な領域を選択するため、MEA-トリアジンの独特な赤外特性を反映したピーク領域 1,284.07 ~ 1,203.93  $\text{cm}^{-1}$  を選択しました (図 3)。



図 2. 液体サンプルは、Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計に装着された Agilent DialPath アタッチメントのサンプルウィンドウに配置します。

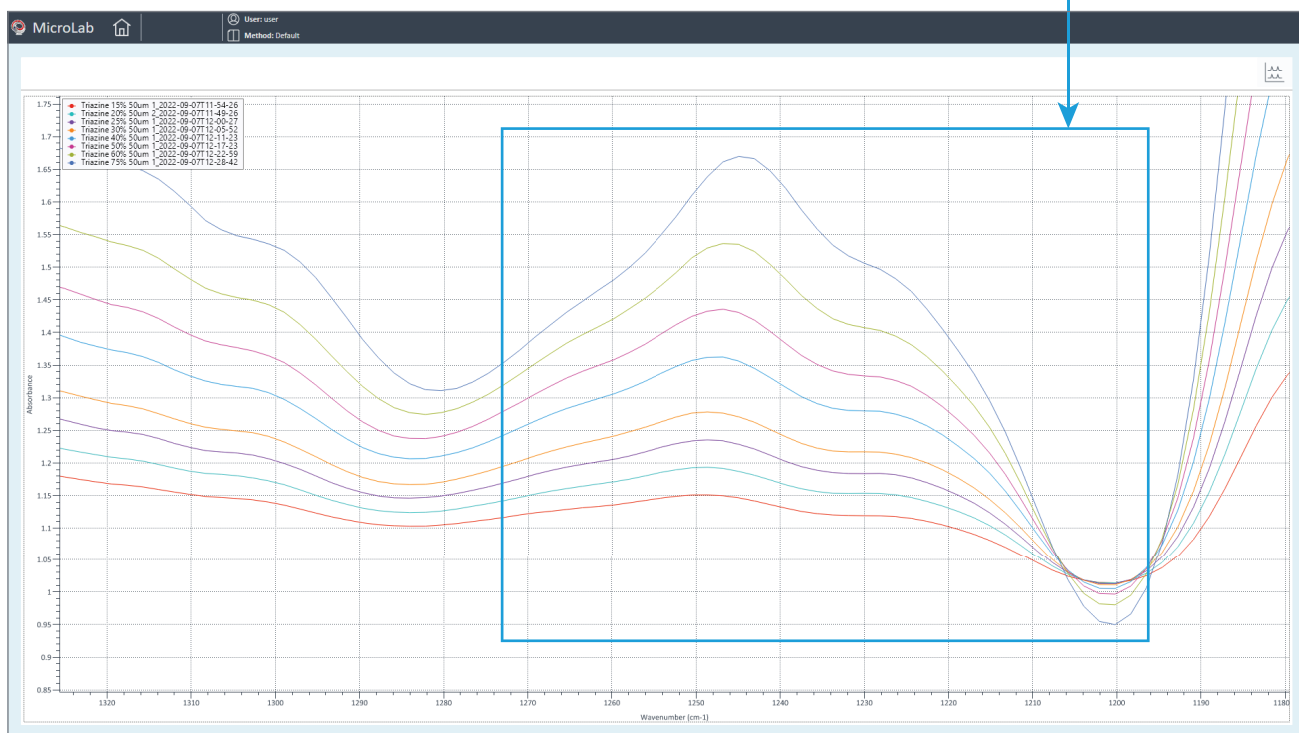
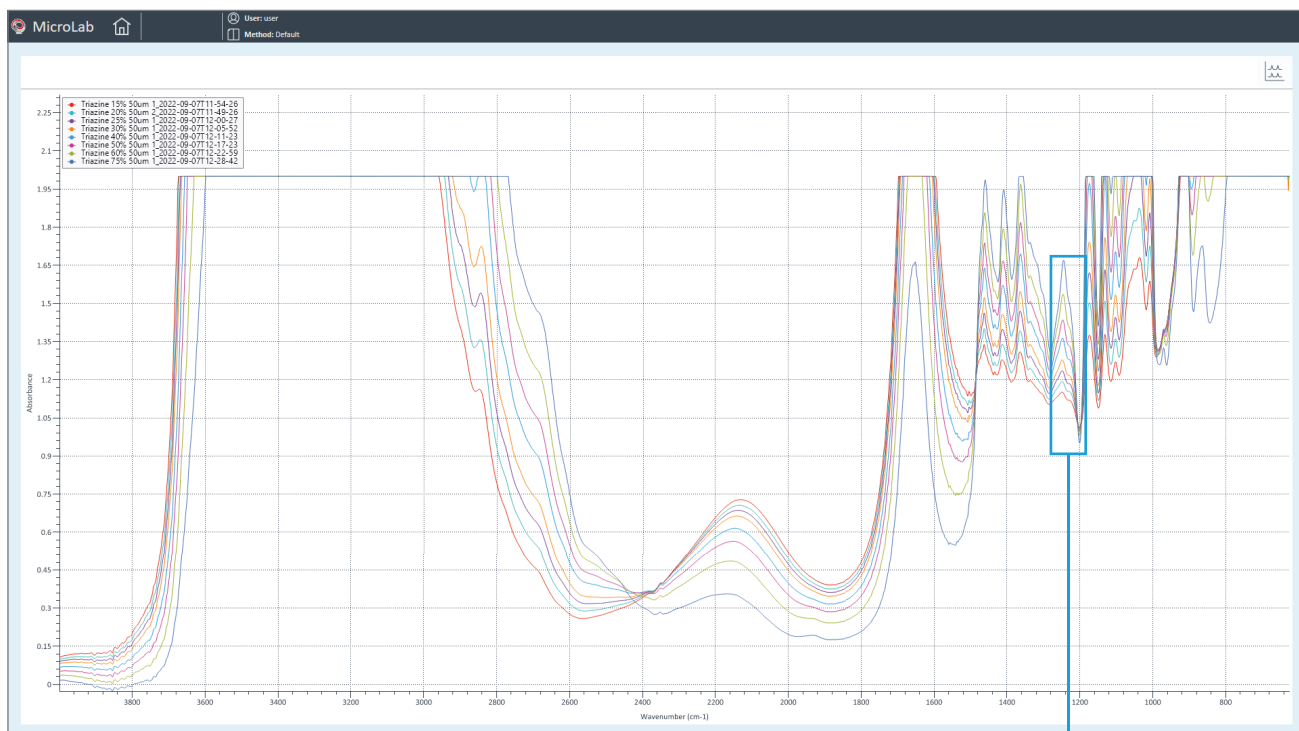


図 3. MEA-トリアジン標準溶液の FTIR スペクトルの重ね表示。青枠は定量分析に使用されたピーク面積を示します。

## 直線性と検量線

水媒体に異なる濃度（15～75%）のMEA-トリアジンを含むMEA-トリアジン標準を4回繰り返して測定しました。前のセクションで定義したピーク面積と、Agilent MicroLab FTIR ソフトウェアスイートに含まれるAgilent MicroLab Quant ソフトウェアを使用して、検量線を作成しました。

Agilent MicroLab Quant ソフトウェアにより、ピーク面積に基づく単純な Beer-Lambert の法則を用いた検量線が即座に作成されました。この検量線の相関係数 ( $R^2$ ) は 0.9993 で、優れた直線性を示しました (図 4)。検量線と相関係数の計算は、ソフトウェアで自動的に実行されます。ユーザーは、取得した結果を文書化のために報告できます。MicroLab Quant ソフトウェアはパワフルで直感的なメソッド開発ツールで、ユーザーはこのツールに従って、手順を1つずつ実行し、定量メソッドを構築することができます。ユーザーによる単純なミスがキャリブレーションに影響しないことを確認するためのチェック機能が組み込まれています。

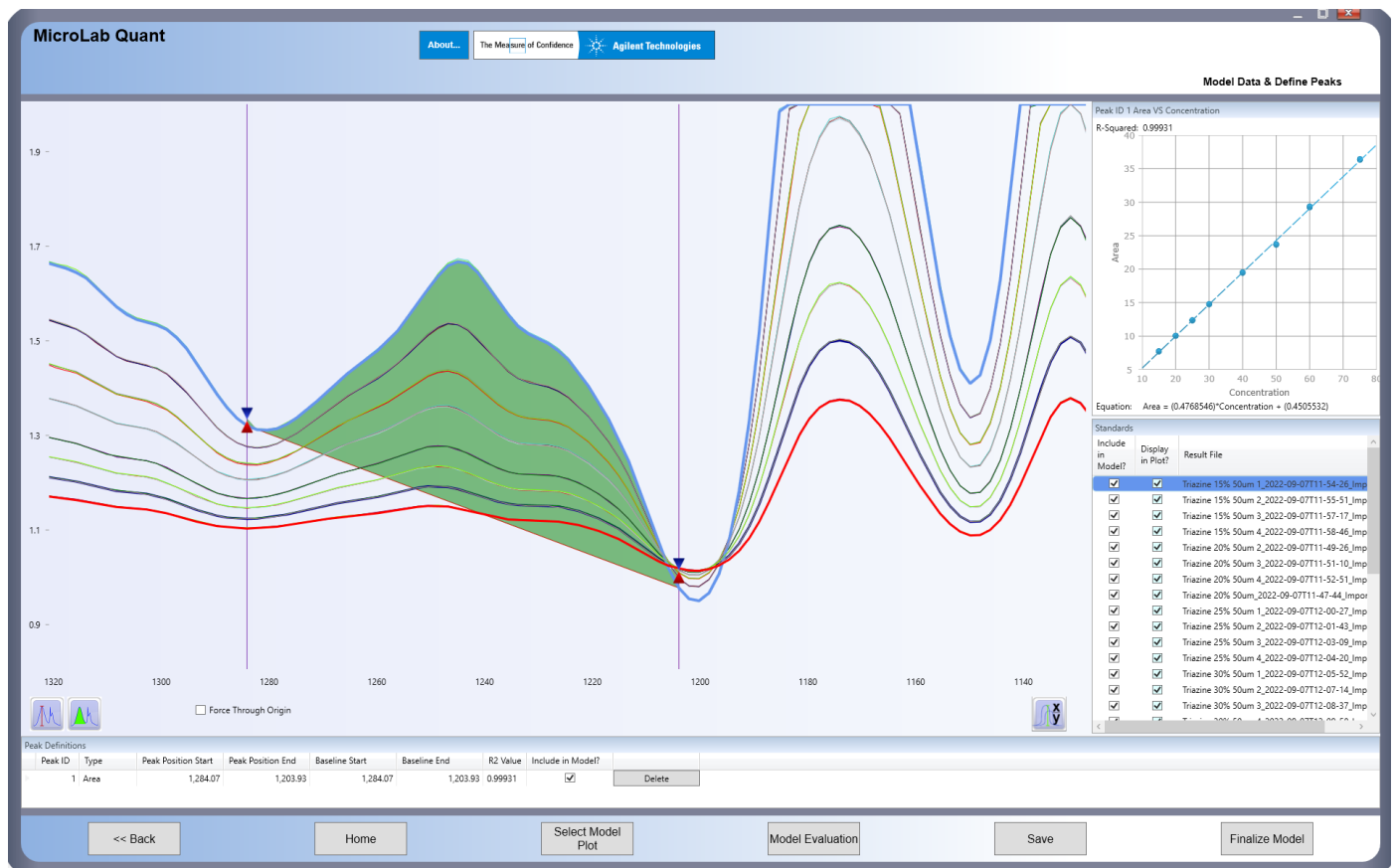


図 4. Agilent DialPath アタッチメントと Agilent MicroLab Quant ソフトウェアを使用した MEA-トリアジン標準の直線性評価

MicroLab Quant ソフトウェアには、検量線をすばやくクロスバリデーションする便利な機能がありますが、これは同じデータセットを使用して実行できます。図 5 に示すように、クロスバリデーションの結果、既知濃度とほぼ一致する値が予測され、全体の標準誤差は 0.116 % でした。

### 干渉サンプルの測定

独立したデータセットを用いてモデルを評価するために、MEA-トリアジンの公称濃度が 25 % と 50 % で、10、15、25 % (v/v) の MeOH と IPA を含むサンプルを使用しました。これらの溶媒は、MEA-トリアジンの粘度を下げて、トリアジン除去剤の使用可能温度範囲を広げ、適用性を向上させるために一般的に使用されるものです。<sup>3</sup> その後、これらのサンプルを分析し、MEA-トリアジン濃度測定値への潜在的な影響を検出しました。MicroLab Quant の Independent Set 機能を使用して結果を取得し、予測濃度と既知の濃度を比較しました。

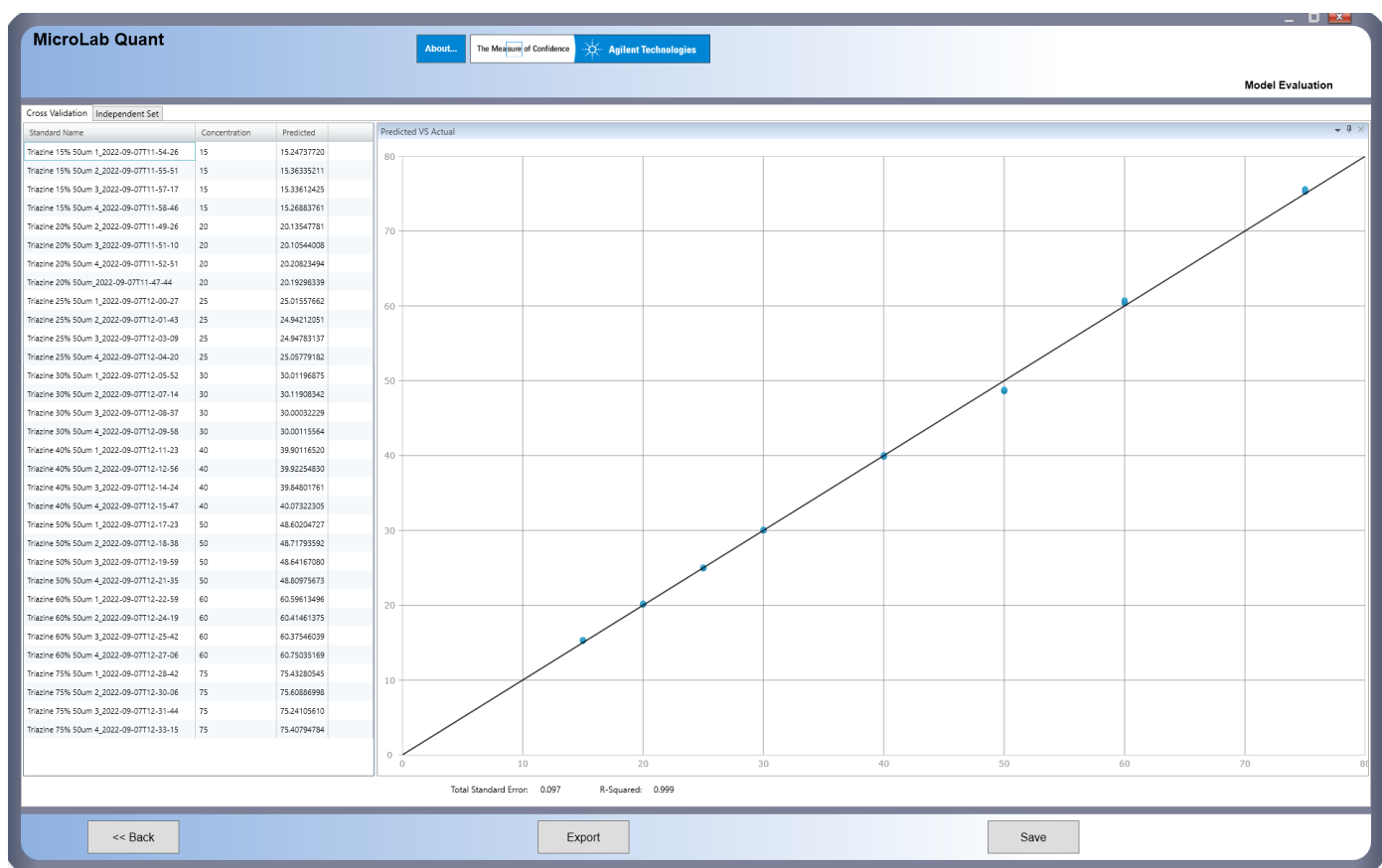


図 5. Agilent MicroLab Quant ソフトウェアのクロスバリデーション機能。モデル評価に最適です。

### MEA-トリアジン濃度への MeOH の影響

表 3 に示すように、MEA-トリアジンの公称濃度が 25 % の場合、MeOH 濃度を 10 % から 25 % に上げると、測定濃度はわずかながらはっきりと低下し、公称値との差は 0.2104 % から 0.9831 % に増加しました。同様に、公称濃度 50 % の場合は、MeOH 濃度が高いほど食い違いが大きくなり、その差は 10 % MeOH での 2.4477 % から 25 % MeOH では 4.3634 % に広がりました。測定された 6 サンプル（それぞれ n = 4）の標準合計誤差の計算結果は 0.284 でした。

### MEA-トリアジン濃度への IPA の影響

IPA を添加した場合のデータでは、IPA 濃度が上がると MEA-トリアジン濃度が過大評価されるという明らかな傾向が見られました。公称濃度 25 % の場合、測定濃度は IPA が 10 % のとき、公称値を 2.7026 % 上回り、25 % になると 5.7845 % まで上昇しました。公称濃度 50 % では、IPA 濃度が高くなるにつれて、その差は 3.4670 % から 6.5482 % に増加しました。測定された 6 サンプル（それぞれ n = 4）の標準合計誤差の計算結果は 0.327 でした。

表 3. MEA-トリアジンの濃度測定における添加された MeOH の影響

| MEA-トリアジンの公称濃度 (wt%) | 添加された MeOH の濃度 (v/v%) | MEA-トリアジンの平均測定濃度 (wt%) | 標準偏差 (wt%) | MEA-トリアジン濃度の公称値と実測値の差 (wt%) |
|----------------------|-----------------------|------------------------|------------|-----------------------------|
| 25                   | 10                    | 24.7895                | 0.0914     | 0.2104                      |
| 25                   | 15                    | 24.6059                | 0.0392     | 0.3940                      |
| 25                   | 25                    | 24.0169                | 0.0817     | 0.9831                      |
| 50                   | 10                    | 50.9477                | 0.0566     | 2.4477                      |
| 50                   | 15                    | 51.4533                | 0.1890     | 2.9533                      |
| 50                   | 25                    | 52.8634                | 0.3100     | 4.3634                      |

表 4. MEA-トリアジンの濃度測定における添加された IPA の影響

| MEA-トリアジンの公称濃度 (wt%) | 添加された IPA の濃度 (v/v%) | MEA-トリアジンの平均測定濃度 (wt%) | 標準偏差 (wt%) | MEA-トリアジン濃度の公称値と実測値の差 (wt%) |
|----------------------|----------------------|------------------------|------------|-----------------------------|
| 25                   | 10                   | 27.7026                | 0.0557     | 2.7026                      |
| 25                   | 15                   | 28.6802                | 0.0094     | 3.6802                      |
| 25                   | 25                   | 30.7845                | 0.5485     | 5.7845                      |
| 50                   | 10                   | 53.4671                | 0.0566     | 3.4670                      |
| 50                   | 15                   | 54.2989                | 0.2276     | 4.2989                      |
| 50                   | 25                   | 56.5482                | 0.1065     | 6.5482                      |

MeOH 溶媒と IPA 溶媒の両方が MEA-トリアジンの測定濃度に影響を及ぼし、特に溶媒濃度が高い場合には、IPA では、MeOH よりも大きな誤差が認められました。図 6 に示すように、このことは、IPA の添加により曲線下面積が変化し、その結果、 $1,325 \sim 1,275 \text{ cm}^{-1}$  に新たなピークが生じて吸収が減少したことで説明されます。しかし、MeOH で実際に観察されたのは、吸収の減少だけでした。どちらのデータセットでも標準偏差が最小であるということは、DialPath と Cary 630 FTIR 分光光度計を使用することで、正確な測定ができることを示しています。

これらの溶媒を一定濃度含む MEA-トリアジンによる別の検量線を作成し、MEA-トリアジンの定量精度を高めることができます。

### 高いサンプルスループットと利便性

モジュール選択式デザインの Cary 630 FTIR は、さまざまな測定モードへ簡単に切り替えることができます。中でも DialPath は、従来の液体セルメソッドよりもサンプルスループットを大幅に向上させます。個々の測定

で、モジュール表面に直接滴下する必要のあるサンプル量はごくわずかなので、前処理プロセスが効率化されます。この手法により、気泡やリークといったよくある問題が解消されるとともに、長時間の組み立て作業も必要なくなります。

また、DialPath では光路長を柔軟に調整できるため、ユーザーは特定のサンプル要件に基づいて測定を最適化できます。光路長を短くすることで、正確な読み取りを妨げる水の赤外吸収効果を低減できます。これは、水の干渉を最小限に抑えることが重要な水溶性サンプルにとって有益です。また、粘度の変化するサンプルにも対応できる設計で、高粘度の液体にまつわる取り扱いの問題や測定の不正確さが軽減されます。

モデル評価を簡素化する使いやすい MicroLab Quant ソフトウェアと組み合わせることで、Cary 630 FTIR は高スループットで正確な MEA-トリアジン定量のための強力なツールとなります。

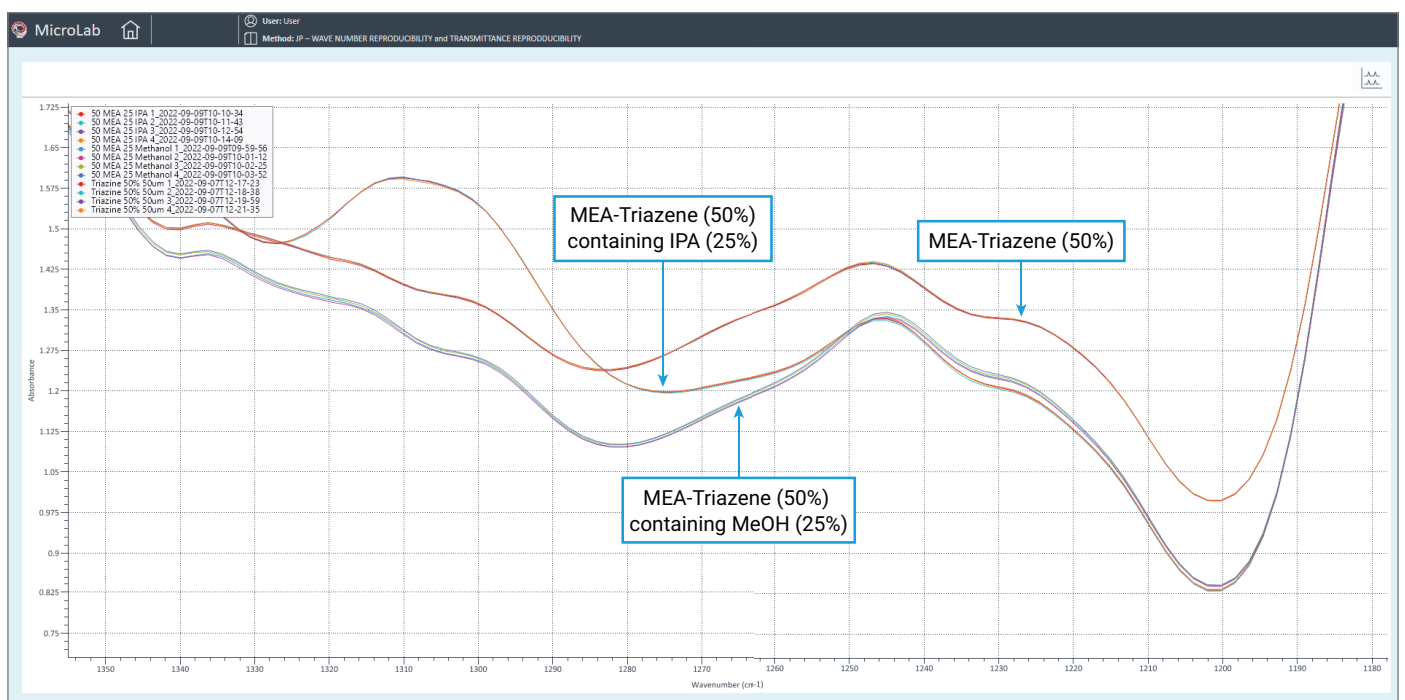


図 6. MEA-トリアジン 50% の重ね表示。25% MeOH と IPA の添加によるスペクトルの変化を強調しています。



## 結論

DialPath アタッチメント搭載の Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計が、水溶液に含まれる MEA-トリアジンの定量分析において、極めて効果的で正確かつ使いやすいメソッドであることが証明されました。MeOH や IPA のような添加物に対するこの手法の卓越した直線性と堅牢性は、その信頼性を明確に示しています。DialPath アタッチメントの革新的な設計は、測定プロセスを簡素化し、サンプルスループットを向上させ、リークや気泡などのよくある問題を減らします。このメソッドは、従来の分析技法を大きく向上させ、石油・ガス産業において、現場とラボの両方の測定に現実的なソリューションをもたらします。

## 謝辞

サンプルを提供し、このプロジェクトを通して協力してくれた CRIKEM Industries Limited に感謝の意を表します。

## 参考文献

1. Agbroko, O.; Piler, K.; Benson, T. A Comprehensive Review of H<sub>2</sub>S Scavenger Technologies from Oil and Gas Streams. *ChemBioEng Rev.* **2017**, *4*(6), 339-359.
2. Wylde, J. J.; Taylor, G. N.; Sorbie, K. S.; Samaniego, W. N. Formation, Chemical Characterization, and Oxidative Dissolution of Amorphous Polymeric Dithiazine (apDTZ) during the Use of the H<sub>2</sub>S Scavenger Monoethanolamine-Triazine. *Energy Fuels* **2020**, *34*(8), 9923-9931.
3. Benhabib, M.; Kleinman, S. L.; Peterman, M. C. Quantitative Analysis of Triazine-Based H<sub>2</sub>S Scavengers via Raman Spectroscopy. *Ind. Eng. Chem.Res.* **2021**, *60*(44), 15936-15941.
4. Nunes Ferreira, F.; Carlos Afonso, J.; Veronesi Marinho Pontes, F.; Castro Carneiro, M.; Alcover Neto, A.; Luiza Bragança Tristão, M.; Inês Couto Monteiro, M. Determination of Low-Molecular-Weight Amines and Ammonium in Saline Waters by Ion Chromatography After Their Extraction by Steam Distillation. *J. Sep. Sci.* **2016**, *39*(8), 1454-1460.
5. Wystrach, V. P.; Kaiser, D. W.; Schaefer, F. C. Preparation of Ethylenimine and Triethylenemelamine. *J. Am. Chem.Soc.* **1955**, *77*(22), 5915-5918.
6. Wylde, J. J.; Taylor, G. N.; Sorbie, K. S.; Samaniego, W. N. Scavenging Alkyl Mercaptans: Elucidation of Reaction Mechanisms and Byproduct Characterization. *Energy Fuels* **2020**, *34*(11), 13883-13892.

## 詳細情報

Agilent Cary 630 FTIR 分光光度計

MicroLab FTIR ソフトウェア

MicroLab Expert

FTIR 分析およびアプリケーションガイド

FTIR 分光分析法の基礎 - FAQ

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンタ

**0120-477-111**

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE97631811

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, July 22, 2024

5994-7579JAJP