

Medición mejorada de muestras líquidas mediante FTIR

El espectrómetro FTIR Cary 630 con el módulo DialPath ofrece ventajas en comparación con las mediciones de ATR.



Autores

Frank Higgins y Alan Rein
Agilent Technologies, Inc. EE. UU.

Introducción

Garantizar la calidad de las materias primas de partida, así como la de los productos finales en los sectores de materiales, cosmética, productos químicos, fármacos y otros de fabricación es algo esencial; con este fin, se usa ampliamente la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Cuando estos materiales son líquidos, el analista tiene en la actualidad dos opciones para la metodología de análisis: espectroscopia de transmisión o espectroscopia de reflectancia total atenuada (ATR).

Antes de 1980, el único método ampliamente utilizado por los analistas de líquidos mediante espectroscopia de IR medio era el de transmisión. Las celdas de transmisión se clasificaban en dos tipos: selladas o de longitud de paso variable. Las celdas selladas se ajustaban de fábrica a una longitud de paso fija y se fabricaban con materiales de la ventana adecuados para la aplicación. Las muestras líquidas se introducían en las celdas selladas mediante jeringas y conectores de tipo Luer-Lock. Estas celdas eran aceptables para líquidos poco viscosos, pero sufrían problemas de llenado y limpieza cuando se medían líquidos más viscosos.

Las celdas de longitud de paso variable contaban con ventanas desmontables que permitían que el operario ajustara la longitud de paso necesaria para cada aplicación en particular mediante el uso de espaciadores precortados, fabricados habitualmente en PTFE. Estas celdas ofrecían más flexibilidad que las de longitud de paso fija, pero sufrían fugas y problemas de alteración de los extremos que afectaban al rendimiento.

Después de 1980, comenzaron a surgir celdas de líquidos de tipo ATR en cantidades considerables. Debido a que estos dispositivos solían ser mucho más fáciles de usar, su popularidad se incrementó hasta el punto de que la ATR es hoy en día (tanto para sólidos como para líquidos) la técnica de muestreo más usada para la espectroscopia de IR medio. En la ATR, la longitud de paso de la medición se define mediante la profundidad de penetración de la onda evanescente, que depende de la longitud de onda multiplicada por el número de reflejos. Así, la longitud de paso máxima que se puede conseguir con el material del elemento de ATR típico (diamante o ZnSe) no suele ser superior a 12-15 μm . La ATR es muy eficaz para mediciones de longitudes de paso cortas (líquidos puros o soluciones opacas de IR medio con analitos a altas concentraciones), mientras que para las mediciones de IR medio de longitudes de paso largas, la técnica estándar sigue siendo la espectroscopia de transmisión con celdas de longitud de paso fijas o variables, descritas anteriormente.

DialPath: una nueva forma de analizar líquidos mediante FTIR

La tecnología Agilent DialPath es una forma innovadora de medir líquidos. DialPath combina la capacidad de longitud de paso variable de las celdas de transmisión clásicas con la facilidad de uso y simplicidad del método de ATR. La tecnología (figura 1) cuenta con una cabeza óptica que se puede girar para seleccionar una de las tres longitudes de paso fijas calibradas de fábrica y seleccionables entre 30 y 1.000 μm . Para analizar una muestra, se coloca una pequeña gota de la muestra líquida entre dos ventanas del módulo DialPath dispuestas horizontalmente, como se ilustra en las figuras 1 y 2 (centro). El líquido queda intercalado entre las dos ventanas y la distancia entre estas define la longitud de paso óptica, altamente reproducible. Para muestras de menor concentración, se selecciona uno de los conjuntos de ventana de longitud de paso más larga, mientras que para las más concentradas se usa una combinación con una longitud de paso más corta. Las dos ventanas se pueden limpiar con un paño para preparar el dispositivo para la siguiente muestra.

El módulo Agilent TumbllR, que utiliza la misma tecnología que el módulo DialPath, dispone de una longitud de paso en lugar de tres. Ambos módulos quedan permanentemente alineados y se acoplan con facilidad a la parte delantera del sistema FTIR Cary 630 (figura 3).

El analizador presenta numerosas ventajas con respecto a la antigua tecnología de celda de transmisión:

- Permite la selección instantánea de tres longitudes de paso, según sea necesario.
- No es necesario desmontar nada para cambiar la longitud de paso.
- No se precisan espaciadores: se eliminan las fugas de la celda y la alteración de los extremos.
- No se necesita un muestreador automático para introducir las muestras.
- Se pueden analizar líquidos de distinta viscosidad con la misma eficacia.
- Los solutos y disolventes volátiles se pueden medir de manera precisa.
- La limpieza de muestras es muy rápida.
- Las muestras se pueden analizar rápidamente.
- No se precisan consumibles (ventanas de celda, espaciadores, disolventes de limpieza, etc.).

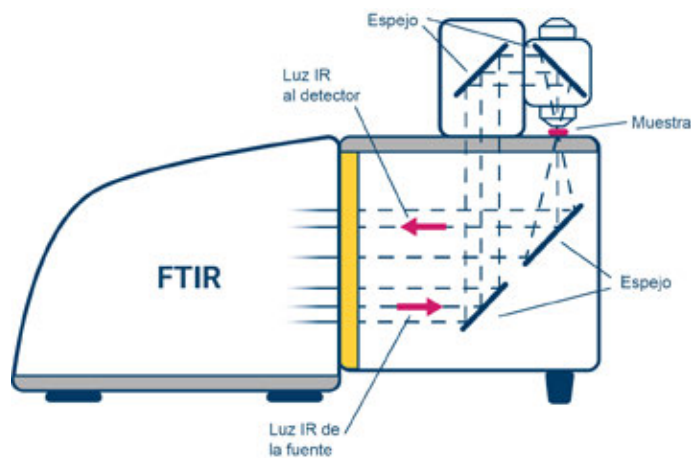


Figura 1. Diagrama óptico del paso óptico a través del módulo DialPath y del espectrómetro FTIR Cary 630.

- 1 Asegúrese de que el cristal está limpio
- 2 Coloque la muestra en la ventana
- 3 Gire el DialPath hasta la longitud de paso que necesite para el análisis



Figura 2. Análisis de muestras líquidas. Análisis con el módulo DialPath en tres pasos.



Figura 3. Espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 equipado con el módulo de muestreo DialPath, exclusivo de Agilent. El sistema Cary 630 es un espectrómetro FTIR ultracompacto, de alto rendimiento y fácil de usar. En combinación con la tecnología DialPath, es un avanzado instrumento para el análisis de líquidos.

Experimento y resultados

Los líquidos propilenglicol, glicerol, triacetina y dipropilenglicol se utilizan como aditivos en alimentos, fármacos y cosméticos. Estos aditivos se analizaron con la tecnología DialPath para verificar su identidad y pureza global. Con el fin de obtener espectros de IR medio de alta calidad, se seleccionó una longitud de paso corta, de 30 μm , para garantizar que la absorbancia de la muestra estuviera dentro del rango de medición del instrumento. Se tardaron unos 30 segundos en obtener los espectros (figura 4), que constan de 64 interferogramas coañadidos a una resolución de 4 cm^{-1} . A continuación, se compararon estos espectros con los espectros de referencia contenidos en una biblioteca incorporada, que ofreció una calidad de la coincidencia superior a 0,99 para cada uno de ellos (la escala es del 0 a 1.000, donde 1.000 es una coincidencia perfecta). La calidad de la coincidencia confirma la identidad aproximada y la pureza de los cuatro líquidos.

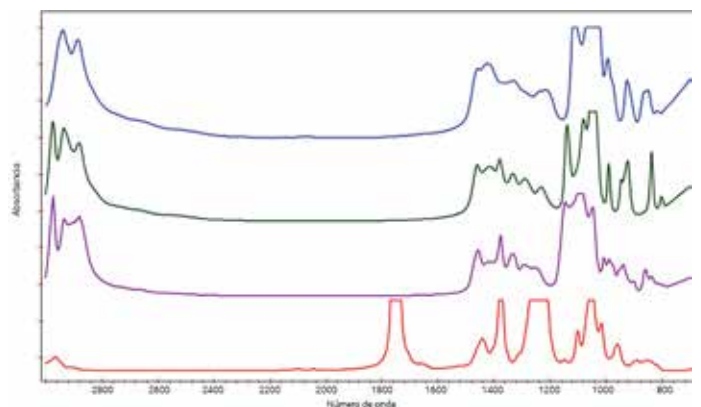


Figura 4. Espectro de compuestos del producto registrados con una longitud de paso de 30 μm de DialPath. Azul = glicerol, rojo = triacetina, verde = propilenglicol y morado = dipropilenglicol.

En estos compuestos del producto hay impurezas de bajo nivel que deben medirse, puesto que existe un valor umbral específico que no se puede superar para uso en personas. Las muestras puras de las dos principales impurezas, etilenglicol y dietilenglicol, se midieron utilizando el conjunto de ventanas de la longitud de paso de 30 μm . El espectro de cada impureza es similar al de la otra (figura 5) y también al de los compuestos del producto. Con el fin de determinar el nivel de estas impurezas, se preparó una serie de muestras de calibración en las que variaba la cantidad de ambas impurezas en cada uno de los compuestos del producto. La absorbancia de infrarrojos de las bandas de las impurezas aumentará de manera proporcional con la concentración, de acuerdo con la ley de Beer. Se desarrollaron calibraciones independientes mediante un algoritmo de mínimos cuadrados parciales (PLS) para cada una de las impurezas existentes en los compuestos. La quimiometría PLS permite un modelado preciso de la absorptividad molar de las bandas de absorbancia de interés del etilenglicol y del dietilenglicol en cada uno de los aditivos.

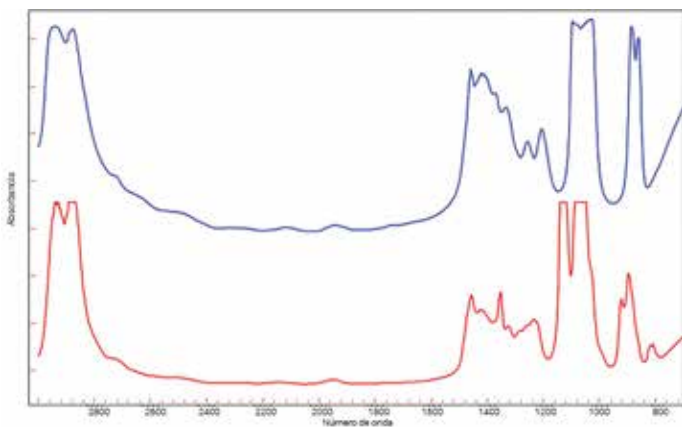


Figura 5. Espectro de las impurezas de etilenglicol (azul) y dietilenglicol (rojo) registradas con la longitud de paso de 30 μm . Los espectros son similares entre sí y similares a los de los compuestos del producto.

Debido a que los espectros de las impurezas y aditivos son tan similares, se emplearon regiones de longitud de onda específicas para la medición. Por ejemplo, en el caso del glicerol, se observó que las regiones espectrales desde 875 hasta 905 cm^{-1} y desde 1.130 hasta 1.200 cm^{-1} eran eficaces para medir las bandas de impurezas. Sin embargo, se observó que la longitud de paso de 100 μm era demasiado larga y oscurecía las bandas de interés (figura 6), mientras que la longitud de paso de 30 μm no proporcionaba el nivel de sensibilidad necesario para medir las impurezas. Por este motivo, se seleccionó la longitud de paso de 75 μm para llevar a cabo el análisis.

Esta última longitud de paso proporciona suficiente transparencia en la región de interés, además de ofrecer una longitud de paso suficiente para medir las impurezas. Se observó que las calibraciones basadas en PLS para las impurezas del glicerol (figura 7) tenían un R^2 de 0,9895 para el etilenglicol y de 0,9745 para el dietilenglicol. A partir de estas calibraciones, se obtuvieron límites de cuantificación (LOQ) de aproximadamente el 0,075 % vol. y límites de detección (LOD) del 0,04 % vol. para ambas impurezas en glicerol. Dado que el límite de cuantificación está muy por debajo del límite que marca la FDA (0,1 % vol.), el usuario puede tener la confianza de que el glicerol está limpio; el LOD, muy inferior, otorga al usuario la capacidad de optimizar el proceso de producción para reducir al mínimo los contaminantes de estos compuestos. El software Agilent MicroLab realiza de forma automática todos los cálculos directamente después de la adquisición de datos y presenta los resultados finales en un formato fácil de entender. El químico de desarrollo de métodos puede definir umbrales para la codificación por colores de los resultados y definir si se recomiendan acciones en función del resultado (figura 8).

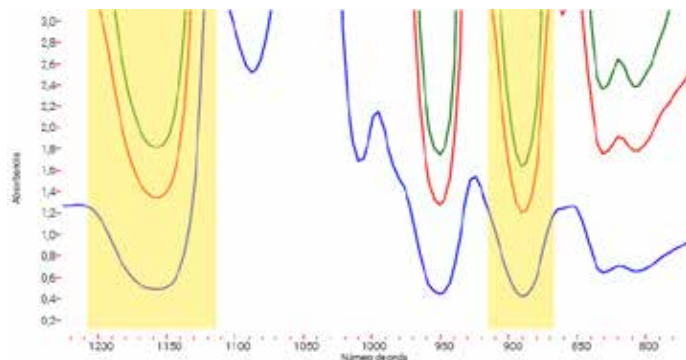


Figura 6. Para el glicerol, la longitud de paso de 100 μm (verde) es demasiado opaca, mientras que la de 30 μm no proporciona un límite de detección adecuado para las impurezas. La longitud de paso de 75 μm (rojo) ofrece la sensibilidad necesaria para detectar los niveles de las impurezas. Los paneles amarillos indican las regiones espectrales que son eficaces para medir las bandas de impurezas.

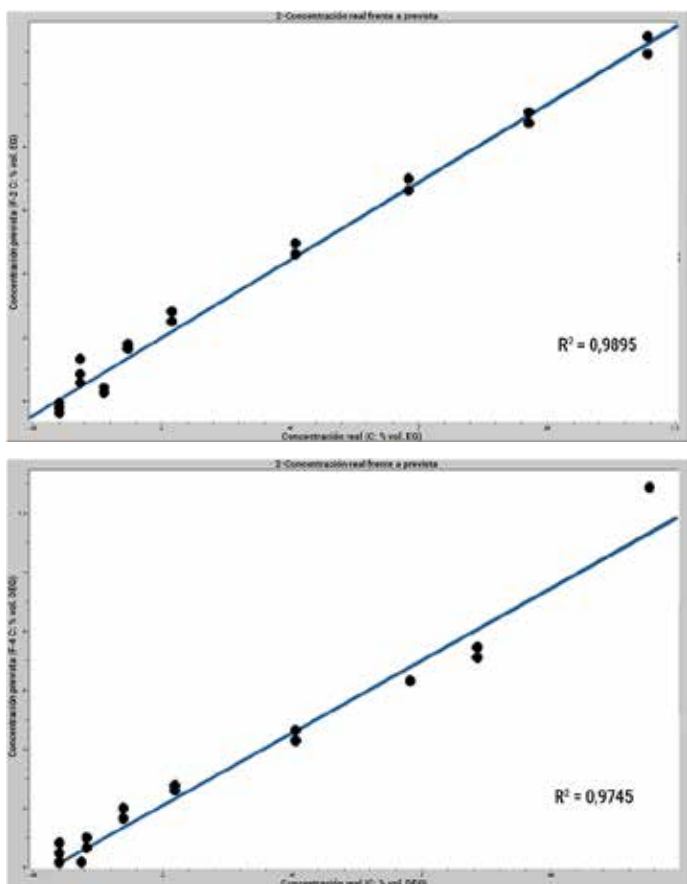


Figura 7. Gráficos de calibración del etilenglicol (arriba) y dietilenglicol (abajo) en glicerol. Los gráficos de calibración de las impurezas en el glicerol presentan muy buenos valores de R^2 y unos límites de detección del 0,04 % vol. para cada uno de ellos.

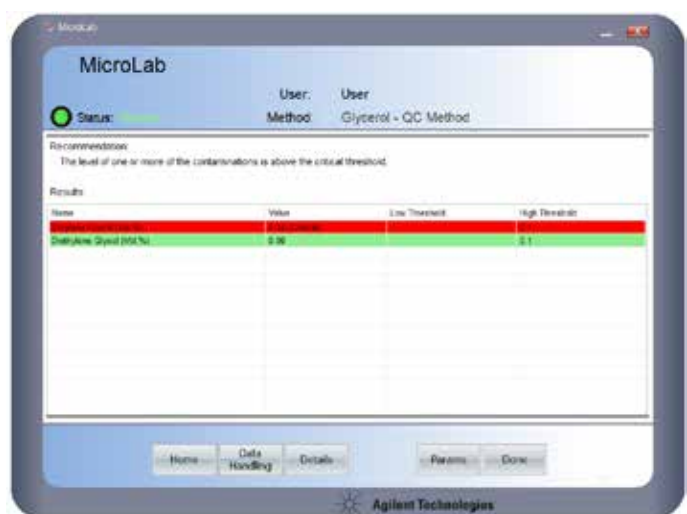


Figura 8. El software Agilent MicroLab muestra los resultados de los análisis para el nivel de la impureza de etilenglicol en glicerol. Se comunican resultados tangibles codificados por colores justo después de la adquisición de datos en función de la configuración de umbrales del método. La banda de color rojo indica que el nivel de impureza está fuera de las especificaciones.

La medición de impurezas en glicerol es un ejemplo excelente de la importancia de poder seleccionar la longitud de paso correcta para conseguir una sensibilidad óptima en una medida crítica. Debido a la viscosidad del glicerol, el analista podría elegir un método ATR para la medición, puesto que las tradicionales celdas de líquidos de transmisión son difíciles de llenar con líquidos viscosos. El método de ATR produciría un espectro de muy buena calidad del glicerol puro, pero, debido a su limitada longitud de paso, no proporcionaría los niveles de cuantificación de impurezas que se consiguen con la longitud de paso de 75 μm . Además, la tecnología DialPath es tan fácil de usar como una celda de ATR, tanto para la introducción de muestras como para la limpieza de muestras.

Se llevaron a cabo procedimientos similares para la detección de las purezas de etilenglicol y dietilenglicol en los aditivos triacetina, propilenglicol y dipropilenglicol. Como ejemplo, para la detección de estas impurezas en triacetina, se observó que la longitud de paso de 100 μm proporcionaba los resultados óptimos. Esto se debe a que la triacetina presenta regiones relativamente transparentes en su espectro entre 812 y 939 cm^{-1} y entre 1.100 y 1.200 cm^{-1} (como se ilustra en la figura 4), que son adecuadas para la detección de las bandas de las impurezas. La triacetina es incluso menos opaca ópticamente en esta región que en el ejemplo anterior del glicerol, lo que permite el uso de las longitudes de paso más largas. La calibración de las impurezas en triacetina mediante PLS produjo valores de R^2 para el etilenglicol y el dietilenglicol de 0,9997 y 0,9998, respectivamente, con límites de detección de 0,04 % vol. para el etilenglicol y de 0,02 % vol. para el dietilenglicol. La medición de las muestras de triacetina con estas calibraciones indica que los niveles de impurezas están dentro del rango de especificaciones correcto; sin embargo, el dietilenglicol se detecta a niveles bajos (0,04 % o 400 ppm), lo que puede justificar una vigilancia estrecha.

Conclusión

La simplicidad global es el principal motivo por el que se ha popularizado el análisis de ATR de líquidos puros o analitos en concentraciones importantes. Sin embargo, la ATR ofrece escasas opciones de longitud de paso y no es eficaz para medir analitos en concentraciones bajas. Esto quedó perfectamente ilustrado en los ejemplos de este estudio, cuyo objetivo era cuantificar las impurezas de bajo nivel, con espectros similares a los de los productos deseados, con el fin de asegurar que los aditivos entrantes estuvieran dentro de las especificaciones de fabricación.

En este ejemplo, se necesitaron medidas de la transmisión para alcanzar los límites de cuantificación requeridos, pero hacerlo con las tradicionales celdas de transmisión para líquidos es complejo y posiblemente menos preciso, en particular para líquidos tan viscosos como el glicerol.

El espectrómetro FTIR Agilent Cary 630 con el módulo DialPath permite al usuario seleccionar de manera rápida y precisa la longitud de paso más larga correcta y necesaria para la detección de analitos de menor nivel, además de proporcionar la capacidad de elegir una longitud de paso más corta para su uso en la identificación aproximada de líquidos. Al mismo tiempo, la tecnología DialPath permite llevar a cabo estas mediciones de forma tan rápida y sencilla que la ATR para situaciones de longitudes de paso más cortas. En realidad, la tecnología DialPath evita la necesidad de usar la ATR para medir numerosos líquidos puros y verificar su identidad, puesto que es tan rápida y fácil de usar como la ATR.

www.agilent.com/chem/cary630

DE44340.9346296296

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
Impreso en EE. UU., 28 de mayo de 2021
5990-8538ES