

Amélioration des analyses d'échantillons liquides grâce à la FTIR

L'utilisation du spectromètre FTIR Cary 630 avec le module DialPath présente de nombreux avantages par rapport à des mesures effectuées par ATR.



Auteurs

Frank Higgins et Alan Rein
Agilent Technologies, Inc. USA

Introduction

Garantir la qualité des matières premières entrantes et celle des produits finis est une étape capitale dans l'industrie des matériaux, des cosmétiques, des produits chimiques, pharmaceutiques et de toute industrie de fabrication. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique couramment employée pour effectuer ce type d'analyses. Deux méthodes d'analyse sont disponibles actuellement dans le cas d'échantillons liquides à analyser : la spectroscopie en transmission et la spectroscopie à réflexion totale atténuée (ATR).

Avant 1980, seule la technique en transmission était employée pour l'analyse d'échantillons liquides par spectroscopie moyen infrarouge. Les cellules de transmission étaient alors classées en deux catégories : les cellules scellées ou à trajet optique variable. Les cellules scellées disposaient d'un trajet optique de valeur fixe déterminé en usine, et les fenêtres des cellules étaient fabriquées dans des matériaux adaptés à cette application. Les échantillons liquides étaient injectés dans les cellules scellées grâce à des seringues avec raccords Luer Lock. Ce type de cellules était adapté pour des échantillons peu visqueux, mais présentait des difficultés de remplissage et de nettoyage dans le cas d'analyses d'échantillons de viscosité plus importante.

Les cellules à trajet optique variable étaient équipées de fenêtres amovibles, et des espaceurs de différentes tailles, généralement en PTFE, permettaient à l'opérateur d'ajuster le trajet optique en fonction de l'application requise. Ces cellules offraient une grande polyvalence d'utilisation par rapport aux cellules à trajet optique fixe, mais présentaient des problèmes de fuite et de franges d'interférence qui altéraient la performance.

À partir de 1980, les cellules liquides de type ATR (réflexion totale atténuée) ont fait leur apparition et ont été largement utilisées par la suite. Ces cellules étant beaucoup plus faciles à manipuler, leur utilisation a continué à progresser et l'ATR représente désormais la technique la plus fréquemment utilisée pour l'échantillonnage (à la fois de solides et de liquides) par spectroscopie moyen IR. Dans le cas de l'ATR, le trajet optique des mesures est défini par la profondeur de pénétration de l'onde évanescente, qui dépend de la longueur d'onde, multipliée par le nombre de réflexions. Le trajet optique maximal pouvant être obtenu avec les matériaux couramment utilisés pour les cellules ATR (diamant ou ZnSe) est donc de 12 à 15 μm . L'ATR est efficace pour les mesures à trajet optique court (liquides purs ou solutions opaques en moyen IR comportant des concentrations plus élevées d'analytes), mais la norme en matière de mesures en moyen IR pour des trajets optiques plus longs reste la technique de spectroscopie en transmission, avec des cellules à trajet optique fixe ou variable.

DialPath : une révolution dans l'analyse d'échantillons liquides par FTIR

La technologie DialPath d'Agilent est une méthode innovante d'analyse des liquides. DialPath permet d'ajuster le trajet optique de cellules de transmission classiques tout en bénéficiant de la simplicité et de la facilité d'utilisation de la technique ATR. Le système (Figure 1) comprend une tête optique rotative permettant de sélectionner l'un des trois trajets optiques fixes, étalonnés en usine, compris entre 30 et 1 000 μm . L'analyse d'un échantillon consiste à déposer une petite goutte d'échantillon entre deux fenêtres orientées horizontalement sur le module DialPath, comme illustré Figure 1 et Figure 2 (au centre). L'échantillon est immobilisé entre les deux fenêtres, dont la distance de séparation définit un trajet optique hautement reproductible. Dans le cas d'échantillons de faible concentration, une plus grande distance entre les deux fenêtres, résultant en un trajet optique plus long, doit être sélectionnée. Les échantillons plus concentrés nécessitent un trajet optique plus court. Il suffit d'essuyer les deux fenêtres pour les nettoyer ; elles sont alors prêtes pour l'échantillon suivant.

Le module Agilent Tumbler, qui utilise la même technologie que le module DialPath, dispose d'une seule longueur de trajet optique au lieu de trois. Les deux modules ne nécessitent pas d'alignement et se fixent facilement à l'avant du moteur du FTIR Cary 630 (Figure 3).

Le système présente de nombreux avantages par rapport à l'ancienne méthode basée sur les cellules de transmission :

- Il permet de sélectionner instantanément l'un des trois trajets optiques en fonction des besoins
- Le changement de trajet optique s'effectue simplement, sans élément à démonter
- Ne nécessite pas d'espaceur, éliminant tout risque de fuite de cellules et de franges d'interférence
- Ne nécessite pas de passeur automatique d'échantillons pour le dépôt des échantillons
- Permet d'analyser des échantillons de différents niveaux de viscosité avec une même efficacité
- Permet une analyse précise des solutés volatils et solvants
- Purification des échantillons très rapide
- Analyse rapide des échantillons
- Ne nécessite aucun accessoire ou consommable (fenêtre de cellule, espaceur, solvant de nettoyage, etc.)

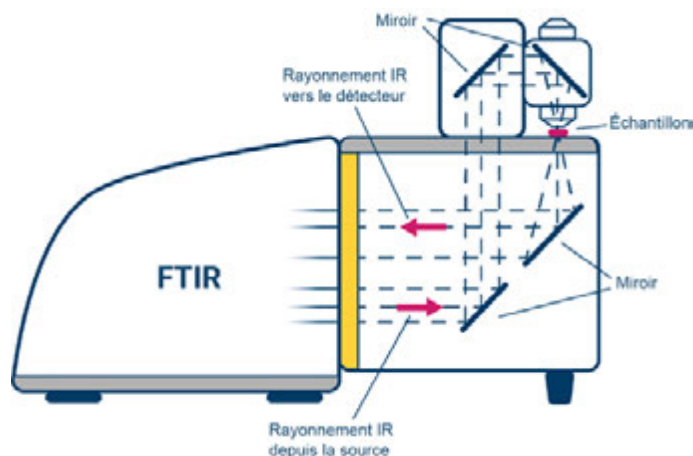


Figure 1. Diagramme représentant le trajet optique à travers le module DialPath et le spectromètre FTIR Cary 630.

- 1 Vérifiez la propreté du cristal
- 2 Placez votre échantillon sur la fenêtre
- 3 Tournez le DialPath pour définir le trajet optique souhaité pour l'analyse



Figure 2. Analyse d'échantillon liquide. Analyse en trois étapes avec le module DialPath.



Figure 3. Spectromètre FTIR Agilent Cary 630 équipé du module d'échantillonnage exclusif d'Agilent DialPath. Le Cary 630 est un spectromètre FTIR haute performance, ultra-compact et facile à utiliser. Associé au module DialPath, il constitue un système performant d'analyse des liquides.

Méthodes expérimentales et résultats

Le propylène glycol, le glycérol, la triacétine et le dipropylène glycol sont utilisés, sous forme liquide, comme additifs dans les produits alimentaires, les médicaments et les cosmétiques. Ces additifs ont été analysés avec le système DialPath pour confirmer leur identification et leur degré de pureté. Un trajet optique court de 30 μm a été utilisé afin d'obtenir des spectres moyen IR de bonne qualité, et pour garantir que l'absorbance de chaque échantillon serait comprise dans la gamme de mesure de l'appareil. Les spectres (Figure 4), obtenus à partir de 64 interférogrammes à une résolution de 4 cm^{-1} , ont été obtenus en 30 secondes environ. Ces spectres ont ensuite été comparés à des spectres de référence inclus dans une banque de spectres intégrée au système : la qualité de la correspondance des spectres obtenue était de 0,99 pour chaque échantillon (échelle de 0 à 1,000, 1,000 correspondant à une correspondance parfaite). La qualité de la correspondance confirme l'identification et le degré de pureté des quatre échantillons liquides.

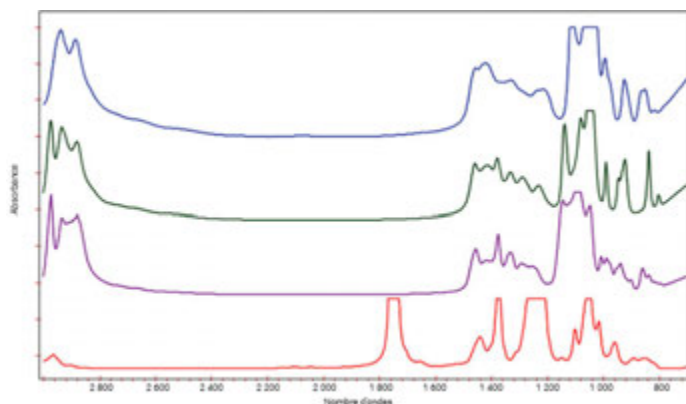


Figure 4. Spectres de composés obtenus avec le module DialPath et un trajet optique de 30 μm . Bleu = glycérol, rouge = triacétine, vert = propylène glycol et violet = dipropylène glycol.

Des impuretés sont présentes en faible concentration dans ces composés : elles doivent être quantifiées, car des seuils spécifiques à ne pas dépasser ont été fixés pour un usage chez l'homme. Des échantillons purs de chacune des deux principales impuretés, l'éthylène glycol et le diéthylène glycol, ont été analysés avec un trajet optique de 30 μm . Les spectres de chaque impureté sont très similaires (Figure 5), et sont également similaires à ceux des composés. Afin de quantifier ces impuretés, une gamme-étalon a été préparée, incluant différentes concentrations de chaque impureté dans chacun des composés. L'absorbance infra-rouge des bandes spectrales correspondant à chaque impureté augmentera proportionnellement à la concentration en impureté, selon la loi de Beer-Lambert. Différentes gammes-étalons ont été obtenues à l'aide d'une analyse par régression des moindres carrés partiels (PLS) pour chacune des impuretés contenues dans les composés analysés. La chimiométrie par PLS permet d'obtenir une modélisation précise de l'absorptivité molaire des bandes d'absorption d'intérêt de l'éthylène glycol et du diéthylène glycol dans chacun des additifs analysés.

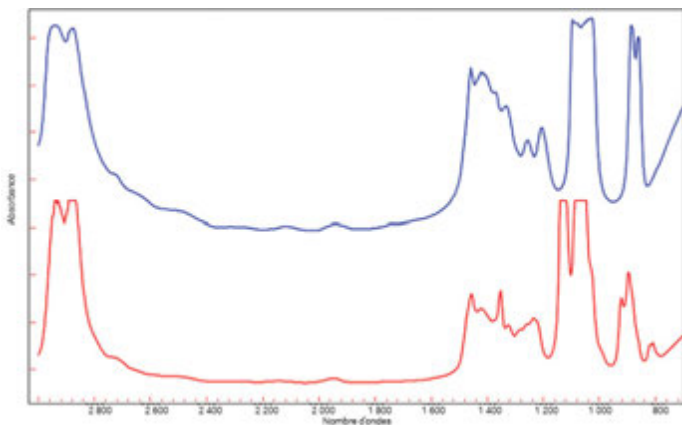


Figure 5. Spectres d'impuretés de l'éthylène glycol (bleu) et du diéthylène glycol (rouge) obtenus avec un trajet optique de 30 μm . Les spectres de chaque impureté sont très similaires entre eux et à ceux des composés analysés.

Les spectres des impuretés et des additifs étant très similaires, les analyses ont porté sur des intervalles de longueurs d'onde spécifiques. Par exemple, dans le cas du glycérol, les régions d'intérêt identifiées pour mesurer les bandes spectrales correspondant aux impuretés étaient comprises entre 875 et 905 cm^{-1} et entre 1 130 et 1 200 cm^{-1} . Cependant, un trajet optique de 100 μm s'est avéré trop long, masquant les bandes d'intérêt (Figure 6), tandis qu'un trajet optique de 30 μm n'a pas permis d'obtenir le niveau de sensibilité nécessaire pour analyser les impuretés. Un trajet optique de 75 μm a donc été utilisé pour effectuer l'analyse.

Ce trajet optique permet d'obtenir suffisamment de visibilité dans la région d'intérêt tout en permettant également d'analyser les impuretés. L'analyse par PLS des impuretés contenues dans le glycérol (Figure 7) a permis d'obtenir un R^2 de 0,9895 pour l'éthylène glycol, et de 0,9745 pour le diéthylène glycol. À partir de ces étalonnages, une limite de quantification (LOQ) d'environ 0,075 vol% et une limite de détection (LOD) de 0,04 vol% ont été obtenues pour les deux impuretés dans le glycérol. Puisque la limite de quantification est très inférieure à la limite de 0,1 vol% fixée par la FDA, l'utilisateur peut être certain que le glycérol est propre, tandis que la valeur encore plus faible de LOD permet à l'utilisateur d'optimiser le processus de production afin de minimiser la présence de contaminants dans ces composés. Le logiciel MicroLab Expert Agilent effectue automatiquement tous les calculs directement après l'acquisition des données, et affiche les résultats définitifs sous un format clair et facile à comprendre. Par exemple, un chimiste responsable du développement des méthodes peut utiliser le logiciel pour définir des seuils représentés par un code-couleur sur les résultats affichés, et déterminer si des actions sont recommandées en fonction de ces résultats (Figure 8).

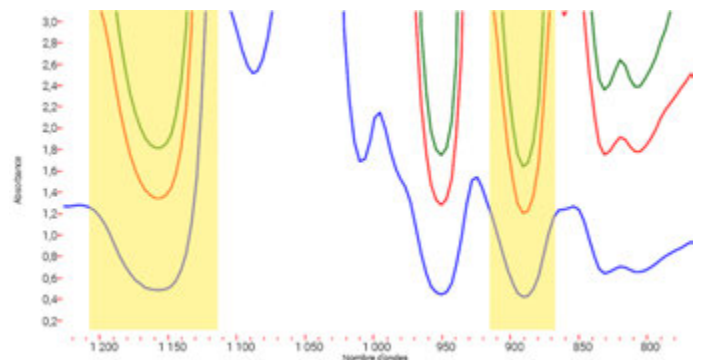


Figure 6. Dans le cas du glycérol, un trajet optique de 100 μm (vert) est trop opaque, et un trajet optique de 30 μm (bleu) ne permet pas d'obtenir une limite de détection adaptée pour la détection des impuretés. Le trajet optique de 75 μm (rouge) permet d'obtenir le niveau de sensibilité nécessaire pour détecter les taux d'impuretés. Les zones en jaune indiquent les régions spectrales d'intérêt identifiées pour l'analyse des bandes correspondant aux impuretés.

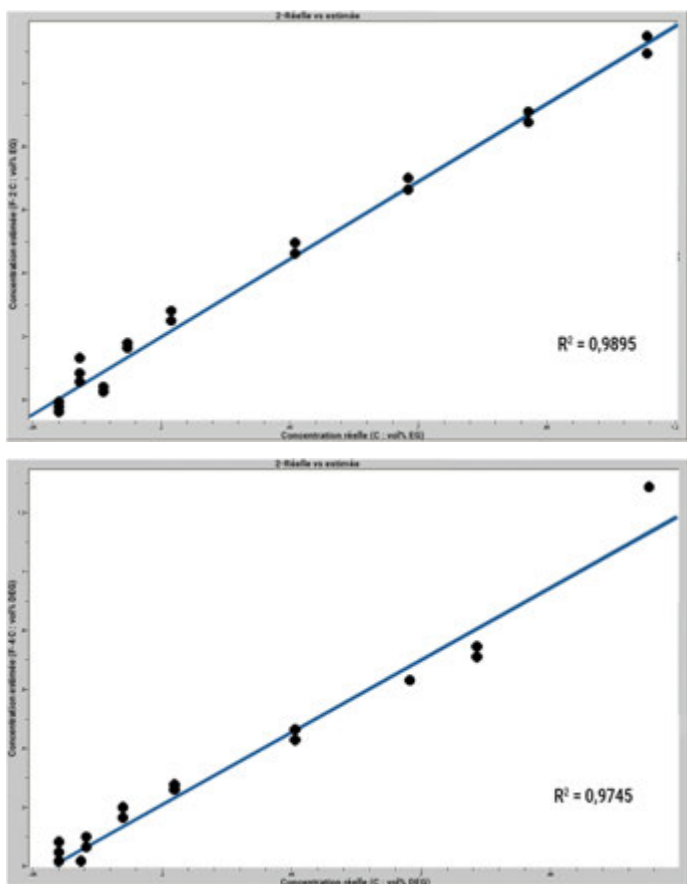


Figure 7. Gammes-étalons de l'éthylène glycol (haut) et du diéthylène glycol (bas) dans le glycérol. Les gammes-étalons des impuretés présentes dans le glycérol ont permis d'obtenir de très bonnes valeurs de R^2 et des limites de détection de 0,04 vol% dans chaque cas.

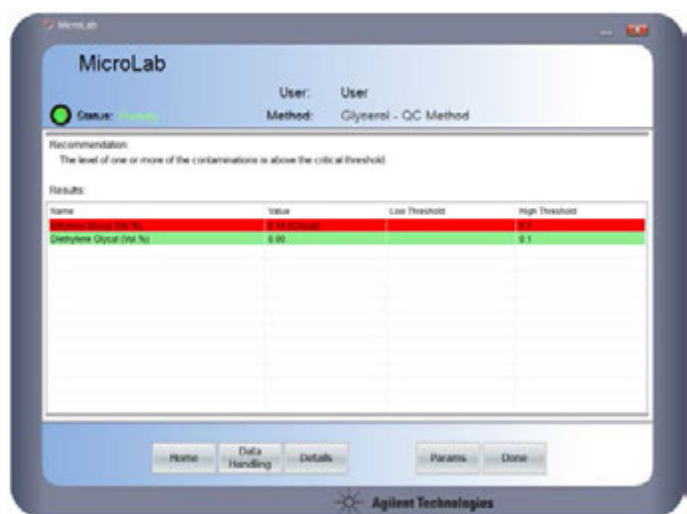


Figure 8. Affichage des résultats dans le logiciel MicroLab Expert Agilent après analyse des taux d'impureté d'éthylène glycol dans le glycérol. Les résultats, affichés selon un code-couleur et indiquant si nécessaire le type d'action à entreprendre, sont calculés directement après l'acquisition des données en fonction de seuils paramétrés dans la méthode utilisée. La bande rouge indique que le taux d'impureté se situe en dehors de la norme.

La mesure du taux d'impuretés dans le glycérol est un très bon exemple de l'importance de disposer d'un trajet optique variable pour obtenir une sensibilité optimale lors de la réalisation de mesures critiques. En raison de la viscosité du glycérol, l'opérateur préférera peut-être une analyse par ATR, puisque les cellules liquides classiques à transmission sont difficiles à remplir avec des échantillons visqueux. La méthode ATR permettra d'obtenir un spectre de très bonne qualité de glycérol pur, mais le trajet optique limité de la technique ne permettra pas d'obtenir le même niveau de quantification des impuretés que celui obtenu avec un trajet optique de 75 µm. Le module DialPath est aussi facile à utiliser qu'une cellule ATR, à la fois pour l'insertion et la purification des échantillons.

Des analyses similaires ont été effectuées pour détecter la présence d'éthylène glycol et de diéthylène glycol dans les additifs triacétine, propylène glycol et dipropylène glycol. Par exemple, dans le cas de la détection de ces impuretés dans la triacétine, le trajet optique de 100 µm a permis d'obtenir les meilleurs résultats. Ceci est dû au fait que le spectre de la triacétine comprend des régions relativement transparentes entre 812 et 939 cm^{-1} et entre 1 100 et 1 200 cm^{-1} (comme illustré Figure 4), qui permettent de bien détecter les bandes spectrales des impuretés. La triacétine est encore moins opaque d'un point de vue optique dans cette région que l'exemple précédent avec le glycérol, permettant l'utilisation d'un trajet optique plus long. Les gammes-étalons des impuretés dans la triacétine effectuées par analyse par PLS ont permis d'obtenir des valeurs de R^2 de 0,9997 et 0,9998 pour l'éthylène glycol et le diéthylène glycol, respectivement, avec une limite de détection de 0,04 vol% pour l'éthylène glycol et de 0,02 vol% pour le diéthylène glycol. L'analyse d'échantillons de triacétine avec ces gammes-étalons indique que les taux d'impuretés sont dans la limite acceptable, cependant le diéthylène glycol est détecté à de faibles taux (0,04 % ou 400 ppm), ce qui peut nécessiter une plus grande attention.

Conclusion

La simplicité d'utilisation est la raison principale pour laquelle l'analyse par ATR est fréquemment utilisée pour les liquides purs et/ou analytes en forte concentration. Cependant, l'ATR offre un choix limité de trajets optiques et n'est pas efficace pour mesure de plus faibles concentrations d'analytes. Ce point a bien été illustré dans les exemples de cette étude, qui portait sur la quantification d'impuretés en faible concentration et dont les spectres étaient similaires à ceux des produits dans lesquels elles étaient contenues. Ces mesures ont été effectuées afin de vérifier que les additifs entrants étaient bien conformes aux normes de fabrication.

Dans cet exemple, les mesures de la transmission étaient nécessaires afin d'obtenir les valeurs de limite de quantification requises. Cependant, effectuer ces analyses avec des cellules liquides à transmission classiques se serait avéré être fastidieux et potentiellement moins fiable, notamment dans le cas de liquides visqueux comme le glycérol.

Le module FTIR Cary 630 associé au module DialPath permet à l'utilisateur de sélectionner rapidement et précisément la longueur optimale de trajet optique requise pour la détection d'analytes présents en faibles concentrations. Il permet également de choisir un trajet optique plus court pour une identification plus générale d'échantillons liquides. Le système DialPath permet également d'effectuer ces mesures aussi facilement et rapidement que l'ATR dans le cas de trajets optiques plus courts. Concrètement, le module DialPath supprime le besoin de recourir à des analyses ATR pour l'analyse et l'identification de liquides, puisqu'il est aussi rapide et facile à utiliser que l'ATR.

www.agilent.com/chem/cary630

DE44340.9346296296

Ces informations peuvent être soumises à des modifications sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
Imprimé aux États-Unis, le 28 mai 2021
5990-8538FR