

Miglioramento delle misurazioni su campioni in soluzione tramite FTIR

I vantaggi offerti dallo spettrometro FTIR Cary 630 con modulo DialPath rispetto alle misurazioni ATR.



Autori

Frank Higgins e Alan Rein
Agilent Technologies, Inc. USA

Introduzione

Garantire la qualità delle materie prime in ingresso così come dei prodotti finiti nei settori dei materiali, dei cosmetici, delle sostanze chimiche, dei farmaci e in altri comparti manifatturieri è essenziale; a tale scopo si fa ampio ricorso alla spettroscopia FTIR. Se i materiali da esaminare sono liquidi, attualmente l'analista dispone di due possibili scelte per la metodologia di analisi: la spettroscopia in trasmissione o la spettroscopia a riflettanza totale attenuata (ATR).

Fino al 1980, per l'analisi dei liquidi tramite spettroscopia nel medio IR era comunemente impiegato solo il metodo in trasmissione. Le celle di trasmissione erano classificate in due categorie: sigillate o con lunghezza del percorso variabile. Le celle sigillate erano configurate in fabbrica a una lunghezza del percorso fissa e realizzate impiegando per le finestrelle materiali adeguati alla specifica applicazione. L'introduzione dei campioni in soluzione nelle celle sigillate avveniva tramite siringhe e raccordi di tipo Luer-Lock. Queste celle erano adeguate per i liquidi meno viscosi, ma presentavano problemi di riempimento e pulizia se le misurazioni riguardavano liquidi a viscosità più elevata.

Le celle a lunghezza del percorso variabile erano dotate di finestrelle smontabili che consentivano all'operatore di regolare la lunghezza del percorso necessaria per una specifica applicazione inserendo distanziatori pre-tagliati, in genere realizzati in PTFE. Queste celle offrivano una maggiore flessibilità rispetto a quelle con lunghezza del percorso fissa, ma erano soggette a perdite e a problemi di formazione di frange che ne compromettevano le prestazioni.

A partire dal 1980, presero sempre più piede le celle per liquidi di tipo ATR. Grazie alla maggiore facilità d'uso, questi dispositivi divennero sempre più comuni al punto che al giorno d'oggi l'ATR (per solidi e liquidi) è la tecnica di campionamento più diffusa per la spettroscopia nel medio IR. Nel caso dell'ATR, la lunghezza del percorso di misura è definita dalla profondità di penetrazione dell'onda evanescente, che dipende dalla lunghezza d'onda, moltiplicata per il numero di riflessioni. Pertanto, la lunghezza del percorso massima ottenibile con un materiale tipicamente impiegato per l'elemento ATR (diamante o ZnSe) in genere non supera i 12–15 μm . L'ATR è piuttosto efficace per le misurazioni con lunghezza del percorso più corta (liquidi puri o soluzioni opache nel medio IR con analiti a concentrazione più elevata); al contrario, per le misurazioni nel medio infrarosso con lunghezza del percorso maggiore, la spettroscopia in trasmissione con celle a lunghezza del percorso fissa o variabile di cui sopra è tuttora la scelta standard.

DialPath: una nuova modalità di analisi dei liquidi tramite FTIR

La tecnologia DialPath di Agilent è una soluzione innovativa per eseguire misurazioni su liquidi. DialPath abbina la lunghezza del percorso variabile, tipica delle celle di trasmissione classiche, alla facilità d'uso e alla semplicità caratteristiche del metodo ATR. Questa tecnologia (Figura 1) include una testa ottica che può essere ruotata in modo da selezionare una delle tre lunghezze del percorso fisse tra 30 e 1000 μm calibrate in fabbrica. Per analizzare un campione, una gocciolina di campione in soluzione viene collocata tra le due finestrelle disposte orizzontalmente del modulo DialPath, come mostrato in Figura 1 e Figura 2 (al centro). Il liquido viene inserito a sandwich tra le due finestrelle e la distanza tra queste determina la lunghezza del percorso ottico altamente riproducibile. In caso di campioni a concentrazione più bassa, si seleziona uno dei set di finestrelle a lunghezza del percorso maggiore, mentre per campioni più concentrati si ricorre a una combinazione con lunghezza del percorso più corta. Le due finestrelle possono essere pulite per predisporre il dispositivo per il campione successivo.

Il modulo Agilent TumbIR, che impiega la stessa tecnologia del modulo DialPath, possiede una sola lunghezza del percorso anziché tre. Entrambi i moduli sono allineati in maniera permanente e possono essere fissati facilmente al lato anteriore del motore per FTIR Cary 630 (Figura 3).

L'analizzatore offre numerosi vantaggi rispetto alla meno recente tecnologia a cella di trasmissione:

- Consente la selezione istantanea, secondo necessità, di tre diverse lunghezze del percorso.
- Per cambiare lunghezza del percorso non è necessario alcuno smontaggio.
- Non sono necessari distanziatori, il che elimina il problema delle perdite e della formazione di frange.
- L'introduzione dei campioni non richiede un autocampionatore.
- Liquidi di diversa viscosità possono essere trattati con la stessa efficienza.
- Solventi e soluti volatili sono misurati accuratamente.
- La purificazione del campione è molto veloce.
- I campioni possono essere analizzati rapidamente.
- Non sono necessari prodotti o parti di consumo (finestrelle delle celle, distanziatori, solventi di pulizia e via dicendo).

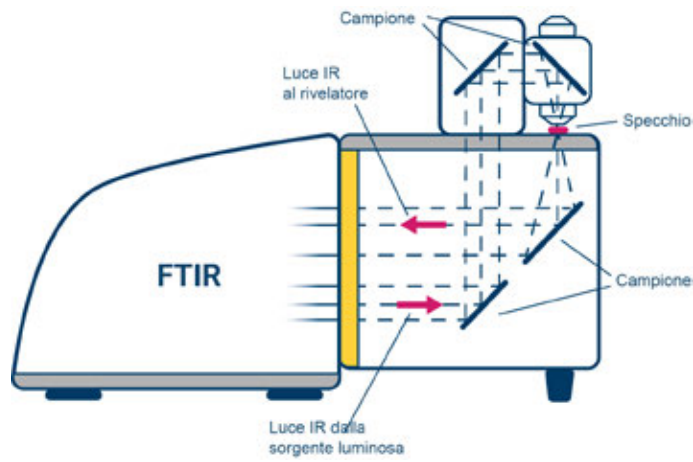


Figura 1. Diagramma ottico del cammino ottico attraverso il modulo DialPath e lo spettrometro FTIR Cary 630.

- 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. Analisi di campioni in soluzione. Le tre fasi dell'analisi con il modulo DialPath.



Figura 3. Spettrometro FTIR Agilent Cary 630 dotato di modulo di campionamento DialPath, un'esclusiva Agilent. Il modello Cary 630 è uno strumento per spettroscopia FTIR ultra-compatto, facile da usare e ad alte prestazioni. Abbinato alla tecnologia DialPath, è uno strumento potente per l'analisi dei liquidi.

Condizioni sperimentali e risultati

Glicole propilenico, glicerolo, triacetina e glicole dipropilenico liquidi sono usati come additivi negli alimenti, nei farmaci e nei cosmetici. Questi additivi sono stati analizzati con la tecnologia DialPath per verificarne identità e purezza complessiva. Per ottenere spettri di alta qualità nel medio IR è stata selezionata la lunghezza del percorso breve da 30 μm , in modo che l'assorbanza del campione rientrasse nell'intervallo di misurazione dello strumento. Per raccogliere gli spettri (Figura 4), costituiti da 64 interferogrammi co-aggiunti alla risoluzione di 4 cm^{-1} , sono stati necessari circa 30 secondi. Tali spettri sono stati successivamente confrontati con gli spettri di riferimento inclusi in una libreria integrata, ottenendo una qualità della corrispondenza superiore a 0,99 per ciascuno di essi (scala da 0 a 1,000 in cui 1,000 rappresenta una corrispondenza perfetta). La qualità della corrispondenza conferma l'identità generale e la purezza dei quattro liquidi.

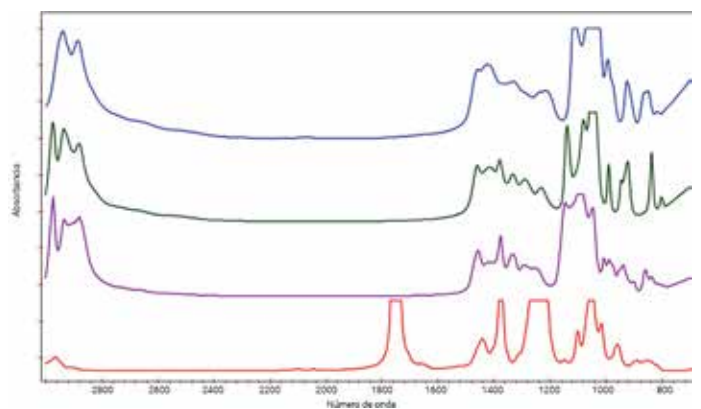


Figura 4. Spettro dei composti registrato con la lunghezza del percorso DialPath pari a 30 μm . Blu = glicerolo, rosso = triacetina, verde = glicole propilenico e viola = glicole dipropilenico.

In questi composti sono presenti bassi livelli di impurezze che devono essere misurati in quanto l' idoneità per l'uso umano prevede uno specifico valore di soglia che non può essere superato. I campioni puri di due delle impurezze principali, glicole etilenico e glicole dietilenico, sono stati misurati utilizzando il set di finestrelle con lunghezza del percorso pari a 30 μm . Gli spettri delle due impurezze sono simili tra loro (Figura 5) oltre che simili agli spettri dei composti. Per determinare il livello di queste impurezze è stata preparata una serie di campioni di calibrazione con quantità variabili di entrambe le impurezze in ciascuno dei singoli composti. In base alla legge di Beer, l'assorbanza nell'infrarosso delle bande delle impurezze aumenta in misura proporzionale alla concentrazione. Sono state sviluppate calibrazioni separate impiegando un algoritmo ai minimi quadrati parziali (PLS) per ciascuna delle impurezze presenti nei composti. La chemiometria PLS consente una modellazione accurata dell'assorbimento molare delle bande di assorbimento di interesse del glicole etilenico e del glicole dietilenico in ciascuno degli additivi.

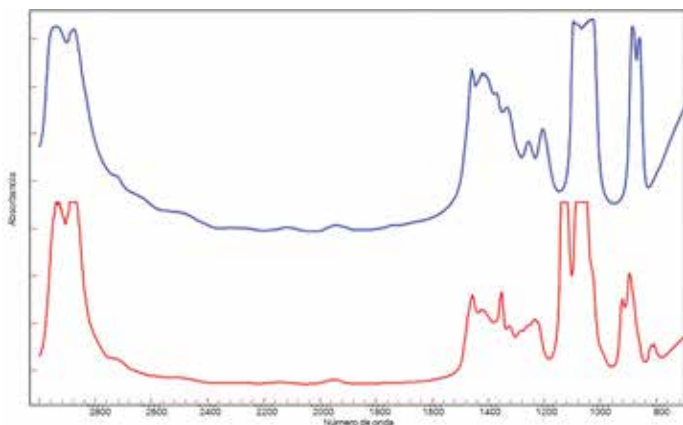


Figura 5. Spettri delle impurezze glicole etilenico (blu) e glicole dietilenico (rosso) registrati con una lunghezza del percorso pari a 30 μm . Gli spettri sono simili tra loro e agli spettri dei composti.

In considerazione dell'elevata similarità tra gli spettri delle impurezze e gli spettri degli additivi, per la misurazione sono state scelte regioni specifiche di lunghezza d'onda. Per esempio, nel caso del glicerolo, è stato riscontrato che le regioni spettrali tra 875 e 905 cm^{-1} e tra 1130 e 1200 cm^{-1} consentivano di misurare efficacemente le bande delle impurezze. La lunghezza del percorso pari a 100 μm , tuttavia, risultava eccessiva, con conseguente oscuramento delle bande di interesse (Figura 6), mentre la lunghezza del percorso pari a 30 μm non offriva il livello di sensibilità necessario per misurare le impurezze. Per questa ragione, l'analisi è stata effettuata scegliendo 75 μm come lunghezza del percorso.

Questo valore fornisce una trasparenza sufficiente nella regione di interesse, oltre a essere adeguato per la misurazione delle impurezze. Nel caso delle calibrazioni basate su PLS per le impurezze nel glicerolo (Figura 7) è stato riscontrato un valore R^2 pari a 0,9895 per il glicole etilenico e a 0,9745 per il glicole dietilenico. Sulla base di queste calibrazioni sono stati ottenuti limiti di quantificazione (LOQ) pari a circa 0,075 vol% e limiti di rivelabilità (LOD) pari a 0,04 vol% per le due impurezze nel glicerolo. Poiché il limite di quantificazione è ben al di sotto della soglia FDA dello 0,1 vol%, l'utilizzatore può essere certo della purezza del glicerolo; allo stesso tempo, il valore LOD molto più basso permette di ottimizzare il processo di produzione per ridurre al minimo i contaminanti in questi composti. Il software MicroLab Agilent esegue automaticamente tutti i calcoli subito dopo l'acquisizione dei dati e presenta i risultati finali in un formato di facile comprensione. Il chimico incaricato dello sviluppo di metodi può impostare soglie per i codici colore dei risultati e definire le eventuali azioni consigliate in base al risultato (Figura 8).

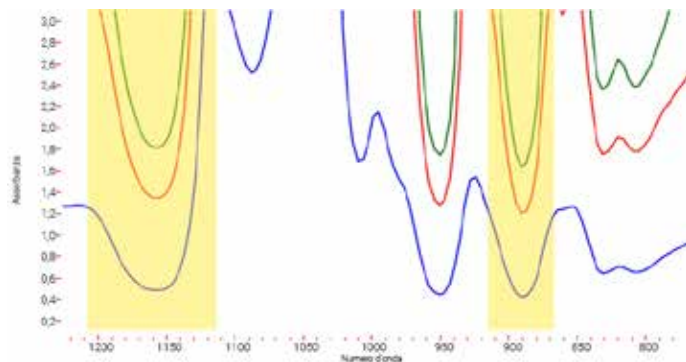


Figura 6. Per il glicerolo, la lunghezza del percorso pari a 100 μm (verde) è troppo opaca, mentre quella pari a 30 μm (blu) non consente di ottenere un limite di rivelabilità adeguato per le impurezze. La lunghezza del percorso pari a 75 μm (rosso) fornisce la sensibilità necessaria per rilevare i livelli di impurezze. Le fasce gialle indicano le regioni spettrali risultate efficaci per la misurazione delle bande delle impurezze.

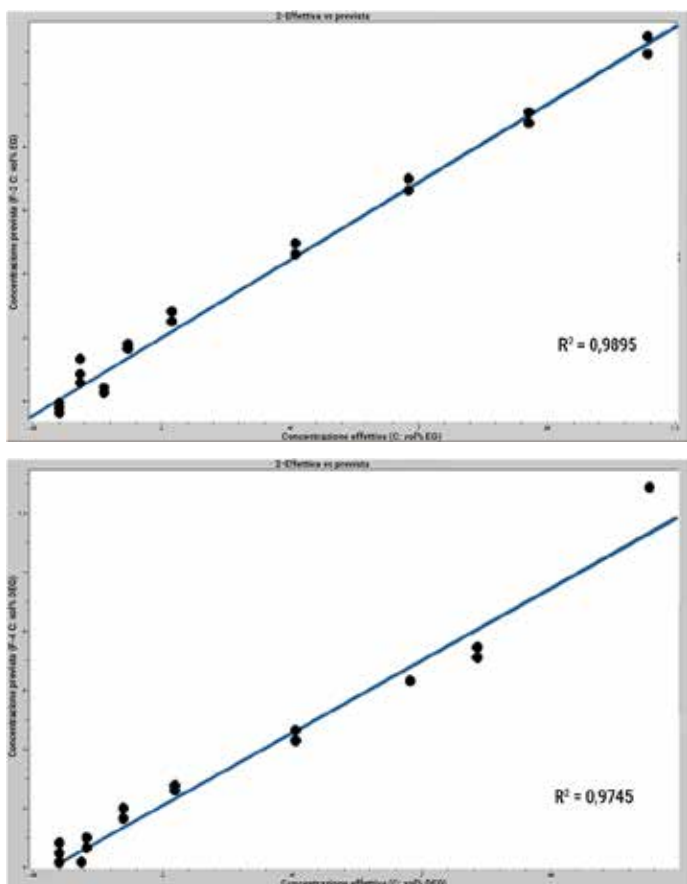


Figura 7. Grafici di calibrazione del glicole etilenico (in alto) e del glicole dietilenico (in basso) nel glicerolo. I grafici di calibrazione delle impurezze nel glicerolo presentano ottimi valori R^2 e limiti di rivelabilità pari a 0,04 vol% per ciascuna impurezza.

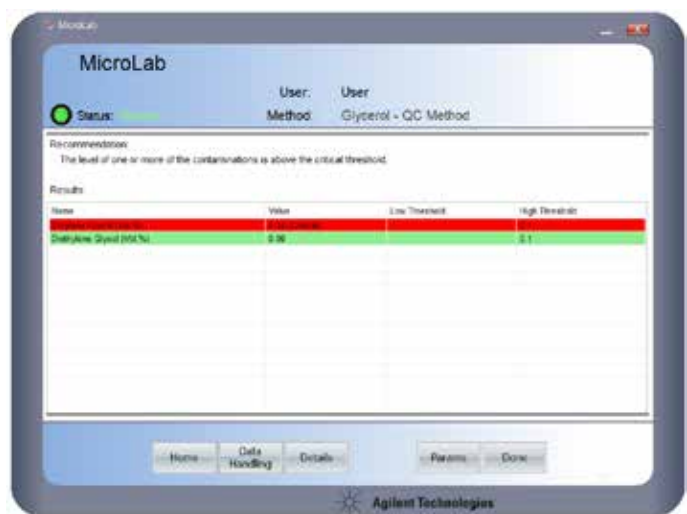


Figura 8. Il software MicroLab Agilent visualizza i risultati dell'analisi per il livello dell'impurezza glicole etilenico nel glicerolo. Subito dopo l'acquisizione dei dati vengono riportati risultati processabili con codice a colori, in linea con le impostazioni di soglia del metodo. La banda di colore rosso indica che il livello dell'impurezza non rientra nelle specifiche.

La misurazione delle impurezze nel glicerolo è un ottimo esempio dell'importanza di poter selezionare la lunghezza del percorso corretta per ottenere una sensibilità ottimale in una misurazione cruciale. Considerata la viscosità del glicerolo, un analista potrebbe optare per una misurazione con metodo ATR viste le difficoltà che si incontrano per riempire con liquidi viscosi le celle di trasmissione tradizionali. Il metodo ATR produrrebbe uno spettro di eccellente qualità del glicerolo puro, ma, a causa della ridotta lunghezza del percorso, non fornirebbe i livelli di quantificazione delle impurezze ottenibili invece con la lunghezza del percorso di 75 μm . Senza contare che la tecnologia DialPath è facile da usare tanto quanto una cella ATR, sia per l'introduzione del campione sia per la purificazione del campione.

Procedure analoghe sono state effettuate per la rilevazione delle impurezze glicole etilenico e glicole dietilenico negli additivi triacetina, glicole propilenico e glicole dipropilenico. A titolo di esempio, per la rilevazione di queste impurezze nella triacetina è stato riscontrato che la lunghezza del percorso pari a 100 μm forniva risultati ottimali. Questo perché lo spettro della triacetina presenta regioni relativamente trasparenti tra 812 e 939 cm^{-1} e tra 1100 e 1200 cm^{-1} (come mostrato in Figura 4), che ben si prestano alla rilevazione delle bande delle impurezze. La triacetina presenta inoltre in questa regione un'opacità ottica addirittura minore rispetto al glicerolo dell'esempio precedente, il che consente di impiegare una lunghezza del percorso maggiore. La calibrazione delle impurezze nella triacetina tramite PLS ha restituito valori R^2 per il glicole etilenico e il glicole dietilenico pari rispettivamente a 0,9997 e 0,9998, con limiti di rivelabilità di 0,04 vol% per il glicole etilenico e di 0,02 vol% per il glicole dietilenico. La misurazione su campioni di triacetina utilizzando queste calibrazioni indica che i livelli di impurezze rientrano nell'intervallo corretto delle specifiche; il glicole dietilenico, tuttavia, è rilevato a bassi livelli (0,04% o 400 ppm), che potrebbero giustificare una maggiore attenzione.

Conclusioni

La semplicità complessiva è la ragione principale per cui si sono affermate le analisi ATR di liquidi puri e/o analiti a concentrazione più elevata. L'ATR, tuttavia, offre una scelta limitata per quanto riguarda la lunghezza del percorso e non è efficace nella misurazione di analiti a concentrazione più bassa. Questi aspetti sono ben illustrati negli esempi di questo studio, che aveva come obiettivo la quantificazione di bassi livelli di impurezze, aventi spettri simili a quelli dei prodotti desiderati, allo scopo di garantire che gli additivi in ingresso rientrassero nelle specifiche di produzione.

Negli esempi dello studio, le misure della trasmissione erano necessarie per ottenere i limiti di quantificazione richiesti; con le celle di trasmissione per liquidi tradizionali, tuttavia, queste misure sono macchinose e potenzialmente meno accurate, in particolare nel caso di liquidi viscosi come il glicerolo.

Il modello FTIR Cary 630 con modulo DialPath consente all'utilizzatore di selezionare in modo rapido e accurato la lunghezza del percorso corretta per la rilevazione degli analiti presenti a livelli più bassi e permette di scegliere una lunghezza del percorso più breve da impiegare per l'identificazione generale dei liquidi. Allo stesso tempo, la tecnologia DialPath consente di eseguire queste misurazioni con la stessa facilità e velocità dell'ATR per le lunghezze del percorso più brevi. In pratica, la tecnologia DialPath consente di ovviare alla necessità di ricorrere all'ATR per le misurazioni di verifica dell'identità di molti liquidi puri, in quanto è rapida e semplice da usare tanto quanto l'ATR.

www.agilent.com/chem/cary630

DE44340.9346296296

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
Stampato negli Stati Uniti, 28 maggio 2021
5990-8538ITE