

Medição aprimorada de amostras líquidas usando FTIR

O espectrômetro FTIR Cary 630 com módulo DialPath oferece benefícios em relação às medições com ATR.



Autores

Frank Higgins e Alan Rein
Agilent Technologies, Inc. EUA

Introdução

A garantia da qualidade das matérias-primas recebidas, assim como de produtos acabados em indústrias de materiais, cosméticos, produtos químicos, farmacêuticos e outras indústrias de fabricação é crucial, e a espectroscopia FTIR é amplamente utilizada para esse propósito. Quando esses materiais são líquidos, o analista atualmente dispõe de duas opções de metodologia de análise, a espectroscopia de transmissão ou a espectroscopia de reflectância total atenuada (ATR).

Antes de 1980, apenas o método de transmissão era utilizado para a análise de líquidos por espectroscopia no infravermelho médio. As células de transmissão possuem dois tipos de classificação: selada ou com comprimentos de caminho óptico variáveis. As células seladas foram configuradas de fábrica com um caminho óptico fixo e a janela foi construída com material apropriado para a aplicação. As amostras líquidas eram introduzidas nas células seladas com auxílio de seringas e conexões do tipo Luer-Lock. Essas células eram aceitáveis para líquidos menos viscosos, mas apresentavam problemas de preenchimento e limpeza quando líquidos mais viscosos eram medidos.

As células com comprimentos de caminho óptico variável apresentavam janelas desmontáveis que permitiam que o operador ajustasse o comprimento do caminho óptico para uma aplicação específica usando espaçadores pré-cortados, tipicamente feitos de PTFE. Essas células ofereciam maior flexibilidade do que as celas com comprimento de caminho óptico fixo, mas apresentavam problemas de vazamento e rebarbas que afetavam o desempenho.

Depois de 1980, as células líquidas do tipo ATR começaram a ser usadas com uma frequência significativa. Uma vez que estes dispositivos eram bem mais fáceis de usar, sua popularidade aumentou a ponto de a ATR ser atualmente (para sólidos e líquidos) a técnica de amostragem mais amplamente usada para espectroscopia no infravermelho médio. Na ATR, o comprimento do caminho óptico para medição é definido pela profundidade de penetração da onda evanescente, que é dependente do comprimento de onda, multiplicado pelo número de reflexões. Assim, o caminho óptico máximo que pode ser alcançado pelo material elementar típico de ATR (diamante ou ZnSe) normalmente não é maior do que 12 a 15 μm . A ATR é muito eficaz para medições em comprimentos de caminho óptico mais curtos (líquidos puros ou soluções opacas no infravermelho médio com analitos de concentrações mais altas), enquanto para medições em comprimentos de caminho óptico mais longos no infravermelho médio, a espectroscopia de transmissão usando as células com comprimentos de caminho óptico fixos ou variáveis descritas anteriormente ainda é o padrão.

DialPath – mudando a forma como os líquidos são analisados por FTIR

A tecnologia Agilent DialPath é uma forma inovadora de medir líquidos. O DialPath oferece a capacidade de variação do comprimento do caminho óptico das células de transmissão clássicas com a facilidade de uso e a simplicidade do método ATR. A tecnologia (Figura 1) apresenta um cabeçote óptico que pode ser girado para selecionar um dos três caminhos ópticos fixos e calibrados de fábrica, entre 30 e 1000 μm . Para analisar uma amostra, uma pequena gota da amostra é colocada entre duas janelas posicionadas horizontalmente no módulo DialPath, conforme mostrado na Figura 1 e na Figura 2 (imagem central). O líquido fica posicionado entre as duas janelas e a distância entre essas duas janelas define o caminho óptico, que é altamente reproduzível. Para amostras com concentrações mais baixas, é selecionado um dos conjuntos de janela com comprimento de caminho óptico mais longo; para amostras que são mais concentradas, um caminho óptico mais curto é usado. Ambas as janelas podem ser limpas para preparar o dispositivo para a próxima amostra.

O módulo Agilent Tumbler, que usa a mesma tecnologia do módulo DialPath, possui um caminho óptico disponível, ao invés de três. Ambos os módulos são alinhados permanentemente e podem ser facilmente acoplados à parte frontal do FTIR Cary 630 (Figura 3).

O analisador tem muitas vantagens sobre a tecnologia de células de transmissão mais antiga:

- Ele permite a seleção instantânea de três caminhos ópticos diferentes, conforme necessário.
- Nenhuma desmontagem é necessária para alterar os comprimentos de caminho óptico.
- Não são necessários espaçadores, logo o vazamento nas células e as rebarbas são eliminados.
- Nenhum amostrador automático é necessário para introduzir as amostras.
- Líquidos com viscosidade variável podem ser manuseados de forma igualmente eficaz.
- Solutos e solventes voláteis são medidos com precisão.
- A limpeza de amostras é muito rápida.
- As amostras podem ser analisadas rapidamente.
- Não são necessários suprimentos ou consumíveis (janelas de células, espaçadores, solventes de limpeza e assim por diante).

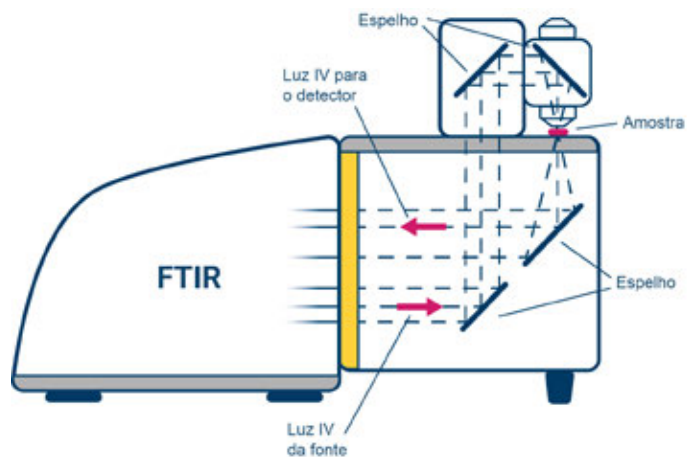


Figura 1. Um diagrama óptico do caminho óptico pelo módulo DialPath e o espectrômetro FTIR Cary 630.

- 1 Assegure-se de que o cristal esteja limpo
- 2 Coloque a amostra na janela
- 3 Gire o DialPath para o caminho óptico de interesse para iniciar a análise



Figura 2. Análise de amostras líquidas. As três etapas para análise com o módulo DialPath.



Figura 3. Espectrômetro FTIR Agilent Cary 630 equipado com o módulo de amostragem DialPath exclusivo da Agilent. O Cary 630 é um espectrômetro FTIR ultracompacto, fácil de usar e de alto desempenho. Combinado com a tecnologia DialPath, é um poderoso instrumento para a análise de líquidos.

Procedimento experimental e resultados

Os líquidos propilenoglicol, glicerol, triacetina e dipropilenoglicol são usados como aditivos em alimentos, medicamentos e cosméticos. Esses aditivos foram analisados usando a tecnologia DialPath para verificar sua identidade e pureza geral. Para obter espectros no infravermelho médio de alta qualidade, o comprimento de caminho óptico curto de 30 μm foi selecionado para garantir que a absorbância da amostra estava dentro do intervalo de medição do instrumento. Os espectros (Figura 4), que são compostos de 64 interferogramas adicionados em conjunto a uma resolução de 4 cm^{-1} , levaram aproximadamente 30 segundos para serem coletados. Então, os espectros foram comparados com espectros de referência contidos em uma biblioteca integrada, produzindo uma qualidade de correspondência superior a 0,99 para todos (em uma escala de 0 a 1,000, onde 1,000 é uma correspondência perfeita). A qualidade da correspondência confirma a identidade e pureza brutas dos quatro líquidos.

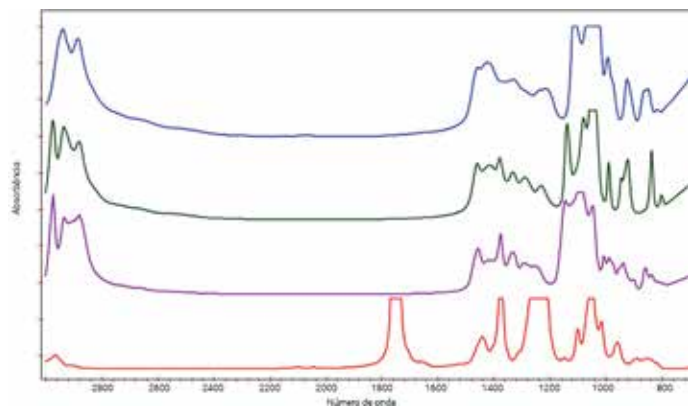


Figura 4. Espectro de compostos de produto registrados usando o caminho óptico de 30 μm do DialPath. Azul = glicerol, vermelho = triacetina, verde = propilenoglicol e roxo = dipropilenoglicol.

Nestes produtos, estão presentes compostos como impurezas de baixo nível que devem ser medidas, uma vez que existe um valor limite específico que não pode ser excedido para uso humano. Amostras puras das duas principais impurezas, do etilenoglicol e do dietilenoglicol foram medidas usando o conjunto de janela com comprimento de caminho óptico de 30 μm . Os espectros de cada impureza são semelhantes entre si (Figura 5) e também entre os compostos do produto. Com o objetivo de determinar o nível dessas impurezas, foi feita uma série de amostras de calibração que variavam na quantidade de ambas as impurezas em cada um dos compostos individuais. A absorvância no infravermelho das bandas de impureza aumentará de forma proporcional à concentração, como afirma a Lei de Beer. Calibrações separadas foram desenvolvidas usando um algoritmo de mínimos quadrados parciais (PLS) para cada uma das impurezas nos compostos. A quimiometria usando PLS permite uma modelagem precisa da absorvância molar para as bandas de absorvância de interesse do etilenoglicol e dietilenoglicol em cada um dos aditivos.

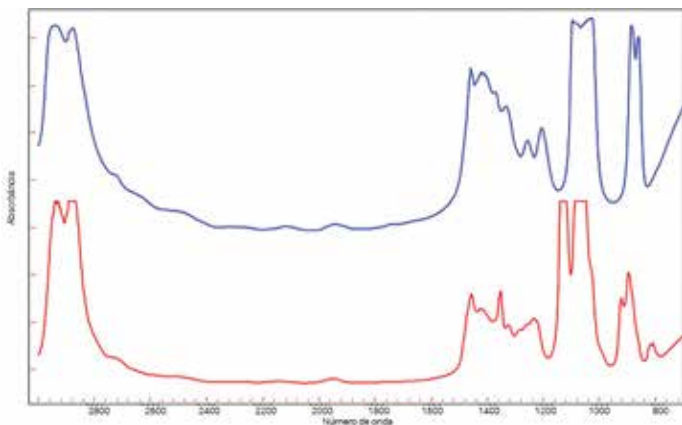


Figura 5. Espectros das impurezas de etilenoglicol (azul) e dietilenoglicol (vermelho) registrados usando o caminho óptico de 30 μm . Os espectros são semelhantes entre si e entre os espectros dos compostos do produto.

Como os espectros das impurezas e dos aditivos são muito similares, regiões de comprimento de onda específicas foram usadas para a medição. Por exemplo, no caso do glicerol, as regiões espectrais de 875 a 905 cm^{-1} e de 1130 a 1200 cm^{-1} mostraram-se eficazes para medir as bandas de impurezas. No entanto, o comprimento de caminho óptico de 100 μm foi considerado muito longo, mascarando as bandas de interesse (Figura 6), e o caminho óptico de 30 μm não forneceu o nível de sensibilidade necessário para medir as impurezas. Por este motivo, o caminho óptico de 75 μm foi selecionado para realizar a análise.

Esse caminho óptico fornece transparência suficiente na região de interesse e também oferece um caminho óptico adequado para a medição das impurezas. As calibrações baseadas no PLS para as impurezas no glicerol (Figura 7) apresentaram R^2 de 0,9895 para etilenoglicol e 0,9745 para dietilenoglicol. Com base nessas calibrações, limites de quantificação (LOQ) de aproximadamente 0,075 vol% e limites de detecção (LOD) de 0,04 vol% foram obtidos para ambas as impurezas no glicerol. Como o limite de quantificação se apresentou bem abaixo do limite da FDA de 0,1 vol%, o usuário tem a garantia de que o glicerol está limpo, e o LOD muito mais baixo oferece ao usuário a capacidade de otimizar o processo de produção, minimizando os contaminantes nesses compostos. O software Agilent MicroLab executa todos os cálculos de forma automática, diretamente após a aquisição de dados, e apresenta os resultados finais em um formato fácil de entender. O químico responsável pelo desenvolvimento de métodos pode definir limiares para a codificação por cores dos resultados e definir se existem ações recomendadas com base no resultado (Figura 8).

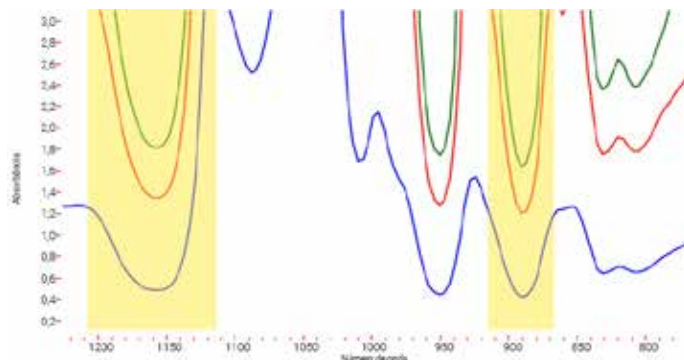


Figura 6. Para o glicerol, o caminho óptico de 100 μm (verde) é muito opaco e o caminho óptico de 30 μm (azul) não fornece um limite de detecção adequado para as impurezas. O caminho óptico de 75 μm (vermelho) fornece a sensibilidade necessária para detectar os níveis de impureza. As áreas destacadas em amarelo mostram as regiões espectrais eficazes para a medição das bandas de impurezas.

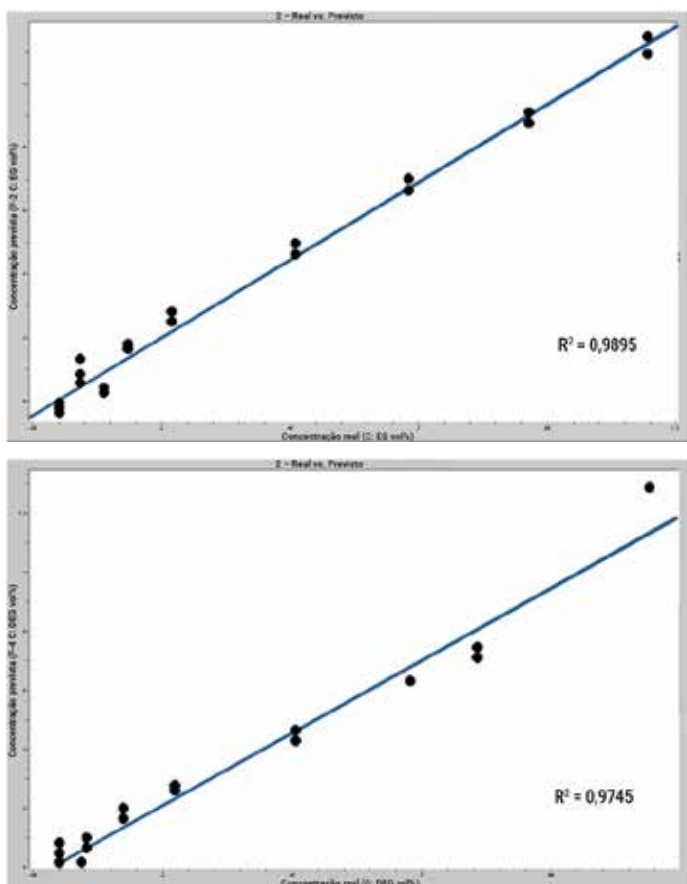


Figura 7. Gráficos de calibração do etilenoglicol (parte superior) e dietilenoglicol em glicerol (parte inferior). Os gráficos de calibração de impurezas no glicerol mostram ótimos valores de R^2 e limites de detecção de 0,04 vol% para cada um.

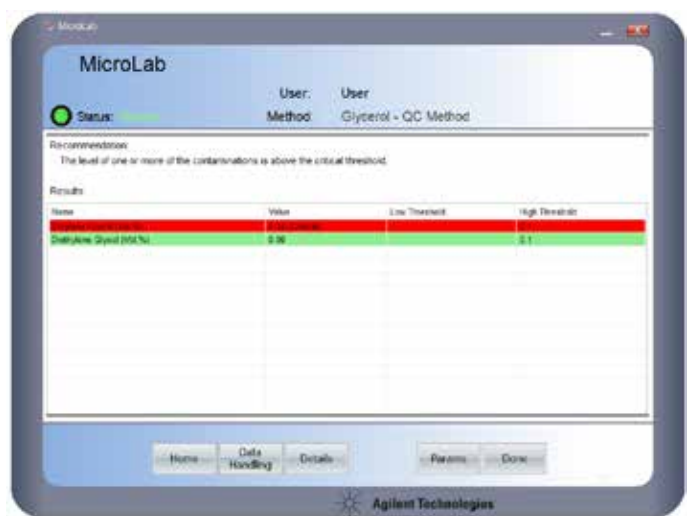


Figura 8. O software Agilent MicroLab exibe os resultados da análise para o nível de impureza de etilenoglicol no glicerol. Resultados acionáveis com código de cores são relatados diretamente após a aquisição de dados, de acordo com os limiares configurados no método. A linha de cor vermelha mostra que o nível de impureza está fora das especificações.

A medição de impurezas em glicerol é um excelente exemplo da importância da possibilidade de selecionar o caminho óptico correto, de modo a atingir a sensibilidade ideal em uma medição crítica. Devido à viscosidade do glicerol, o analista pode escolher um método de ATR para a realização da medição, uma vez que as células de transmissão de líquidos tradicionais são difíceis de preencher com líquidos viscosos. O método ATR resultaria em um espectro do glicerol puro de excelente qualidade, mas, devido ao caminho óptico limitado, o método não forneceria os níveis de quantificação das impurezas que o caminho óptico de 75 μm pode oferecer. Ainda assim, a tecnologia DialPath é tão fácil de usar quanto uma célula de ATR, tanto para introdução quanto para limpeza de amostras.

Procedimentos semelhantes foram realizados para a detecção de impurezas de etilenoglicol e dietilenoglicol nos aditivos de triacetina, propilenoglicol e dipropilenoglicol. Como exemplo, para a detecção dessas impurezas na triacetina, observou-se que o caminho óptico de 100 μm forneceu os melhores resultados. Isso ocorre porque a triacetina tem regiões relativamente transparentes em seu espectro entre 812 e 939 cm^{-1} e 1100 e 1200 cm^{-1} (como mostrado na Figura 4), que são adequadas para a detecção das bandas de impureza. A triacetina é menos opticamente opaca nesta região, comparada à região do glicerol mencionada anteriormente, permitindo o uso do caminho óptico mais longo. A calibração das impurezas em triacetina via PLS resultou em valores de R^2 para etilenoglicol e dietilenoglicol de 0,9997 e 0,9998, respectivamente, e limites de detecção de 0,04 vol% para etilenoglicol e 0,02 vol% para dietilenoglicol. A medição de amostras de triacetina usando essas calibrações indica que os níveis de impurezas estão dentro do intervalo de especificação correto; no entanto, o dietilenoglicol é detectado em níveis baixos (0,04% ou 400 ppm), o que pode exigir mais atenção.

Conclusão

A principal razão pela qual a análise de ATR de líquidos puros e/ou de analitos de concentrações mais altas se tornou popular é a simplicidade geral. No entanto, a ATR oferece opções limitadas de comprimento de caminho óptico, além de não ser eficaz na medição de analitos de concentrações mais baixas. Isso é demonstrado de forma clara nos exemplos apresentados neste estudo, que tiveram como objetivo quantificar impurezas de baixo nível, com espectros semelhantes aos dos produtos de interesse, a fim de garantir que os aditivos recebidos estavam dentro das especificações de fabricação.

Neste exemplo, as medições por transmissão foram necessárias para alcançar os limites de quantificação exigidos, mas fazê-lo usando células de transmissão de líquidos tradicionais é complicado e potencialmente menos preciso, principalmente ao trabalhar com líquidos viscosos, como o glicerol.

O FTIR Cary 630 com o módulo DialPath permite que o usuário selecione com rapidez e precisão o caminho óptico mais longo correto, necessário para a detecção de analitos de níveis mais baixos, e oferece a capacidade de escolher um caminho óptico mais curto, para uso na identificação bruta de líquidos. Ao mesmo tempo, a tecnologia DialPath permite que essas medições sejam realizadas com a mesma facilidade e rapidez oferecidas pela ATR para caminhos ópticos mais curtos. Na verdade, a tecnologia DialPath elimina a necessidade do uso da ATR na medição de muitos líquidos puros para verificação de identidade, já que apresenta rapidez e facilidade de uso equivalentes.

www.agilent.com/chem/cary630

DE44340.9346296296

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
Impresso nos EUA, 28 de maio de 2021
5990-8538PTBR