

使用 FTIR 改善液体样品的测定

配备 DialPath 模块的 Cary 630 FTIR 光谱仪提供优于 ATR 测量的优势



作者

Frank Higgins 和 Alan Rein
安捷伦科技有限公司，美国

前言

在材料、化妆品、化学品、药品及其他生产行业中，确保原材料及成品的质量至关重要，为达到这一目的，人们广泛采用了 FTIR 光谱法。当供试材料为液体时，分析工作者目前主要采取两种分析方法：透射光谱法或衰减全反射 (ATR) 光谱法。

在 1980 年以前，只有透射法广泛用于液体的中红外光谱分析。透射样品池分为两类：密封池或可变光程池。密封样品池在出厂时即已设置了固定光程，并可通过与应用相适应的窗口材料构造。用注射器和 Luer 锁接头将液体进样至密封样品池。这类样品池适用于不太粘稠的液体，当要测量的样品粘稠度较高时，注入和清洗都会出现问题。

可变光程样品池采用的是可拆卸的窗片，操作者可以根据其特定应用的需要通过预先切好的隔片（通常由 PTFE 制成）调节光程。此类样品池比固定光程样品池更为灵活，但却有渗漏和影响性能的散射问题。

1980 年以后，开始大量出现 ATR 型液体样品池。由于这类装置使用非常方便，其普适性不断增加，目前 ATR（包括固体和液体）已经成为应用极广泛的中红外光谱加样技术。对于 ATR，光程测量由衰减波的穿透深度（为波长依赖性的）乘以反射次数决定。因此，用典型的 ATR 元件材料（钻石或 ZnSe）得到的最大光程一般不超过约 12 到 15 μm 。ATR 对较短光程测量相当有效（纯液体，或含较高浓度分析物的中红外不透明溶液），而对于较长光程的中红外测量，采用上述固定或可变光程池的透射光谱法仍是标准方法。

DialPath 技术 — 变革您通过 FTIR 分析液体的方式

Agilent DialPath 技术是一种测量液体的创新方法。DialPath 将经典透射池的可变光程能力与 ATR 方法的简便易用性融为一体。该技术（图 1）包括一个可以旋转的光学头，可从三种经工厂校准的固定光程（30 到 1000 μm ）中选择一种。分析时，将一小滴液体样品滴在 DialPath 模块的两个水平窗片之间，如图 1 和图 2 所示（中）。液体夹在两个窗片之间，两个窗片之间的距离决定了高重现性的光程。浓度较低的样品选择较长光程的窗片组之一，浓度较高的样品则使用较短的光程组合。通过擦拭即可清洁两个窗片，并准备分析下一个样品。

Agilent Tumbler 模块与 DialPath 模块采用相同技术，但只有一种可用光程，而不是三种。两种模块均永久对准，并可轻松连接到 Cary 630 FTIR 仪器的前端（图 3）。

该分析仪与过去的透射池技术相比具有许多优势：

- 可以根据需要立刻选择三种不同的光程
- 改变光程不需要拆卸
- 无需隔片，可避免液体池渗漏和散射问题
- 不需要用自动进样器引入样品
- 不同粘度的液体都能等效处理
- 能够准确测量挥发性溶质和溶剂
- 样品净化非常迅速
- 样品分析极其快捷
- 不需要备件或消耗品（样品池窗片、隔片、清洁溶剂等等）

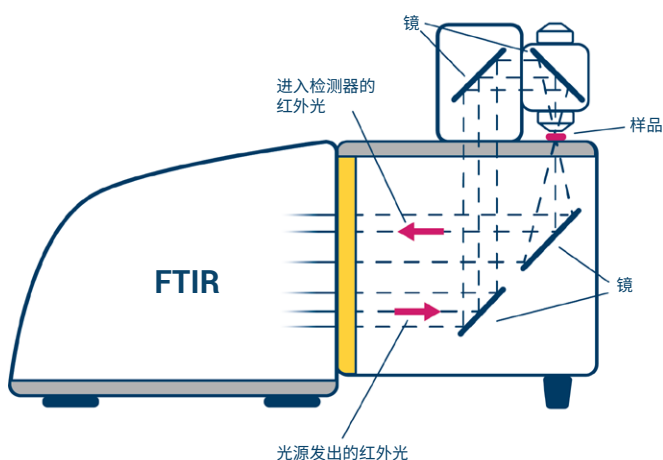


图 1. 通过 DialPath 模块和 Cary 630 FTIR 光谱仪的光路示意图

- 1 确保晶体
洁净
- 2 将样品滴加
到窗片上
- 3 将 DialPath
旋转到您需
要的光程进
行分析



图 2. 液体样品分析。使用 DialPath 模块进行分析的三个步骤



图 3. 配置安捷伦专有 DialPath 采样模块的 Agilent Cary 630 FTIR 分光光度计。Cary 630 是一款超级紧凑、使用方便的高性能 FTIR 光谱仪。配置 DialPath 技术后，将成为液体样品分析的强大仪器

实验与结果

液态丙二醇、甘油、三乙酸甘油酯和二丙二醇多是食品、药品和化妆品中的添加剂。我们采用 DialPath 技术对这些添加剂进行了鉴别和整体纯度分析。为了得到高质量的中红外光谱，我们选择了 30 μm 短光程，确保样品的吸光度在仪器的测量范围内。光谱（图 4）的采集约耗时 30 秒，包括 4 cm^{-1} 分辨率下的 64 次叠加扫描。然后我们将这些谱图与机载数据库中的参考谱图进行了比较，每个比对获得了高于 0.99 的匹配质量（范围从 0 到 1.000，1.000 为完美的匹配）。高匹配质量证实了四种液体添加剂的粗鉴定和纯度。

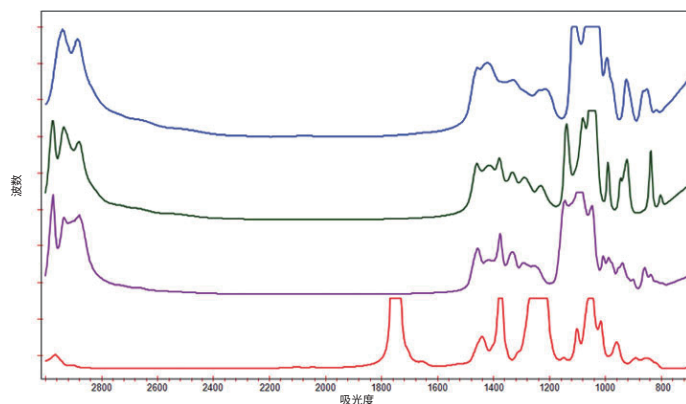


图 4. 用 DialPath 30 μm 光程记录的产品化合物谱图。蓝色 = 甘油，红色 = 三乙酸甘油酯，绿色 = 丙二醇，紫色 = 二丙二醇

这些产品化合物中存在少量必须进行测定的杂质，因为用于人体时有一个不得超过的特定阈值。我们用 30 μm 光程窗片组对两种主要杂质即乙二醇和二甘醇的纯品进行了测定。每种杂质的光谱与另一种相似（图 5），也与其纯化合物相似。为了测定这两种杂质的水平，我们配制了一系列校准样品，其含量反应了两种杂质在各化合物中的量。遵循比尔定律，杂质谱带的红外吸收值随浓度增加而增大。用偏最小二乘法 (PLS) 对化合物中的每种杂质建立了单独的校准曲线。PLS 化学计量学可以为每种添加剂中所关注的乙二醇和二甘醇吸收谱带的摩尔吸收值建立精确的计算模型。

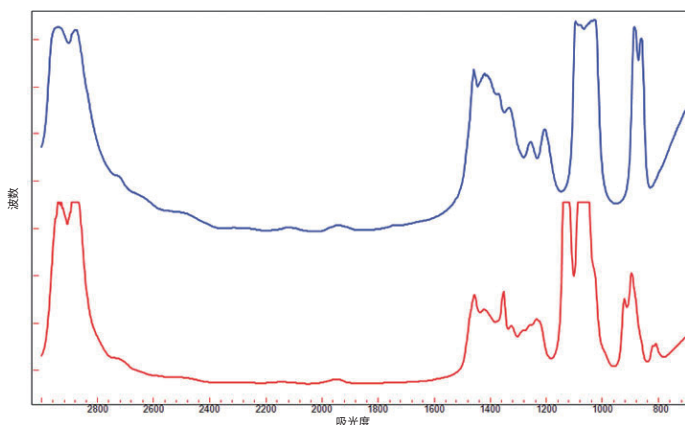


图 5. 用 30 μm 光程记录的乙二醇（蓝色）和二甘醇（红色）杂质的谱图。谱图彼此相似，与产品化合物的谱图也相似

由于杂质和添加剂的光谱图极为相似，因此我们采用特定的波长区域进行测量。例如，我们发现 875 到 905 cm^{-1} 和 1130 到 1200 cm^{-1} 的光谱区域可以对甘油的杂质谱带进行有效测定。但是，100 μm 光程太长，掩盖了所关注的谱带（图 6），而 30 μm 光程又不能提供杂质测量所需的灵敏度。为此，我们选择了 75 μm 光程进行分析。

该光程为所关注的区域提供了足够的透光率，也提供了测量杂质所需的足够光程。对甘油中的杂质基于 PLS 的校准（图 7）显示，乙二醇的 R^2 为 0.9895，二甘醇为 0.9745。根据这些校准，甘油中两种杂质的定量限 (LOQ) 约为 0.075 v%，检测限 (LOD) 为 0.04 v%。由于该定量限远低于 FDA 规定的限值 (0.1 v%)，因此用户可以确信他们的甘油产品干净无污染，而低得多的 LOD 也使得用户能够优化生产工艺从而尽可能减少这些化合物中的污染物。Agilent MicroLab 软件在数据采集后直接自动执行所有计算，并以一种易于理解的格式呈现最终结果。方法开发化学家可以为结果的颜色编码设置阈值，并定义是否根据结果推荐操作（图 8）。

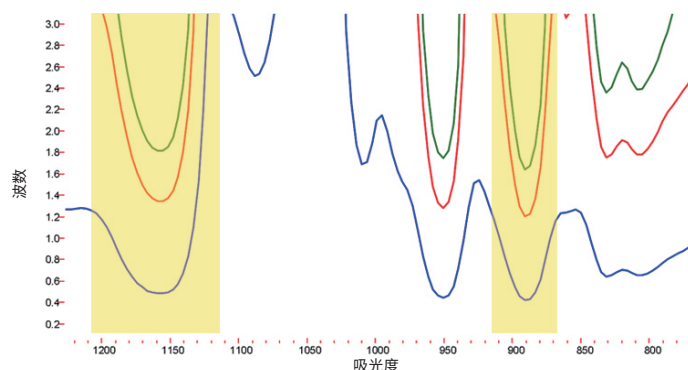


图 6. 对于甘油来说，100 μm 光程（绿色）透光性太差，而 30 μm 光程（蓝色）则不能为杂质提供足够的检测限。75 μm （红色）光程提供了检测杂质水平所需的灵敏度。黄色部分表示可以对杂质谱带进行有效测定的光谱区域

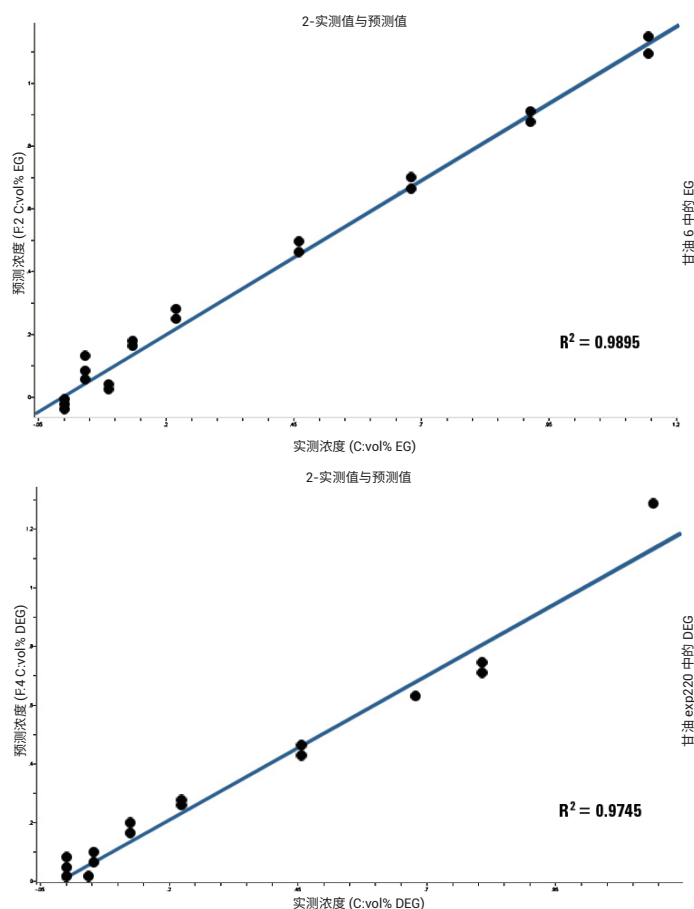


图 7. 甘油中乙二醇（上图）和二甘醇（下图）的校准曲线。甘油中两种杂质的校准曲线表明 R^2 值非常好，各杂质的检测限均为 0.04 v%

甘油中杂质的测量是说明选择正确的光程对获得关键测量出色灵敏度的重要性的一个很好示例。由于甘油的粘度较高，分析人员应选择 ATR 方法进行测量，因为传统的透射液体样品池很难被粘性液体填充。ATR 方法虽然能为纯甘油给出非常高质量的谱图，但由于其光程所限，并不能提供 75 μm 光程所能实现的杂质定量水平。而 DialPath 技术与 ATR 池一样使用方便，包括样品引入和样品净化。

用同样的方法还检测了三乙酸甘油酯、丙二醇和二丙二醇添加剂中的乙二醇和二甘醇杂质。以三乙酸甘油酯中这些杂质的检测为例，我们发现 100 μm 光程能提供出色的结果。这是因为 812 与 939 cm^{-1} 以及 1100 与 1200 cm^{-1} 之间（如图 4 所示）是三乙酸甘油酯光谱中透光率相对强的区域，适合进行杂质谱带的检测。三乙酸甘油酯与前一例中的甘油相比，在这一区域透光性更差，因此要使用长光程。通过 PLS 对三乙酸甘油酯中的杂质进行校准，得到乙二醇和二甘醇的 R^2 值分别为 0.9997 和 0.9998，而乙二醇和二甘醇的检测限分别为 0.04 v% 和 0.02 v%。通过这些校准来测定三乙酸甘油酯所得的结果表明，杂质水平均在限定范围之内，但也检出了低含量的二甘醇（0.04% 或 400 ppm），可能值得关注。

结论

总之，即便是纯液体和/或较高浓度分析物越来越普遍地采用 ATR 进行分析的主要原因。但 ATR 只有有限的光程选择，不适用于较低浓度分析物的测量。本研究中所举的实例对此进行了很好的说明，我们的目标是对谱图与所需产品的谱图相似的低含量杂质进行定量分析，以确保添加剂原料符合生产技术规范。

在这个例子中，要达到所需的定量限，需要进行透光率测量，但使用传统液体透射池很难实现，而且也不够准确，尤其是对甘油这样的粘性液体更是如此。

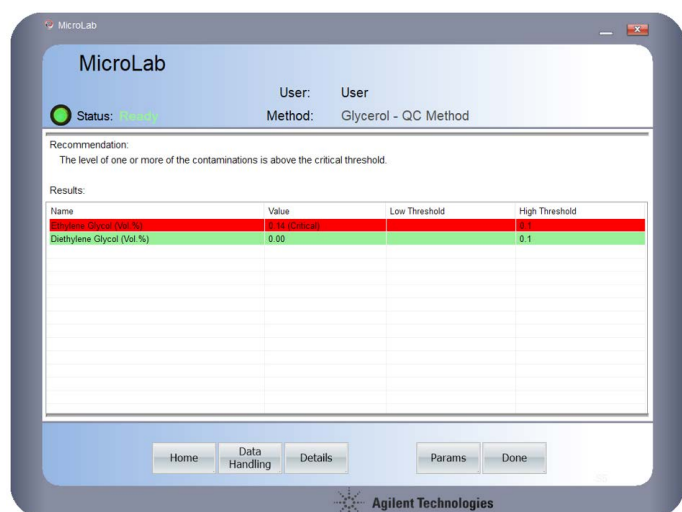


图 8. Agilent MicroLab 软件给出甘油中乙二醇水平的分析结果。按照方法的阈值设置，在数据采集后直接报告彩色标记的有指导意义的结果红色条带表明杂质水平超标

配备 DialPath 模块的 Cary 630 FTIR 可以让用户快速而准确地选择检测低浓度分析物时所需的适宜长光程，还具有为液体的粗鉴定选择较短光程的能力。同时，DialPath 技术还可以像短光程 ATR 一样进行便捷而快速的测量。实际上，由于 DialPath 技术像 ATR 一样快速、简便，所以无需使用 ATR 来测量许多纯液体以对鉴定结果进行验证。

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com/chem/cary630

DE44340.9346296296

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。