

材料可靠性鉴别：采用移动 FTIR 光谱仪进行聚合物材料的资格认证、组成验证和伪造品检测

应用简报

材料

作者

John Seelenbinder

Alan Rein

安捷伦科技

美国康涅狄格州丹伯里



前言

先进材料开发的进展产生了各种类型的聚合物、塑料、复合材料以及弹性体产品、组分及物体。虽然这一系列的材料都具有相似的结构，但由于配方的改变使得这些混合物具有不同的用途和磨损性能。因此，这些先进材料及商用物品的开发和制造推动了对分析方法和技术的需求，以便对这些材料的组成进行快速检验和确认。此外，随着组分来源日益全球化，保证其可靠性并检测伪造品、贴错标签或不符合指标的聚合物材料和组分是至关重要的。



Agilent Technologies

因此，必须进行材料可靠性鉴别 (PMI)，而针对这些先进材料的一种特别有用的分析技术就是傅立叶变换红外光谱 (FTIR)。最新的安捷伦手持式和便携式 FTIR 分析仪，为聚合物、塑料、弹性体及复合材料的分析增添了新的手段。

如今这种分析仪可用于材料或物体的化学鉴别。这种分析方式使 FTIR 成为了真正的无损检测方法，对那些过大或昂贵的物体以及切割时会影响其性能的物体都能够进行测量，且性能同样出众。

安捷伦紧凑、便携的 FTIR 分析仪配备了新的软件及采样接口，使分析变得更加容易并且能获得最佳的分析结果。

可以采用几种不同类型的数据分析技术实现 PMI，但其复杂性和可靠性会有所差别。本应用简报包含三种不同类型的分析方法：

- A. 检测聚合物材料的整体化学结构以验证其身份
- B. 测定特定聚合物材料或聚合物组分的化学组成以确保其满足所要求的使用指标
- C. 测量聚合物中所含特定化合物的浓度，以保证其符合物理性能或用户安全性指标

每个实例都需采用不同的分析方法。在本应用简报中，我们将介绍安捷伦便携式和手持式 FTIR 系统如何对这些不同的应用对象进行无损检测和分析。

Agilent 4300 手持式 FTIR 用于聚合物材料可靠性鉴别的优势

4300 手持式 FTIR 是安捷伦在材料的中红外光谱分析领域进行大量研发工作的结晶，非常适合于聚合物的无损分析。

- **重量轻。**可减轻身体疲劳，以延长测量工作时间。4300 手持式 FTIR 重 2.2 kg (4.8 磅)，是现有最轻的手持式 FTIR
- **重量均匀分布。**进行更准确精密的测量。系统的重心位于把手，使用舒适
- **扫描快。**在较短时间里就可以扫描大的表面区域。4300 手持式 FTIR 配置了可选的 MCT 检测器，检测更快速
- **无损性。**不需要取样送到实验室进行分析。手持式光谱仪可以在物体或其表面直接进行测量
- **即刻获得结果。**专注于测量最重要的位置。现场分析使您能够实时做出决定
- **通用性。**能够分析各种材料和表面类型。有多种无需校准的可更换采样接口可供选择
- **直观。**易于使用的软件可以指导经验较少的人员更快获得有用的结果。建立在先进的数学模型基础之上的预编程方法和报告功能都在后台自动运行

仪器

用于 PMI 的 FTIR 光谱仪是安捷伦技术公司的 4300 手持式 FTIR 与 4500 系列便携式 FTIR 系统。每类光谱仪在材料分析方面都具有独特的优势。

4300 手持式 FTIR (图 1) 由电池供电, 重量为 2.2 kg (4.8 磅), 是一款经人体工程学优化的手持式系统。系统的光机系统和电子元件能够满足苛刻的实验室外应用要求。该系统配置了可更换的永久准直样品接口, 能够快速分析各种材料。这些接口包括: 用于反射表面的镜面反射接口; 用于散射和吸收材料的漫反射接口; 用于金属表面薄层的掠角反射接口; 用于散状材料分析的金刚石内反射接口; 以及用于含碳颗粒聚合物材料的锗内反射接口。4300 手持式 FTIR 系统由内置计算机控制, 采用安捷伦技术公司开发的用于移动分析仪的直观、方法导向的 MicroLab 软件。



图 1. Agilent 4300 手持式 FTIR

4300 手持式 FTIR 系统的便携性与多功能性使其成为各种聚合物材料的有效分析工具。这是一台真正的无损材料分析仪, 其测量前无需进行样品前处理, 且无论聚合物材料或物体的大小或形状如何, 都能在样品所在位置进行测量。

采用电池供能的 4500 系列 FTIR 系统 (图 2) 重 6.8 kg (15 磅), 为全便携式设计, 可在任何地方使用。该设备非常适合用于 O 形圈、垫圈及其它密封垫等小型聚合物体的分析。这里的配置采用了三次反射的钻石晶体 ATR 采样接口。这种接口可轻松测量聚合物样品, 且能够获得更高的灵敏度。它还适合于采用预校正方法进行定量测量, 以及通过与机载参考物质数据库进行光谱匹配来鉴定/确认材料。



图 2. 4500 系列 FTIR

讨论

保证聚合物材料或由聚合物制造的产品标识正确、满足指标且能够达到预期的性能十分重要。最后一点对于安全性和生产效率是极其重要的。由于存在各种各样的配方，以及在聚合物体及材料的制造和分销领域不断增加的全球资源，使得确定材料的适用性变得复杂。作为一种灵敏而特别的分子分析方法，FTIR 光谱特别适合于聚合物、塑料、弹性体、复合材料及涂层的可靠性鉴别。包括材料成分的检验、伪造品的检测、确保整体品质、保证满足配方指标特性，以及测试聚合物材料中是否存在某种特定待测物质。根据对测试结果的不同要求，有三种不同的方法可用于 PMI（材料可靠性鉴别）。

A. PMI — 通过光谱库检索确认材料身份

为了验证材料的成分，需要进行库检索。这种谱库由各种聚合物的参考光谱组成。样品经分析后所得结果与数据库中的参考光谱进行匹配。然后采用专利算法计算样品与谱库中的每一张光谱的相关性。最后显示出被测材料的光谱与参考谱库中最佳匹配的光谱，以及匹配度。只要待测材料是这些不同结构和组成的材料之一，这种方法就非常完善且有效。谱库检索法能够检测样品与相似的参考谱图之间存在的 5%-10% 范围的差异。

在下面的材料回收例子中，使用 4300 手持式 FTIR 系统鉴别了电子设备的废弃聚合物材料。

所采用的钻石晶体 ATR 接口具有新颖的球形钻石晶体传感器，它与材料之间的接触角度可变，能够提供高质量、可重现的光谱。与传统的平面钻石晶体 ATR 相比，这种新型接口能够提供更优越的分析结果。分析仪采用 MicroLab 软件与聚合物谱库，能对聚合物进行快速分析和鉴定。这里给出了未知聚合物样品的谱图及鉴定结果，以及与之匹配最好的谱库光谱和匹配度（图 4a 和 4b）。

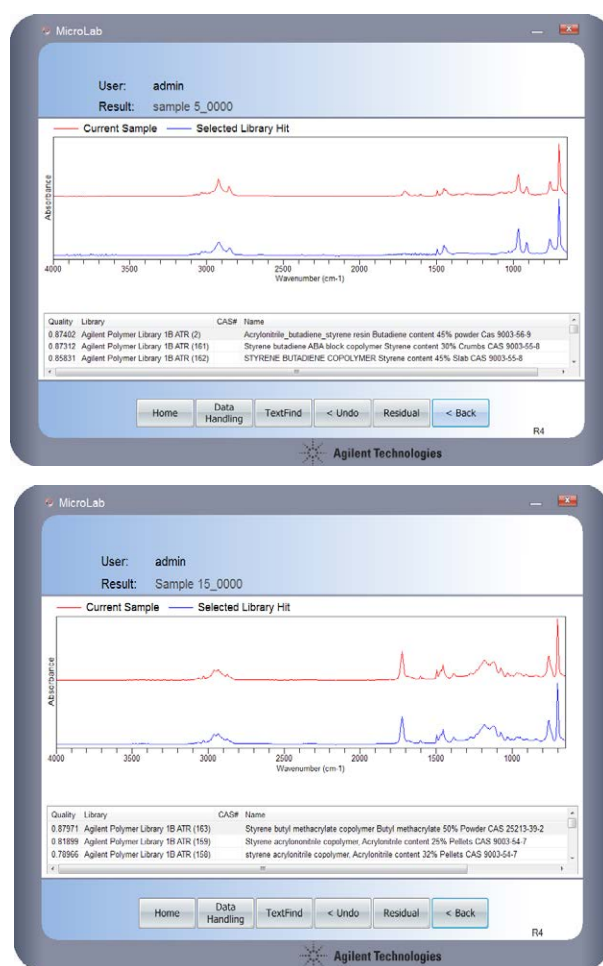


图 4a（顶部），4b（底部）。在对未知样品进行分析之后，Agilent MicroLab 软件对机载光谱数据库进行检索以获得最佳匹配。然后将未知样品的光谱及特征与其最佳谱库匹配光谱及匹配度一起显示

另一个例子是化工、制药及石油工业生产设备中使用的密封垫、垫圈和 O 形圈，它们都需要有正确的组成。通常会向这些材料中填充碳颗粒以增强其强度，而这些颗粒能够散射红外辐射。因此，我们在 4300 手持式 FTIR 系统中采用锗晶体 ATR 采样接口。由于锗的反射系数较高，内反射的红外辐射穿透样品的深度不及钻石晶体 ATR，因此散射较小，背景效应也较小，光谱质量较好。机载的炭黑填充聚合物材料 ATR 谱库能够快速验证密封垫的身份与成分，还能提供有关匹配程度的信息（图 5）。

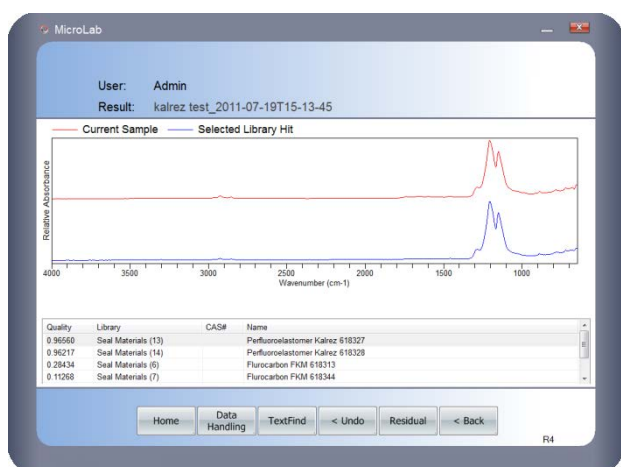


图 5. 采用球型锗晶体 ATR 采样接口分析炭黑填充密封材料。图中显示了经检索机载聚合物密封垫数据库后所得未知密封垫的鉴定结果

B. PMI — 采用判别分析确认材料样品与所需规格的符合程度前面讨论的谱库检索法为许多常规鉴定需求提供了一个简便的方法。然而在某些情况下，还需要更为全面的分析以区分相似的材料。对于密封垫和垫圈，聚合物配方和添加剂的变化可能会使其性能具有显著的差异。而且，在其进行关键应用之前，必须检测出伪造品和不合格的样品。因此，需要更为详细的分析来区分、鉴别和验证密封材料。这些材料可能具有相似的光谱但因配方上（有意或无意造成）的微小差异而有着不同的性能。在分析一系列材料样品以确定某一独立的样本是否满足预设指标时，Agilent FTIR 系统采用基于判别分析的方法。

在这种情况下，多张储存的谱图代表一类材料的指标谱图。然后采用偏最小二乘法或主成分分析来确定一个样品与这一类材料中所有样品之间的共性。统计分析的结果就能够确定这一特定样品的明确指标是否满足这一类材料的通用指标。采用这种方式就可以确定这些材料是否可以使用。这种测量方式能够区分一种材料样品与参考类的所需性能指标之间低至 1%-5% 的差异。简而言之，这是一种快速测定样品好坏或真伪的强大手段。Agilent MicroLab 软件能够显示出材料的身份，而条件报告则能够给出合格/不合格测定结果。

以用于石油工业的密封垫为例，我们通过建立判别模型来确定两种不同类型的密封垫。第一个校正模型用于预测 VMQ 01（硅橡胶）型 O 形圈，而第二个则用于预测 FKM 1 型 O 形圈。两个模型都是采用偏最小二乘判别分析 (PLS-DA) 技术建立的。两种方法采集了一套校正集。校正集中包括 18 种不同的弹性体，每类弹性体的样品数不少于 10 个，共计获取了 275 个光谱。校正集所包括的 O 形圈类型见表 1。

对于每个校正模型，每张谱图会被赋予一个值，其中目标组中的样本赋值为“0”，而非目标组的样本则被赋予较大的值。

表 1. O 形圈分类

O 形圈类型	说明
FEPM 1 型	FEPM A90h
FEPM 2 型	PP TFE PMVE
FFKM 1 型	G 80A
FKM 1 型	GFLT5 四元共聚物
FKM 2 型	ETPS 四元共聚物
FKM 3 型	GFS 四元共聚物
FKM 4 型	四元共聚物 B 型
FKM 6 型	GLTS 四元共聚物
FKM 7 型	FKM 四元共聚物，超低温
FKM 8 型	共聚物 A 型
FKM 9 型	共聚物 A 型 V95x
FVMQ 1 型	氟化 PDMS
NBR 1 型	丁腈橡胶，低 CAN
NBR 2 型	丁腈橡胶，中 CAN
HNBR 1 型	氢化丁二烯橡胶
HNBR 3 型	HNBR，低 CAN
VMQ 1 型	聚二甲基硅氧烷
CR 1 型	氯丁二烯
EPDM 3 型	PP TFE

第一个例子给出了 VMQ 型 O 形圈的分类。VMQ 型 O 形圈采用的硅橡胶基质聚合物的化学组成与其它类型的 O 形圈差异较大。因此，由配置锗晶体 ATR 采样接口的 4300 手持式 FTIR ATR 所采集的光谱也就相应地与其它数据集有较大不同。由于目标组与其它 O 形圈之间的差别较大，只用两个组别就可以建立起校正模型。将目标 VMQ 型 O 形圈赋值为“0”，而校正集中的其它样品（非目标 O 形圈）为“10”。经交叉验证后的分类结果见图 6。

模型采用了均值中心化、面积归一化，以及 9 点 Savitsky-Golay 一阶导数变换预处理方法以及 6 个因子。如图所示，整个数据集明显地分为两组。可以在 PLS 值上设置一个阈值以清楚地将 VMQ 型 O 形圈与其它 O 形圈区分开来。

在第二个例子中，目标组为 FKM 1 型弹性体。校正集包含 8 个不同种类的 FKM 材料。这些材料都具有非常相似的配方，但每个类别却有着独特的性质。因此，区分不同类型的 FKM 就非常重要。为了使不同的 FKM 组别获得良好的分离，需要对校正集样品分别赋予不同的值。FKM 1 型目标组赋值为 1。七个其它 FKM 组的样品光谱赋值为 10。而另外一些化学组成差别较大的样品，如丁腈橡胶、氢化丁二烯橡胶、EPDM 以及氯丁橡胶则赋值为 15。

最后，那些差异很大的样品，如二甲基硅氧烷 (PDMS) 及氟代 PDMS 则赋值为 20。这一系列的值使模型能够精确地将 FKM 1 型与由其它种类弹性体合成的 FKM 类别区分开来。

经交叉验证的分类结果见图 7。与前面的方法类似，数据采用了均值中心化、面积归一化及 9 点 Savisky-Golay 一阶导数预处理方法。在本方法中采用了 7 个因子。

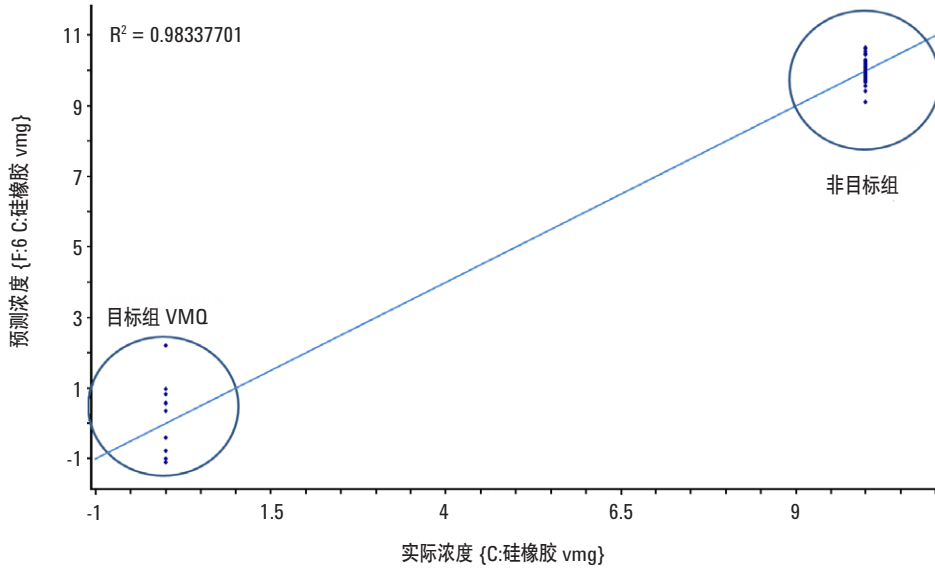


图 6. VMQ 弹性体分类

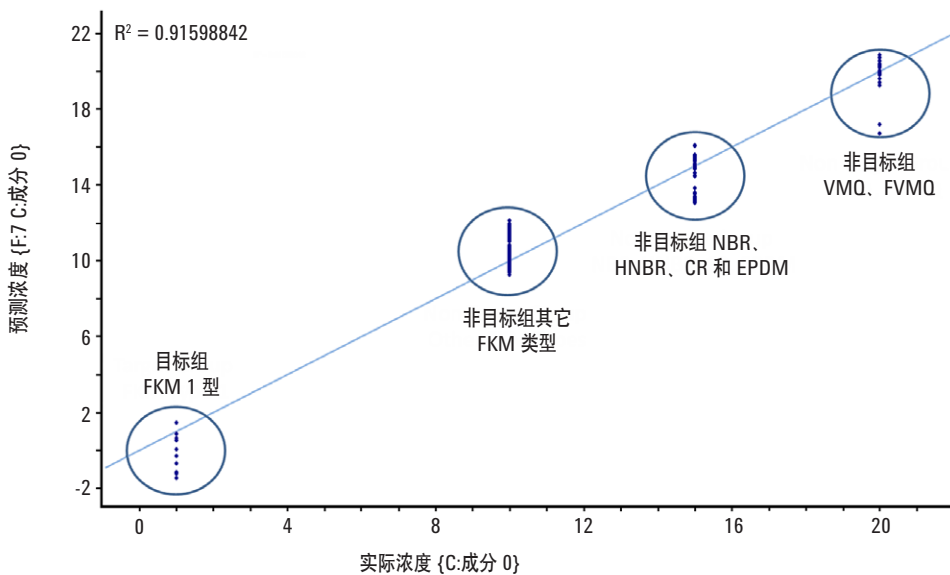


图 7. FKM 1 型弹性体分类

上面给出的校正模型已经被编入 Microlab PC 的方法里。Microlab 中的方法采用了“阈值”与“条件报告”相结合的架构。基于交叉验证的结果，预测值小于或等于 3 表明样品属于目标组 FKM 1 型。在 Microlab 的方法中，将阈值设为 3，则那些属于目标组的样品显示为绿色，而非目标组的样品则显示为红色。此外，条件报告可用来显示信息，对目标组样品显示为“Confirmed FKM Type 1”，而非目标组样品则显示“NOT FKM TYPE 1”。图 8 和图 9 分别显示了目标组和非目标组的结果例子。

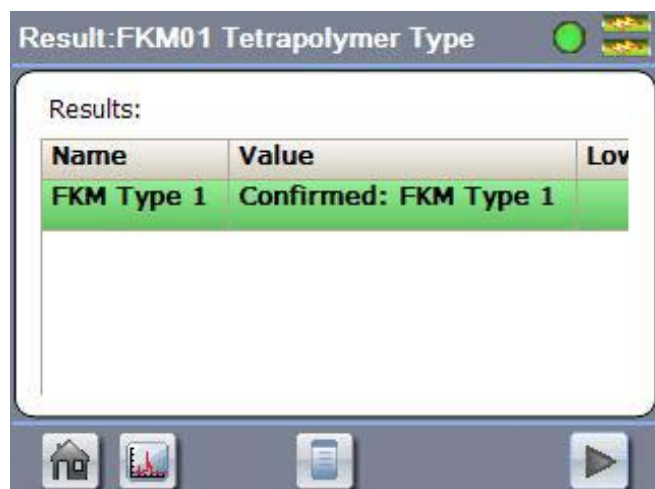


图 8. 屏幕所示为基于图 7 所示校正曲线所得 FKM 1 型弹性体确认结果

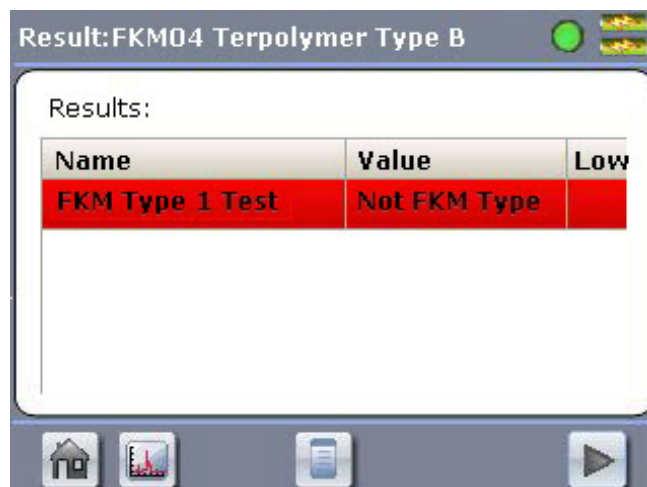


图 9. 屏幕所示为采用图 7 所示针对 FKM 1 型弹性体的校正曲线测试 FKM 4 型样品的阴性结果

C. PMI — 通过定量分析测定材料中特定分析物的浓度

在许多情况下，材料样品中特定分析物成分的精确量对于性能和可接受性是非常关键的。为了保证性能，有些产品的性能指标对材料中某一特定化合物的最小浓度有要求。而在另外一些产品中出于健康和安全的原因规定了最大允许含量。对这些特定分析物的精确定量分析保证了材料能够满足性能指标。在这些情况下，可采用单变量或多变量分析方法来测量特定目标分析物。这种分析物的有无决定了材料样品验收时是否合格。这种方法具有极高的可信度，能够检测出低至 0.1% 的差别。

下面的例子采用 Agilent 4500 FTIR 分析仪定量分析并确定了儿童玩具中邻苯二甲酸酯增塑剂的含量。邻苯二甲酸酯是一种已知的内分泌干扰物，在玩具中的最大允许浓度为 0.1%。

采用配置了反射钻石晶体 ATR 采样接口的 Agilent 4500 FTIR 测量了包含邻苯二甲酸酯替代品 DINCH (1, 2-环己烷二羧酸二异壬酯) 以及不同浓度的邻苯二甲酸酯增塑剂的乙烯树脂样品 (图 10)。以 744 cm^{-1} 处邻苯二甲酸酯谱带的峰面

积与 $1500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ 之间总的吸收面积之比对邻苯二甲酸酯的浓度作图, 建立校正曲线, 就可以测定邻苯二甲酸酯的总浓度 (图 11)。采用这种方法所得邻苯二甲酸酯化合物的定量检测限大约为 0.1%。

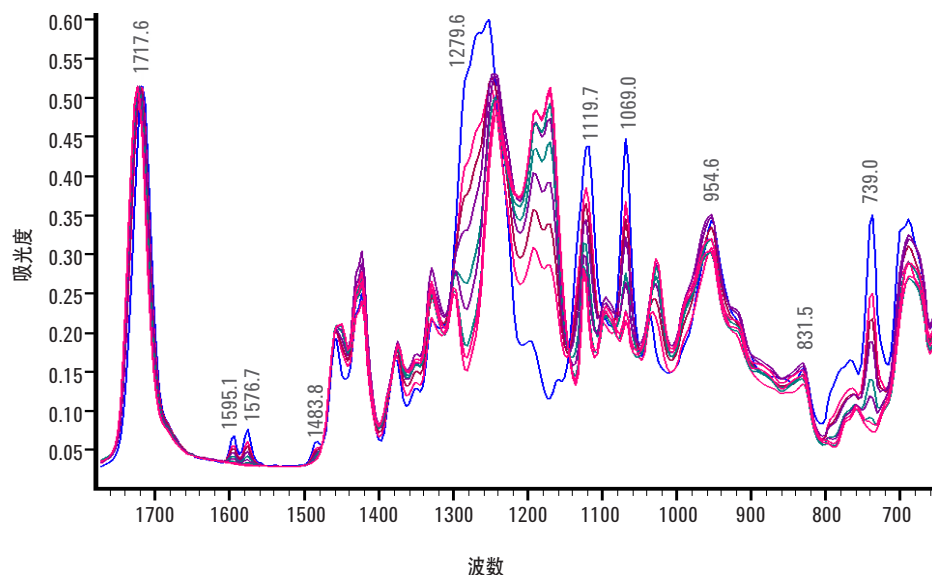


图 10. 用于建立高邻苯二甲酸酯含量校正曲线的 DINCH 替代增塑剂中整个邻苯二甲酸酯浓度范围 (0%-30%) 的重叠 FTIR 谱图

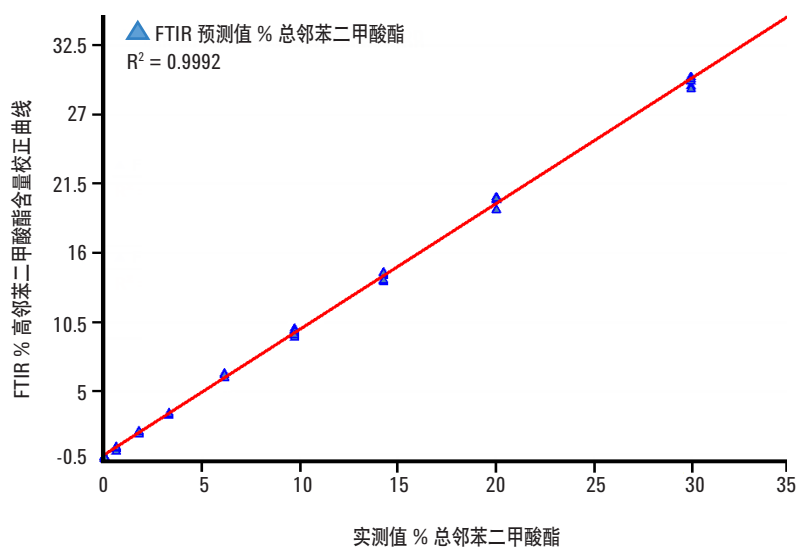


图 11. 采用 DINCH 替代增塑剂增塑的 PVC 样品的高邻苯二甲酸酯 PLS 模型的实测值对预测值作图, 0%-30% 总邻苯二甲酸酯

还可以将玩具所用材料的样品直接与钻石晶体传感器接触来进行测量。分析仪配备了 Agilent MicroLab 软件，只需一个命令就可以执行预校正方法。如果邻苯二甲酸酯的含量超过了预先设定的可接受浓度，就会以彩色的方式表示警告（图 12）。

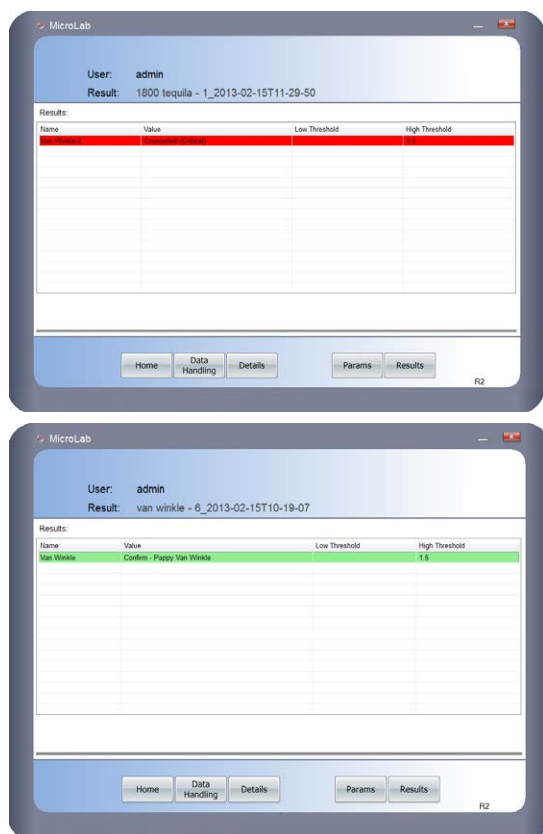


图 12. 用三次反射型钻石晶体 ATR 采样接口检测含邻苯二甲酸酯的玩具样品（上）。预校正方法根据样品所含邻苯二甲酸酯的量显示出是否能够通过检测分析

结论

对聚合物材料的鉴定、性能指标验证、真伪鉴别以及伪造品检测的巨大需求对全球的制造行业都具有重要意义。制造的安全性、生产效率以及对人类健康的考虑是这一需求的驱动力。

我们通过三种不同的分析方法分别解决了一种特定聚合物的应用需求，展示了 Agilent 4300 手持式 FTIR 以及 4500 系列 FTIR 光谱仪在帮助进行材料可靠性鉴别方面的能力。无论是采用光谱检索、判别分析还是定量分析方法验证材料的身份和性能指标，安捷伦光谱仪都能够满足您的需求。

此外，这些分析仪专门用于现场使用，可随时随地进行测量，并不需要取样送到实验室分析。因此，这些系统是真正的无损分析仪，无论物体的大小、形状和构造，都可以进行原位测量。

www.agilent.com

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明及指标如有变更，恕不另行通知。

安捷伦科技（中国）有限公司，2014
2014 年 3 月 3 日，中国印刷
出版号：5991-4122CHCN