

Lo spettrometro FTIR Agilent Cary 630 per applicazioni di identificazione di materiali

Utilizzare il software Agilent MicroLab per sistemi FTIR per eseguire flussi di lavoro semplici, rapidi e affidabili per l'analisi di differenti tipi di campioni



Autori

Wesam Alwan e
Fabian Zieschang
Agilent Technologies, Inc.

Introduzione

L'identificazione dei materiali è un'analisi fondamentale per l'assicurazione della qualità o il controllo della sicurezza e viene ampiamente eseguita in molte applicazioni e molti settori. Confermare l'identità di materie prime ricevute aiuta a prevenire che materiali contaminati, contraffatti e non correttamente etichettati possano avanzare nel processo produttivo. L'analisi garantisce che il prodotto finale soddisfi i requisiti di qualità e purezza previsti dall'uso di destinazione. È ugualmente importante confermare l'identità del prodotto finale per evitare errori nel confezionamento e nell'etichettatura dei prodotti. L'identificazione dei materiali è pertanto un requisito che viene evidenziato negli standard del settore, come la maggior parte delle farmacopee a livello globale.

La spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) è ampiamente impiegata per gli studi di identificazione dei materiali e viene specificata a tale scopo nella maggior parte delle farmacopee. Si tratta di una tecnica estremamente efficace che gli utilizzatori possono padroneggiare in modo semplice e rapido e che permette di determinare l'identità dei composti.

Determinare l'identità di un composto incognito mediante una tecnica analitica idonea può essere di aiuto in indagini su contaminazione o problemi di produzione. L'analisi può anche essere utilizzata per identificare sostanze pericolose o illegali, come tossine, esplosivi o stupefacenti, per poter informare soccorritori e forze dell'ordine.

Per via dell'utilità di tali dati, i flussi di lavoro di identificazione dei materiali vengono eseguiti di routine su vari campioni da parte di utilizzatori non esperti. È importante pertanto che l'analisi sia semplice, rapida e affidabile e che i risultati siano facili da comprendere, senza rischio di interpretazioni errate.

Lo spettrometro FTIR Agilent Cary 630 è uno strumento da banco versatile, compatto e ad alte prestazioni (Figura 1). Il suo design modulare consente ai laboratori di configurare il sistema analitico per una varietà di tipi di campioni e di applicazioni FTIR. La gamma di moduli di campionamento intercambiabili per il sistema FTIR Cary 630 include trasmissione, DialPath, Tumbler, riflettanza totale attenuata (ATR, attenuated total reflectance) con cristallo di diamante, ATR in germanio, ATR in seleniuro di zinco, ATR multiriflessione in seleniuro di zinco, riflettanza speculare e riflettanza diffusa.

Lo spettrometro FTIR Cary 630 viene controllato mediante il software Agilent MicroLab, che utilizza un'interfaccia illustrata per guidare gli utilizzatori attraverso le fasi dell'analisi, dall'introduzione del campione alla generazione di report (Figura 2). Il software rileva automaticamente quale accessorio di campionamento è installato, applica le impostazioni necessarie e carica immagini informative specifiche per l'accessorio di campionamento impiegato. I risultati sono contrassegnati da codici cromatici per aiutare gli utilizzatori a interpretare i dati e intraprendere azioni opportune.



Figura 1. Il sistema FTIR Agilent Cary 630 con modulo di campionamento ATR in diamante viene usato per stabilire l'identità di differenti polveri.

Questa nota tecnica offre una panoramica dei differenti approcci per l'identificazione dei materiali mediante FTIR. Esempi di applicazioni mostrano come è possibile utilizzare il sistema FTIR Cary 630 con il software MicroLab per eseguire flussi di lavoro di identificazione dei materiali in modo semplice, rapido e affidabile su differenti tipi di campioni.



Figura 2. Con l'intuitivo flusso di lavoro del software Agilent MicroLab, trovare le risposte con lo spettrometro FTIR Agilent Cary 630 è semplice. Il software, caratterizzato da un controllo basato su immagini, riduce inoltre le esigenze di formazione e riduce al minimo il rischio di errori dovuti all'utilizzatore.

Modi per identificare una sostanza incognita o confermare l'identità di un campione

Ricerca nelle librerie

Ogni sostanza ha uno spettro IR univoco (a eccezione di alcuni composti come gli isomeri ottici e gli omologhi alcani a catena lunga) che può essere considerato come una sorta di "impronta digitale" della sostanza. Il confronto dello spettro IR di un campione incognito con una libreria di spettri di composti noti consente di identificare il campione incognito (quando il campione incognito appartiene alla libreria spettrale), come si vede nella Figura 3. L'identificazione di una sostanza incognita tramite una corrispondenza di tipo "impronta digitale" con lo spettro di un composto appartenente a una libreria spettrale prende il nome di identificazione positiva.

Una libreria spettrale può contenere decine, centinaia o a volte persino migliaia di spettri. Il confronto manuale con tutti questi spettri per trovare la migliore corrispondenza spesso non è fattibile. Sono stati pertanto sviluppati algoritmi di ricerca che identificano automaticamente la corrispondenza migliore. La conferma dell'identità di un materiale non richiede necessariamente una grande libreria con un grande numero di spettri. Librerie più piccole che contengono solo spettri di materiali possibili sono spesso sufficienti per l'applicazione prevista. Indipendentemente dalla dimensione della libreria, algoritmi per effettuare ricerche al suo interno rendono più semplice confermare che l'identità del materiale coincide con la corrispondenza trovata.

Un indice di qualità della corrispondenza (HQI, hit quality index) viene automaticamente calcolato per ogni elemento della libreria. Il valore di HQI indica quanto è buona la corrispondenza tra lo spettro misurato e lo spettro della libreria. Il valore di HQI viene spesso usato come criterio di superamento/non superamento in flussi di lavoro di identificazione e di conferma dei materiali.

Ricerca nelle librerie con il software Agilent MicroLab

Il software MicroLab, che è fornito con lo spettrometro FTIR Cary 630 e i sistemi FTIR Agilent da campo e portatili, utilizza un approccio basato su metodi. Una volta che il metodo è stato configurato, come descritto nella seguente sezione, il software trasforma il sistema FTIR in una soluzione pronta all'uso che permette di prendere decisioni in modo rapido.

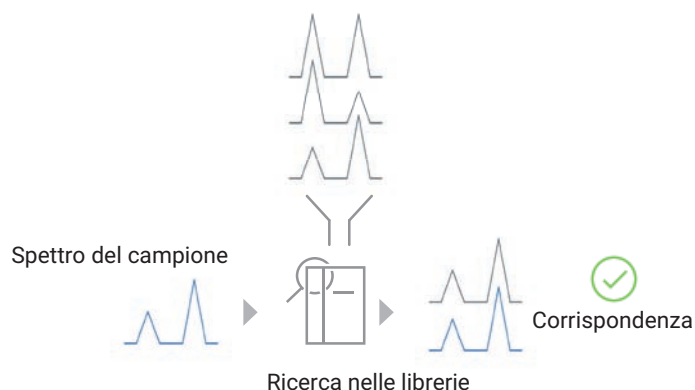


Figura 3. Il confronto tra lo spettro FTIR di un campione incognito e gli spettri di composti noti consente l'identificazione del campione incognito. Questo flusso di lavoro è denominato "Ricerca nelle librerie" e può essere eseguito automaticamente mediante il software Agilent MicroLab.

Figura 4. Nel software Agilent MicroLab, il metodo di ricerca nella libreria e i parametri di ricerca possono essere disegnati su misura per la specifica applicazione di identificazione. Anche le impostazioni di visualizzazione dei risultati sono personalizzabili, in modo che i risultati siano facili da interpretare e documentare in un report.

Configurazione del metodo

Durante la configurazione del metodo, il metodo di ricerca nella libreria può essere disegnato su misura per la particolare applicazione di identificazione.

- È possibile effettuare la ricerca in più librerie simultaneamente, ad es. una libreria con standard di riferimento per identificare il campione e un'altra libreria con campioni che non rientrano nelle specifiche per identificare problemi ricorrenti.
- È disponibile un'ampia scelta di algoritmi di ricerca (euclideo, del valore assoluto, del valore assoluto derivativo, dei minimi quadrati, dei minimi quadrati derivativo, di correlazione, di correlazione derivativo, di somiglianza, di somiglianza derivativo e di correlazione estesa).
- Intervalli spettrali possono essere esclusi dall'analisi.
- La configurazione di un valore minimo di HQI e di un numero massimo di corrispondenze assicura che vengano presentate solo le corrispondenze significative della libreria.

- La codifica cromatica dei risultati in base al valore di HQI può essere usata per definire livelli di confidenza, aiutando gli utilizzatori a interpretare i risultati e riducendo le sviste, che potrebbero portare a errori.
- Possono essere presentate informazioni aggiuntive specifiche del particolare composto (ad es. informazioni sui rischi).

Eseguire un'analisi

MicroLab utilizza immagini per guidare l'utilizzatore attraverso ogni fase dell'analisi, inclusi il campionamento (ad es. come usare la pressa per ATR per i campioni solidi) e le procedure di pulizia (Figura 5). Facendo clic sul pulsante **Start** (Avvio) sulla schermata principale del software si avvia l'analisi.

Dopo l'acquisizione dei dati, il software esegue automaticamente una ricerca nella libreria e fornisce all'utilizzatore un elenco delle migliori corrispondenze trovate nella libreria visualizzando i risultati in un formato di semplice comprensione, come mostrato nella Figura 6.



Figura 5. L'interfaccia con istruzioni basate su immagini del software Agilent MicroLab rende più semplice eseguire un'analisi con il sistema FTIR Agilent Cary 630, riducendo le esigenze di formazione. Il software riproduce quello che l'operatore vede quando usa lo strumento. Dopo l'acquisizione dei dati, i risultati vengono visualizzati direttamente in un formato di semplice comprensione, come mostrato nelle Figure 6 e 10. Dopo che l'utilizzatore ha verificato i risultati, il software avvia l'analisi successiva, garantendo un flusso di lavoro di analisi continuo.



Figura 6. Nel software Agilent MicroLab, le schermate dei risultati dei metodi di ricerca nelle librerie sono facili da comprendere, consentendo a utilizzatori non esperti di esaminare e interpretare i risultati. A sinistra: i dati delle corrispondenze con la libreria vengono visualizzati solo come elenco oppure come elenco e spettri. A destra: è anche disponibile la visualizzazione facoltativa di metadati chimici che includono informazioni sui rischi e informazioni di pronto soccorso.

Librerie e loro gestione

La qualità della ricerca in una libreria dipende fortemente dalla qualità della libreria scelta. Agilent fornisce un'ampia scelta di librerie pronte all'uso per specifiche applicazioni che possono essere usate con il software MicroLab.

In alternativa, librerie spettrali possono facilmente essere create, sottoposte a manutenzione e gestite nel software MicroLab (Figura 7). È possibile creare una nuova libreria in pochi secondi. Si possono aggiungere spettri alla libreria sia al momento della creazione che in qualsiasi altro momento, direttamente dalla schermata dei risultati.

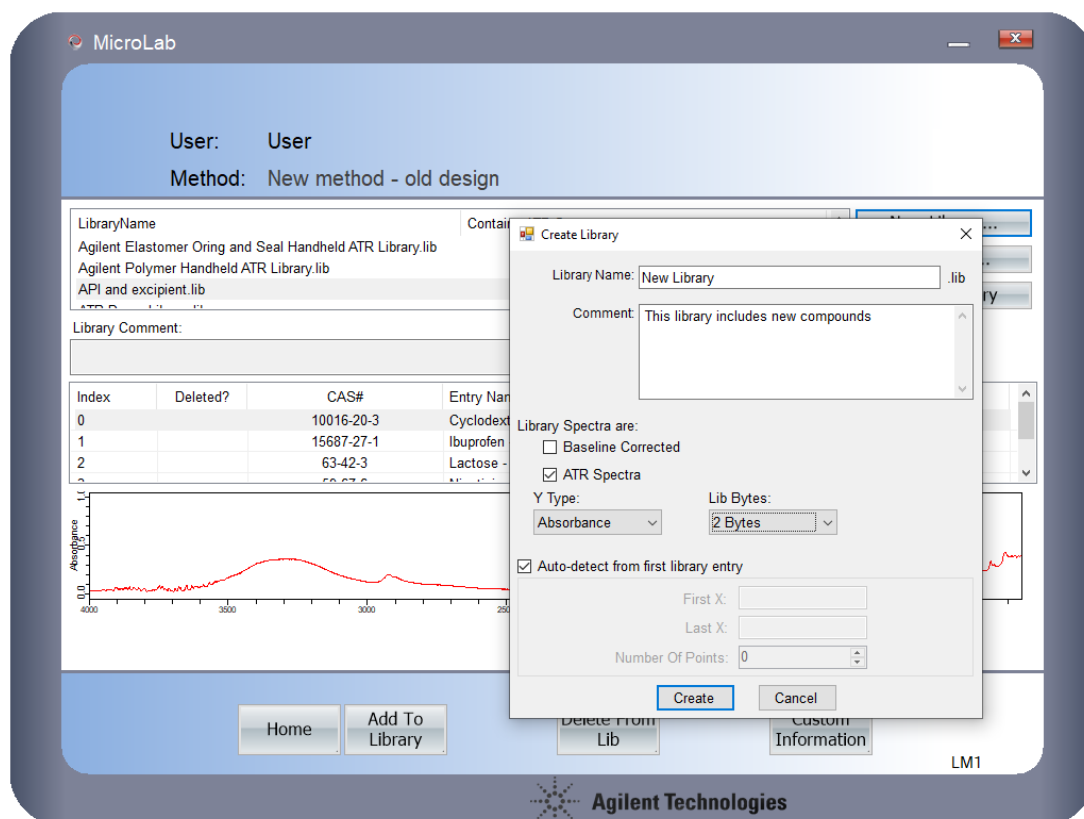


Figura 7. La gestione delle librerie nel software Agilent MicroLab è semplice e rapida. Si possono creare nuove librerie in pochi secondi e il contenuto della libreria può essere aggiornato come richiesto.

Esempi di applicazione

Esempio di applicazione 1: conferma dell'identità di materiali in prodotti farmaceutici

Gli spettri IR dei materiali di riferimento di tre principi farmaceutici attivi (API, pharmaceutical ingredient) (acido salicilico, ibuprofene e acido nicotinico) e di un eccipiente (α -ciclodestrina), sono stati acquisiti mediante un sistema FTIR Cary 630 con modulo di campionamento ATR in diamante. Una libreria spettrale è stata creata nel software MicroLab e vi sono stati aggiunti gli spettri di riferimento acquisiti. Questa libreria spettrale è stata utilizzata in un metodo di ricerca nelle librerie usando i parametri forniti nella Figura 8.

Il metodo di conferma dell'identità dei materiali è stato quindi utilizzato per analizzare differenti lotti di acido salicilico, acido nicotinico, ibuprofene e α -ciclodestrina. Il software MicroLab ha confermato correttamente l'identità di tutti i materiali testati. I valori di HQI ottenuti sono rispettivamente 0,99238 (acido salicilico), 0,99775 (acido nicotinico), 0,98641 (ibuprofene) e 0,98675 (α -ciclodestrina), dove 1 è il valore teorico massimo quando si utilizza l'algoritmo di ricerca per somiglianza (Figura 9).

Figura 8. Parametri di ricerca nelle librerie usati per confermare l'identità di API in prodotti farmaceutici. Le impostazioni di Quality Critical Threshold (Soglia critica per la qualità) e Quality Marginal Threshold (Soglia marginale per la qualità) definiscono la codifica cromatica della visualizzazione dei risultati.



Figura 9. Il software Agilent MicroLab applica codici cromatici ai risultati della ricerca nelle librerie. La codifica cromatica semplifica l'interpretazione dei risultati e riduce le sviste, che potrebbero portare a errori. L'immagine della schermata mostra i risultati per α -ciclodestrina in verde, a indicare che è stata trovata una buona corrispondenza con lo spettro presente nella libreria.

Esempio di applicazione 2: identificazione di campioni di polimeri

Il sistema FTIR Cary 630 con modulo di campionamento in diamante è stato impiegato per analizzare cinque differenti materiali plastici: polipropilene, policarbonato, polietilene clorurato, poli(etilene tereftalato) e poli(vinilcloruro).

Nel software MicroLab è stata selezionata la libreria spettrale FTIR di Agilent *ATR Polymers and Polymer Additives* (Polimeri e additivi polimerici per ATR, codice G8045AA, opzione 106). La libreria spettrale contiene 7.974 spettri di polimeri, plastiche, additivi polimerici, plastificanti e materiali di imballaggio.

Utilizzando l'algoritmo di somiglianza per la ricerca nella libreria spettrale, tutti e cinque i campioni di polimeri sono stati correttamente identificati, come indicato dai valori di HQI risultanti. I valori di HQI ottenuti sono 0,98315 (polipropilene), 0,97298 (policarbonato), 0,97212 (polietilene clorurato), 0,96238 (poli(etilene tereftalato)) e 0,98360 (poli(vinilcloruro)), dove 1 è il valore teorico massimo quando si utilizza l'algoritmo di ricerca per somiglianza (Figura 10).

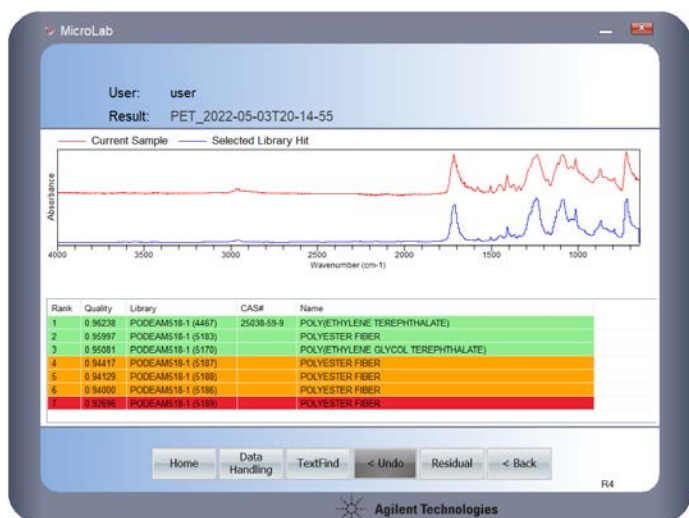


Figura 10. I risultati di corrispondenza contrassegnati con codici cromatici ottenuti mediante il sistema FTIR Agilent Cary 630 con modulo di campionamento in diamante vengono visualizzati in modo rapido e chiaro. Un metodo qualitativo di routine di identificazione dei materiali è in grado di identificare automaticamente il tipo di polimero con un elevato livello di confidenza.

Confronto manuale di spettri

L'identità di un materiale noto può anche essere confermata mediante confronto manuale dello spettro IR. Lo spettro del campione viene confrontato visivamente con lo spettro di un materiale di riferimento oppure i picchi osservati vengono etichettati e confrontati con i valori presenti in letteratura.

Tipicamente la maggior parte delle informazioni spettrali viene trovata nella regione di "impronta digitale" (approssimativamente tra 400 e 1.500 cm^{-1}) di uno spettro IR. Il software MicroLab consente di ingrandire la scala del numero d'onda di questa regione di impronta digitale comprimendo al contempo la regione ad alta energia dello spettro (Figura 11). L'ingrandimento dello spettro consente di indagare in modo più semplice ed approfondito la regione di "impronta digitale" dello spettro, che è più significativa.

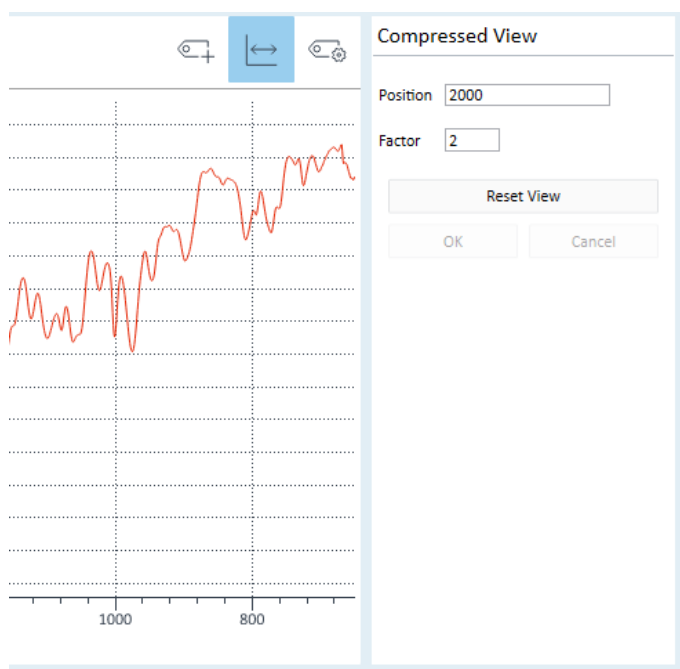


Figura 11. Lo spettro IR di una sostanza può fornire informazioni preziose sulla composizione di un materiale, come la presenza di gruppi funzionali. Spesso le bande più rilevanti si trovano nella regione di "impronta digitale" (approssimativamente tra 400 e 1.500 cm^{-1}) dello spettro IR. Nel software Agilent MicroLab, è possibile applicare un fattore di scala del numero d'onda, consentendo un'analisi più dettagliata dell'intervallo spettrale di interesse.

Esempio di applicazione 3: conferma dell'identità dei materiali di un API mediante confronto manuale degli spettri

Lo spettro IR di un pellet di bromuro di potassio (KBr) contenente rifampin (un API antibiotico) è stato acquisito mediante il sistema FTIR Cary 630 con modulo di campionamento in trasmissione. Nell'intervallo tra 4.000 e 2.000 cm^{-1} sono state osservate poche informazioni spettrali, mentre la maggior parte delle bande è stata riscontrata nella regione tra 2.000 e 600 cm^{-1} . Nella schermata di rappresentazione grafica dei risultati del software MicroLab, la più significativa regione di "impronta digitale" è stata ingrandita (di un fattore due), mentre lo spettro corrispondente a numeri d'onda più alti è stato compresso (Figura 12).

L'ingrandimento dello spettro ha consentito di confrontare in modo semplice lo spettro del campione con uno spettro di riferimento appartenente all'atlante di spettri infrarossi dei farmaci pubblicato dalla Commissione di farmacopea cinese. Le bande significative sono state etichettate e il software ha generato automaticamente un report in formato PDF che include lo spettro e una tabella di tutti i picchi etichettati (Figura 13).

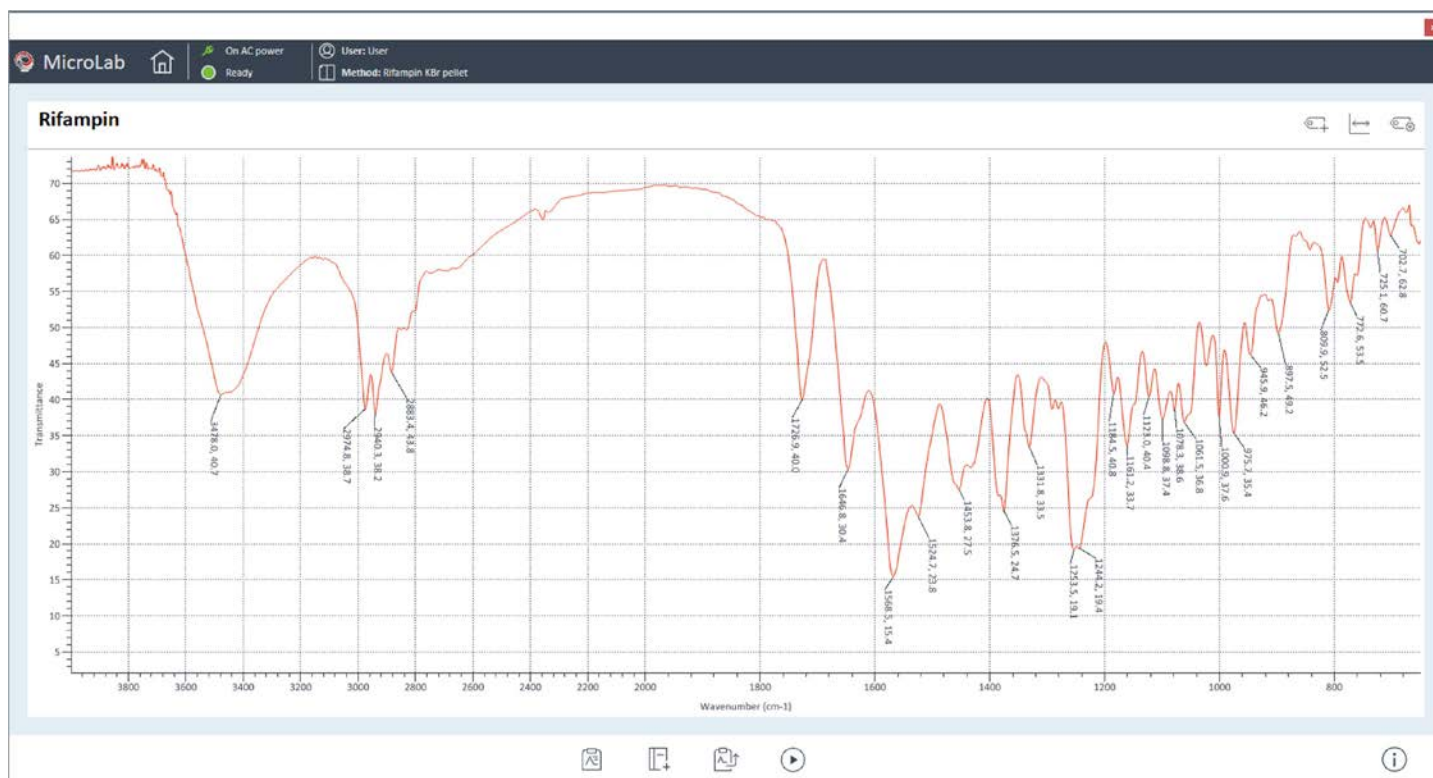


Figura 12. Spettro IR di rifampin. Per facilitare l'esame dello spettro, la regione di "impronta digitale" è stata ingrandita di un fattore due rispetto alla regione con numero d'onda più alto e le bande significative sono state etichettate.

