

## Простое исследование жидких проб с помощью ИК-Фурье-спектрометра

Преимущества ИК-Фурье-спектрометра Cary 630 с модулем DialPath в сравнении с модулем НПВО.



### Авторы

Фрэнк Хиггинс (Frank Higgins)  
и Алан Рейн (Alan Rein)

Agilent Technologies, Inc., США

### Введение

Обеспечение качества входящего сырья и готовых продуктов в перерабатывающей, косметической, химической, фармацевтической и других отраслях промышленности чрезвычайно важно, и для этой цели широко применяется инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием. На сегодняшний день для исследования жидкостей доступны два варианта — трансмиссионная спектроскопия и спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

До 1980 г. для анализа жидкостей в среднем ИК-диапазоне широко применялась только трансмиссионная спектроскопия. Кюветы для записи спектров пропускания делятся на два типа — неразборные и разборные, с изменяемой длиной оптического пути. Длина оптического пути неразборных кювет задается на заводе, а их окошки изготавливаются из подходящего для их назначения материала. Неразборные кюветы заполняют жидкими пробами с помощью шприцев через фитинги Люэра. Эти кюветы достаточно хороши для маловязких жидкостей, но при работе с более вязкими жидкостями их заполнение и чистка очень затруднительны.

Разборные кюветы с изменяемой длиной оптического пути снабжаются съемными окошками, которые позволяют оператору устанавливать нужную для методики длину оптического пути с помощью готовых прокладок, обычно из ПТФЭ. Эти кюветы более универсальны, чем неразборные, но часто подтекают, а записанные с их помощью спектры содержат интерференционные полосы, что влияет на результаты.

После 1980 г. начали распространяться жидкостные модули НПВО. Так как работа с этими устройствами намного проще, их популярность быстро возросла до такой степени, что на сегодняшний день НПВО (и для твердых веществ, и для жидкостей) — это самый широко распространенный метод записи спектров в среднем ИК-диапазоне. В НПВО длина оптического пути определяется глубиной проникновения затухающей волны, которая зависит от длины волны, умноженной на число отражений. Таким образом, максимальная длина оптического пути, достижимая для типичных материалов окошка модуля НПВО (алмаз или селенид цинка), обычно не превышает 12–15 мкм. НПВО довольно эффективен при измерении с малой длиной оптического пути (неразбавленные жидкости и сильно поглощающие в среднем ИК-диапазоне растворы с высокой концентрацией определяемого вещества), однако для измерений в среднем ИК-диапазоне с большой длиной оптического пути стандартом до сих пор является трансмиссионная спектроскопия с использованием описанных выше разборных или неразборных кювет.

### DialPath — новый метод анализа жидкостей с помощью ИК-Фурье-спектроскопии

Технология Agilent DialPath — это инновационный метод исследования жидкостей. DialPath совмещает в себе возможность изменять длину оптического пути классической трансмиссионной кюветы с легкостью работы и простотой метода НПВО. Устройство (рис. 1) содержит оптическую головку, которая поворачивается, позволяя выбрать одну из трех установленных на заводе длин оптического пути от 30 до 1000 мкм. Для анализа пробы небольшая капля жидкости помещается между двумя горизонтальными окошками модуля DialPath, как показано на рис. 1 и 2 (в центре). Жидкость зажимается между двумя окошками, расстояние между которыми задает высоковоспроизводимую длину оптического пути. Для разбавленных проб выбирается один из наборов окошек с большей длиной оптического пути, для более концентрированных образцов — с меньшей. Для подготовки к измерению следующей пробы окошки достаточно протереть начисто.

У модуля Agilent TumbllR, который использует ту же самую технологию, что и модуль DialPath, доступна только одна длина оптического пути, а не три. Оба модуля не требуют юстировки и легко подключаются к основному модулю ИК-Фурье-спектрометра Cary 630 (рис. 3).

Такой анализатор предлагает множество преимуществ по сравнению со старым методом с использованием трансмиссионных кювет.

- Он позволяет мгновенно выбрать одну из трех разных длин оптического пути в зависимости от измеряемой пробы.
- Длина оптического пути изменяется без разборки.
- Отсутствие прокладок избавляет от утечек и интерференционных полос.
- Для ввода пробы не нужен автосамплер.
- Модуль одинаково эффективен при работе с жидкостями с разной вязкостью.
- Модуль позволяет с точностью измерять летучие растворители и растворенные вещества.
- Измеренная проба легко удаляется с оптических окошек.
- Измерения проводятся с высокой скоростью.
- Не требуются расходные материалы (окошки кюветы, прокладки, растворители для промывки и т. д.).

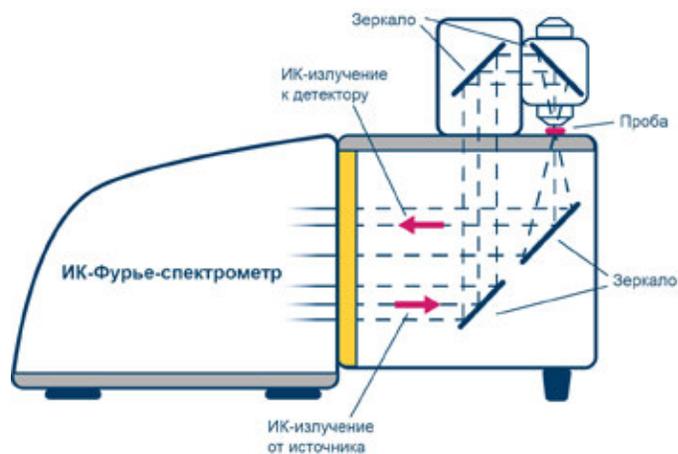


Рис. 1. Оптическая схема хода лучей в модуле DialPath и ИК-Фурье-спектрометре Cary 630.

- 1 Убедитесь, что кристалл чист
- 2 Поместите пробу на окошко
- 3 Поворотом переключателя модуля DialPath установите требуемую длину оптического пути



Рис. 2. Анализ жидкой пробы. Три этапа анализа с помощью модуля DialPath.



Рис. 3. ИК-Фурье-спектрометр Agilent Cary 630, оборудованный уникальным модулем DialPath компании Agilent. Cary 630 – это сверхкомпактный, простой в работе и высокоэффективный ИК-Фурье-спектрометр. В сочетании с технологией DialPath он превращается в мощный прибор для анализа жидкостей.

### Описание эксперимента и результаты

Жидкие пропиленгликоль, глицерин, триацетин и дипропиленгликоль применяются в качестве добавок в продуктах питания, лекарственных препаратах и косметике. В данном исследовании эти добавки анализировались с помощью модуля DialPath для проверки их подлинности и общей чистоты. Для получения высококачественных спектров в среднем ИК-диапазоне была выбрана самая короткая длина оптического пути, 30 мкм, которая гарантировала, что оптическая плотность пробы не превысит диапазон измерения прибора. Запись одного спектра (рис. 4), составленного из 64 сложенных интерферограмм с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ , занимала приблизительно 30 секунд. Эти спектры затем сравнивались с эталонными спектрами из встроенной библиотеки. Для каждого из них степень совпадения была не хуже 0,99 (по шкале от 0 до 1,000, где 1,000 – идеальное совпадение). Качество совпадений подтверждает подлинность и общую чистоту всех четырех жидкостей.

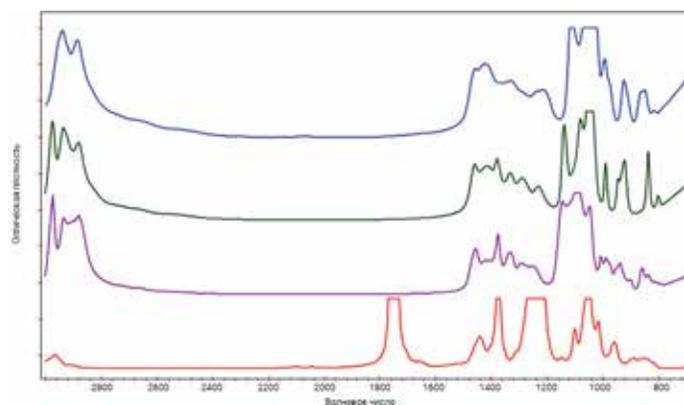
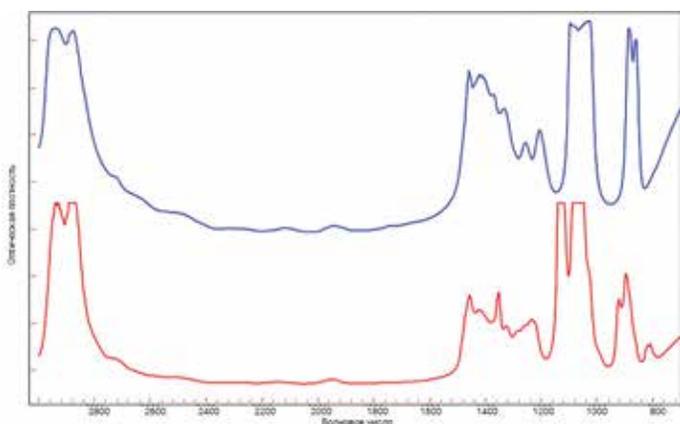


Рис. 4. Спектры соединений, записанных с помощью модуля DialPath с длиной оптического пути 30 мкм. Голубой – глицерин, красный – триацетин, зеленый – пропиленгликоль, фиолетовый – дипропиленгликоль.

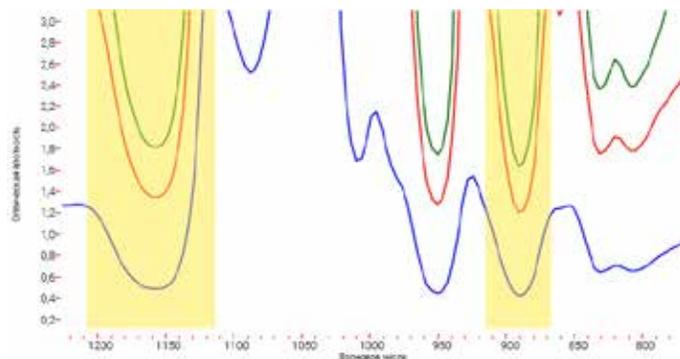
Во всех этих соединениях имеются следовые примеси, содержание которых необходимо измерять, так как их содержание в продукции, предназначенной для использования людьми, не должно превышать определенных пороговых значений. В этой работе мы записали спектры чистых проб двух основных примесей, этиленгликоля и диэтиленгликоля, с помощью окошек с длиной оптического пути 30 мкм. Спектры обеих этих примесей похожи друг на друга (рис. 5) и на спектры анализируемых соединений. Для определения концентрации этих примесей были приготовлены серии калибровочных проб с разным содержанием обеих примесей в каждом из индивидуальных соединений. Оптическая плотность полос примесей увеличивалась пропорционально концентрации, как и положено по закону Бугера — Ламберта — Бера. Для каждой из этих примесей в каждом из соединений с помощью метода частичных наименьших квадратов были построены отдельные калибровочные кривые. Этот метод позволяет точно определить молярный коэффициент поглощения полос этиленгликоля и диэтиленгликоля в каждой из добавок.



**Рис. 5.** Спектры примесей, этиленгликоля (голубой) и диэтиленгликоля (красный), записанные при длине оптического пути 30 мкм. Спектры похожи друг на друга и на спектры анализируемого сырья.

Поскольку спектры примесей и добавок так похожи друг на друга, для количественного анализа использовались определенные диапазоны. Например, для глицерина оптимальными для измерения полос примесей оказались диапазоны  $875\text{--}905\text{ см}^{-1}$  и  $1130\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ . Длина оптического пути 100 мкм оказалась слишком большой, и характерные полосы примесей для нее были насыщены (рис. 6), а оптический путь в 30 мкм не обеспечивал достаточной чувствительности для измерения концентрации этих примесей. Поэтому для анализа была выбрана длина оптического пути 75 мкм.

Такой оптический путь обеспечивает достаточную прозрачность исследуемых диапазонов, и в то же время является достаточно большим для количественного анализа примесей. Калибровочные кривые для примесей в глицерине (рис. 7), построенные по методу частичных наименьших квадратов, имели коэффициент корреляции  $R^2$ , равный 0,9895 для этиленгликоля и 0,9745 для диэтиленгликоля. Исходя из этих калибровочных кривых, предел количественного определения и предел обнаружения для обеих примесей в глицерине составляют 0,075% (об/об.) и 0,04% (об/об.) соответственно. Благодаря тому, что предел количественного определения значительно ниже установленного FDA предела в 0,1%, пользователь может быть уверен в чистоте глицерина, а значительно более низкий предел обнаружения позволяет ему оптимизировать процесс производства для снижения содержания примесей в этих соединениях. Программа Agilent MicroLab автоматически выполняет все расчеты после сбора данных и представляет окончательные результаты в простом для понимания формате. Химик, разрабатывающий методику, может задать пределы для цветового кодирования результатов и указать рекомендованные для каждого конкретного результата действия (рис. 8).



**Рис. 6.** Для глицерина оптический путь в 100 мкм (зеленый спектр) оказался слишком непрозрачным, а длина 30 мкм (голубой спектр) не обеспечивает достаточный предел обнаружения для примесей. Длина оптического пути 75 мкм (красный спектр) обеспечивает необходимую чувствительность для количественного определения примесей. Желтым выделены диапазоны спектра, лучше всего подходящие для измерения полос примесей.

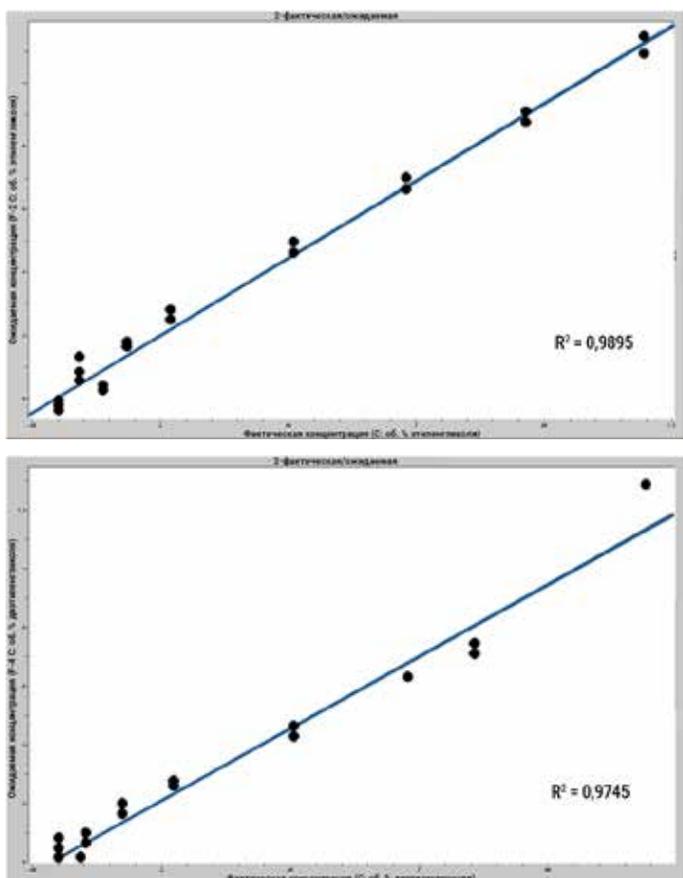


Рис. 7. Калибровочные графики для этиленгликоля (вверху) и диэтиленгликоля (внизу) в глицерине. Калибровочные графики обеих примесей в глицерине демонстрируют очень хорошие значения  $R^2$  и пределы обнаружения 0,04% (об/об.).

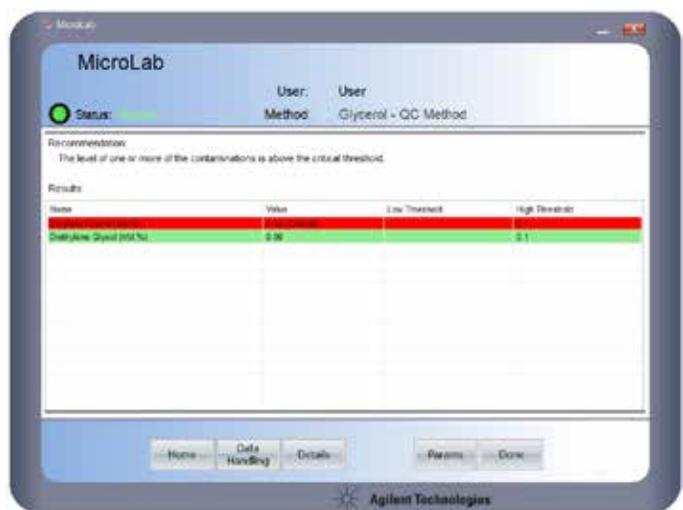


Рис. 8. Программа Agilent MicroLab показывает результаты определения содержания примеси этиленгликоля в глицерине. Практические результаты с цветовым кодированием выводятся сразу же после сбора данных в строке с пороговыми параметрами методики. Красные строки выделяют результаты, для которых содержание примеси выше допустимого.

Определение примесей в глицерине — это отличный пример того, почему так важно иметь возможность выбрать нужную длину оптического пути, чтобы обеспечить оптимальную чувствительность для важнейших анализов. Из-за высокой вязкости глицерина большинство химиков выбрали бы для анализа метод НПВО, так как традиционные трансмиссионные жидкостные кюветы трудно заполнять вязкими жидкостями. Метод НПВО дает очень хорошие спектры чистого глицерина, однако из-за ограниченной длины оптического пути он не обеспечивает той же чувствительности количественного определения примесей, которую дает оптический путь в 75 мкм. При этом с модулем DialPath работать так же просто, как и с модулем НПВО, как с точки зрения ввода пробы, так и с точки зрения чистки.

Описанные выше процедуры также были использованы для определения примесей этиленгликоля и диэтиленгликоля в триацетине, пропиленгликоле и дипропиленгликоле. В частности, для триацетина оптимальные результаты при определении этих примесей были получены для оптического пути в 100 мкм. Причиной этого является то, что триацетин относительно прозрачен в диапазонах  $812-939\text{ см}^{-1}$  и  $1100-1200\text{ см}^{-1}$  (как видно из рис. 4), которые хорошо подходят для обнаружения полос примесей. Оптическая плотность триацетина в этих диапазонах даже меньше, чем глицерина в предыдущем примере, что позволяет использовать большую длину оптического пути. Калибровочные кривые исследованных примесей в триацетине, построенные по методу частичных наименьших квадратов, продемонстрировали значения  $R^2$  для этиленгликоля и диэтиленгликоля, равные 0,9997 и 0,9998 соответственно, и пределы обнаружения 0,04% (об/об.) для этиленгликоля и 0,02% (об/об.) для диэтиленгликоля. Исследование проб триацетина с использованием этих калибровочных кривых показало, что содержание примесей отвечает требованиям спецификации. Однако обнаружение небольшого количества диэтиленгликоля (0,04% или 400 млн д.) заслуживает более пристального внимания.

## Выводы

Общая простота — это основная причина, по которой метод НПВО стал несколько популярным для анализа чистых жидкостей и/или определения высоких концентраций примесей. Однако длина оптического пути в методе НПВО ограничена, и он мало подходит для определения следовых примесей. Это хорошо иллюстрируют примеры из этого исследования, в котором мы хотели продемонстрировать количественное определение следовых примесей со спектрами, похожими на спектры основного соединения, для проверки соответствия входящего сырья спецификации производителя.

В данном примере только измерения в режиме пропускания позволили добиться нужного предела количественного определения, однако выполнять эти измерения с помощью традиционной трансмиссионной жидкостной кюветы сложно и потенциально менее точно, особенно для таких вязких жидкостей, как глицерин.

ИК-Фурье-спектрометр Cary 630 с модулем DialPath позволяет пользователю быстро и точно выбрать длину оптического пути, нужную для определения следовых примесей, а также дает возможность проводить общую идентификацию жидкостей с использованием меньшего оптического пути. В то же время технология DialPath позволяет выполнять измерения так же быстро и просто, как и с использованием модуля НПВО в тех случаях, когда достаточно меньшей длины оптического пути. Фактически, технология DialPath позволяет отказаться от модуля НПВО для исследования многих неразбавленных жидкостей для проверки их подлинности, так как работать с ней так же быстро и просто, как и с модулем НПВО.

[www.agilent.com/chem/cary630](http://www.agilent.com/chem/cary630)

DE44340.9346296296

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2021  
Напечатано в США 28 мая 2021 г.  
5990-8538RU

