

FTIR in-situ e on-line

Tecniche analitiche del futuro

di Daniela Durante

In pochi anni, la tecnologia FTIR in-situ e on-line si è imposta sul mercato come una tecnica analitica avveniristica per le aziende chimiche e farmaceutiche. In questo contesto, Asi Applied Systems, specializzata in strumenti analitici nel medio infrarosso, ha assunto un'importanza di rilievo, quale azienda che attualmente è in grado di fornire strumentazione FTIR per laboratorio, per impianti pilota e per impianti di produzione.

La qualità del processo di ricerca e sviluppo di una sintesi chimica è influenzata principalmente da due fattori: metodi di sintesi e metodi di analisi. Dal punto di vista della sintesi, il mercato della strumentazione fornisce molte possibilità, sia a livello operativo sia a livello economico. Si passa dunque dai tradizionali palloni di reazione in vetro, a gestione totalmente manuale, a sofisticati calorimetri di reazione, con ampi intervalli operativi di pressione e temperatura. Dal punto di vista dell'analisi, invece, esistono strumenti assolutamente validi come potere analitico, ma con limiti che influenzano notevolmente la qualità globale del lavoro. Il limite di tali strumenti risiede nella modalità di analisi. Infatti, se si pensa a una tradizionale sintesi di laboratorio, si associa questa immagine a quella di un operatore che effettua dei prelievi e che trasferisce i campioni ottenuti a uno strumento di analisi. Questa fase di trasferimento e di analisi è sicuramente un fattore limitante del lavoro, sotto vari aspetti. Infatti, se si lavora con reazioni pericolose, il prelievo può comportare un rischio per chi lo effettua e per chi si occupa del trasporto allo strumento di analisi. Inoltre, se la reazione è sensibile all'aria, un prelievo può alterare l'atmosfera di reazione e quindi la sintesi stessa. Non bisogna poi dimenticare che ogni prelievo altera degli equilibri, ovvero può apportare delle variazioni anche a reazioni apparentemente non pericolose e non sensibili. Il prelievo risulta dunque essere oneroso sia dal punto di vista della sintesi, sia dal punto di vista dell'operatore. Inoltre, lavorando in questo modo, è necessario avere una persona che a tempi prestabiliti effettui dei prelievi, ovvero una persona dedicata.

Da quanto detto, emerge che gli svantaggi legati alle tecniche analitiche tradizionali sono gli svantaggi dovuti ad una tecnica *off-line*, ovvero a un'analisi discontinua, puntuale, con andamenti globali (ottenuti con interpolazioni) tanto più attendibili quanti più sono i punti di analisi.

Cosa succede quando si è di fronte a una reazione molto

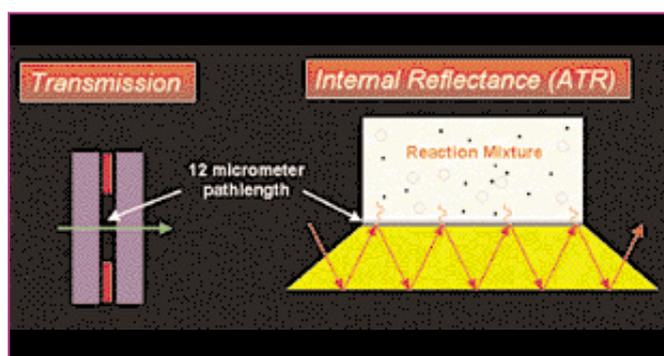


Figura 1 - Confronto tra lo schema della cella a trasmissione e il principio del sensore ATR (raffigurato in giallo)

veloce? Chiaramente, bisogna avere la "fortuna" di effettuare i prelievi nel momento giusto, in modo da poter cogliere i punti salienti della trasformazione. A volte, si perde totalmente il meccanismo di reazione per trasformazioni veloci, perché la modalità di campionamento non è adeguata alla velocità con la quale la reazione si svolge.

Esiste infine un altro aspetto da non dimenticare, ovvero che le analisi *off-line* presentano dei ritardi nei risultati; è sempre necessario attendere un certo tempo perché l'analisi sia terminata. Se per esempio si utilizza una tecnica *off-line* per la determinazione del punto di fine di una reazione, si può sapere che la reazione è finita almeno dieci minuti dopo il reale termine. A volte, questo lasso di tempo può comportare un avanzamento eccessivo della reazione stessa, con eventuale formazione di prodotti indesiderati.

Da quanto fin ora affermato, emerge che in campo di analisi chimiche sempre di più si ha l'esigenza di sistemi che permettano di effettuare analisi in continuo, senza necessità di prelievi, ovvero di strumenti che permettano di sapere in tempo reale cosa accade all'interno della massa reagente, senza nessun tipo di azione esterna. In campo FTIR, da questo punto di vista, esistono delle importanti novità.

Le nuove tecniche FTIR

Negli ultimi anni, le tecniche FTIR hanno fatto passi da gigante e stanno assumendo in campo analitico un ruolo sempre più di rilievo. Chi per un certo lasso di tempo ha osservato questo ambito da vicino, avrà avuto modo di rendersi conto di come stiano mutando sia l'interfaccia sensore-soluzione, sia i sensori stessi. Questi cambiamenti hanno portato all'eliminazione di molti dei limiti che contraddistinguevano la tecnica FTIR. Dalle celle a trasmissione si sta passando sempre di più a sensori che lavorano secondo il principio ATR (Attenuated Total Reflectance); in Figura 1 le due tecnologie di analisi sono messe a confronto. Facendo eseguire al raggio IR un certo numero di riflessioni all'interno del

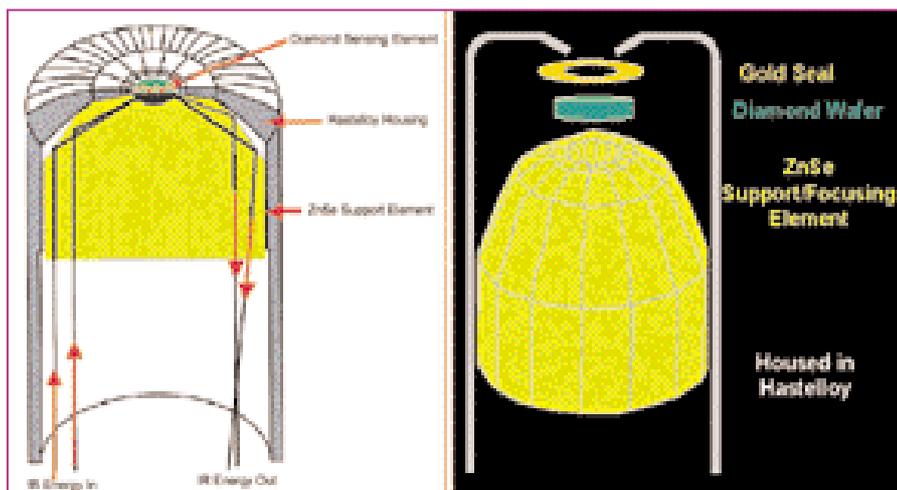


Figura 2 - Sonda a inserimento. Il corpo della sonda è in Hastelloy, la guarnizione è in oro, l'elemento sensibile è solitamente diamante e il supporto di focalizzazione è in seleniuro di zinco. Queste sonde possono lavorare fino a temperature di 250 °C e pressioni pari a 150 bar

senso (secondo la tecnologia ATR), si ha la possibilità di costruire sonde a inserimento, con vantaggi notevoli rispetto all'utilizzo delle celle a trasmissione.

Oltre a nuove "sampling technology", la storia delle analisi FTIR è stata segnata negli ultimi anni da un altro fattore importante: l'adozione di nuovi elementi sensibili. Infatti, i vecchi sensori erano molto delicati, sia dal punto di vista chimico sia dal punto di vista meccanico. Era dunque molto semplice danneggiare tali elementi sensibili, sia durante le reazioni sia in fase di pulizia. Il nuovo sensore è stato lanciato da un'azienda americana, l'Asi Applied Systems, specializzata in strumenti analitici nel medio infrarosso. Tale azienda nel 1998 è stata acquisita dalla Mettler-Toledo, che da due anni, produce e commercializza gli strumenti dell'Asi, avvalendosi dell'esperienza che la stessa Asi vanta in campo di analisi nel medio infrarosso.

Il nuovo materiale sensibile è il diamante; l'avvento dello stesso ha segnato una vera e propria rivoluzione nella storia della analisi FTIR, superando quelli che da sempre sono stati i limiti delle analisi nel medio infrarosso. Infatti, con il diamante è possibile lavorare senza limiti operativi, con ogni chimica, senza preoccupazioni di alterare il sensore stesso. Il medio infrarosso fino a pochi anni fa non veniva molto utilizzato, proprio per la carenza di sensori adeguati; costituisce però una tecnica valida, poiché nel medio infrarosso si trovano le vibrazioni fondamentali, mentre nel vicino infrarosso (NIR) si trovano solo le armoniche superiori. L'analisi nel vicino infrarosso presenta caratteristiche opposte rispetto a quella nel medio infrarosso, in quanto nel NIR non ci sono i limiti di sensori, ma l'interpretazione dei dati è complessa, poiché non si riscontrano vibrazioni fondamentali, ma solo armoniche superiori. Grazie al diamante, è ora possibile sfruttare appieno l'intervallo di frequenza del medio infrarosso, dove si trovano le vibrazioni fondamentali, senza limiti operativi. Nel medio infrarosso l'interpretazione dei dati risulta dunque molto semplice, in quanto a una certa frequenza è possibile far corrispondere un determinato gruppo funzionale. Per quanto riguarda il vicino infrarosso, l'analisi richiede sempre degli standard di calibrazione e molto lavoro. Per sfruttare al massimo la tecnica FTIR, Asi ha sviluppato anche altre due tipologie di sensori, per applicazioni specifi-

che, in modo da coprire l'intera ricerca e produzione chimica. I sensori attualmente distribuiti sono: al diamante, al silicio e allo zirconio.

Il sensore più utilizzato è sicuramente quello al diamante, in quanto ha delle caratteristiche non comuni:

- resistenza chimica elevata (pH da 0 a 14);
- resistenza fisica notevole (no abrasioni con slurries);
- resistenza termica rilevante (non ci sono pericoli di shock termico).

Grazie ai tre tipi di sensori, con la tecnica FTIR è possibile analizzare tutte le tipologie di chimiche. Infatti, non si hanno limiti di intervallo spettrale, limiti di pH, limiti di temperatura (250 °C) e limiti di pressione (150 bar).

La tecnologia Asi contempla il posizionamento del sensore sulla punta di una

sonda, come schematizzato in Figura 2. Le sonde possono essere di varie dimensioni, ma il concetto è sempre il medesimo. Il raggio IR viene generato da un interferometro e viene convogliato in un condotto ottico. Tale condotto unisce il corpo dallo strumento alla sonda. Il raggio arriva dunque alla sonda e viene indirizzato al sensore (tramite un elemento di focalizzazione). Secondo il principio ATR, tale raggio compie un certo numero di riflessioni all'interno del sensore e, come mostrato in Figura 1, nei punti di riflessione entra in contatto con la soluzione e ne risulta modificato. Il raggio torna indietro lungo il braccio e arriva al detector per l'analisi.

La tecnologia Asi

Da quanto finora detto, si evince che nel medio infrarosso sta parte del futuro delle tecniche analitiche, in quanto tramite FTIR è ora possibile avere analisi on-line e in-situ. Si riesce ormai dunque, tramite semplice inserimento di una sonda in soluzione, a sapere cosa succede all'interno della massa reagente, senza dover alterare la soluzione con prelievi e venendo a conoscenza di ciò che accade in tempo reale.

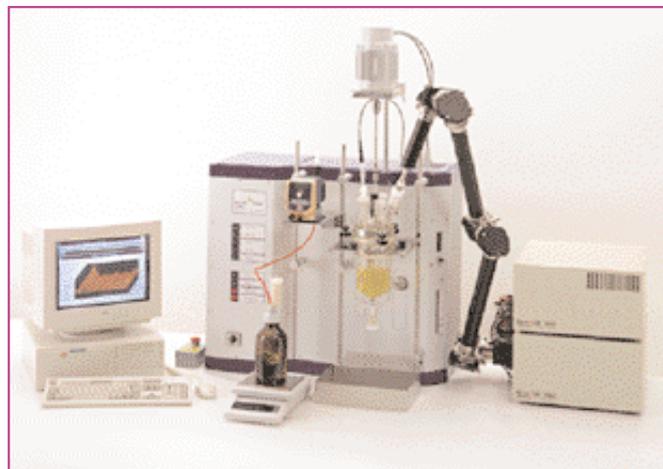


Figura 3 - ReactIR1000, strumento FTIR per il laboratorio (a destra), accoppiato a un reattore automatico da laboratorio

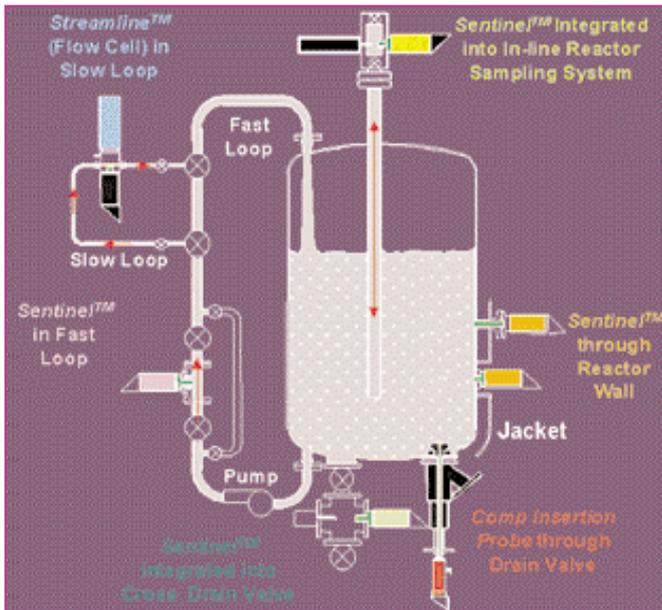


Figura 4 - Modalità di interfacciamento della sonda FTIR con il reattore industriale.

Attualmente, Asi è l'unica azienda in grado di fornire strumenti da laboratorio, da impianti pilota e da impianti di produzione. In Figura 3 è possibile vedere lo strumento da laboratorio, accoppiato con un reattore automatico. Il corpo dello strumento è costituito dai moduli ottico ed elettronico, si vede poi il braccio snodabile in fondo al quale è connessa la sonda. Il braccio è direzionabile in ogni verso, ovvero la sonda può essere inserita in qualunque recipiente, dal pallone di reazione al reattore automatico dell'ultima generazione.

Chiaramente, la situazione diviene più complessa in impianti pilota o in impianto. La tecnologia rimane la stessa, quello che cambia è il grado di protezione degli strumenti.

Un problema che va sempre affrontato quando si ha a che fare con applicazioni industriali, è la modalità di interfacciamento del sensore con la chimica da analizzare. È, infatti, necessario che il sensore venga a contatto con la soluzione e questo può essere realizzato in varie maniere. In Figura 4 sono riportate diverse alternative. La soluzione più immediata risulta quella di inserire la sonda direttamente in soluzione attraverso una flangia del reattore. Questa soluzione non è

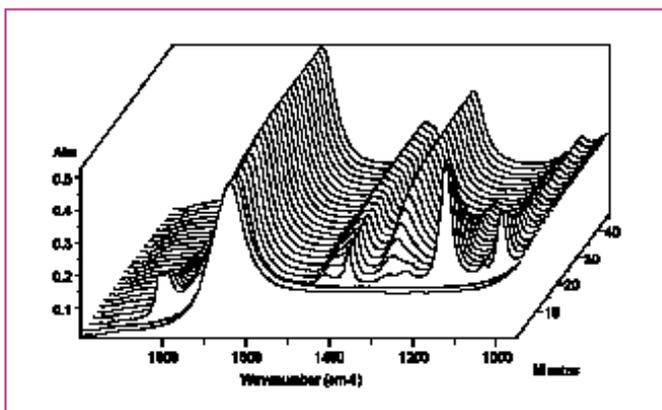


Figura 5 - Grafico "waterfall" le cui dimensioni sono frequenza x assorbanza x tempo; questo tipo di diagramma tridimensionale rappresenta i dati grezzi

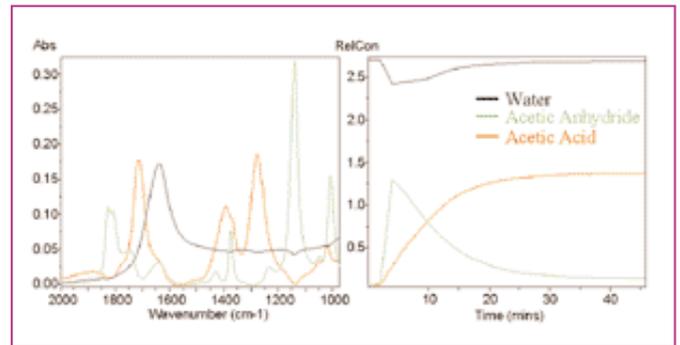


Figura 6 - Spettri dei componenti puri (a sinistra) e corrispondenti (codice colore) profili di concentrazione ottenuti con ConClRT

però a volte realizzabile o perché il reattore non ha una flangia libera o perché si potrebbero verificare problemi di sporcamento del sensore. In questo caso, è decisamente auspicabile creare un loop esterno sul quale inserire la sonda di analisi; in tal modo la sonda stessa sarà più semplicemente accessibile. Chiaramente, il loop può essere creato in molte maniere, a seconda della specifica chimica.

Il software Asi

Tutti gli strumenti dell'Asi sono interamente gestiti da software. Chiaramente, tali software cambiano a seconda che si tratti di strumenti da laboratorio o di strumenti industriali. Tramite software, è quindi possibile programmare ogni esperimento; lo strumento automaticamente registra i dati. I dati grezzi sono diagrammi tridimensionali in cui in ascissa si ha la frequenza, in ordinata l'assorbanza e nel terzo asse è rappresentata la scala dei tempi. Lo strumento registra nel tempo gli spettri (le cui dimensioni sono frequenza x assorbanza), da cui si ottengono i diagrammi tridimensionali frequenza x assorbanza x tempo. I diagrammi tridimensionali rappresentano i dati grezzi registrati dallo strumento e sono riportati in Figura 5. Come si può notare dalla Figura, già da questo diagramma è possibile individuare le sostanze la cui concentrazione varia nel corso dell'esperimento. L'elaborazione consiste proprio nell'identificazione delle frequenze a cui corrisponde una variazione nell'altezza dei picchi. Da tali variazioni è possibile dedurre i profili di concentrazione delle specie presenti in soluzione (reagenti, intermedi, prodotti e sottoprodotti).

Oltre al software di gestione dello strumento, è disponibile un pacchetto supplementare di elaborazione. Tale programma lavora attraverso sistemi matriciali e basa il suo funzionamento su iterazioni successive. I risultati che fornisce sono i profili di concentrazione e gli spettri dei componenti puri. Rispetto a un'elaborazione manuale, questo sistema calcola dunque anche gli spettri dei componenti puri ed è utile soprattutto in reazioni in cui si hanno interazioni tra le varie frequenze. In Figura 6 è riportato un esempio di dati elaborati con tale pacchetto.

Gli strumenti dell'Asi sono infine dotati di un software supplementare per elaborazioni di tipo quantitativo. In questo caso, non solo si riscontrano andamenti della reazione, ma è possibile collocare tali andamenti su una scala di concentrazione. Chiaramente, è necessario fornire al software degli standard; il numero di tali standard varia a seconda del numero di componenti da quantificare.