

Agilent 7696A 样品准备工作台：如何通过连续稀释自动制备样品序列，进行火焰离子化检测器性能评价

应用报告

作者

W. Dale Snyder
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

前言

较之分析人员可能希望的更为经常发生的挑战，是需要通过连续稀释准备一组样品，连续稀释是用一个已知浓度的样品进行准备一组稀释样，每一个稀释样都是按照一定的稀释系数不同于前一个，且每一个样品都是用序列中前一个样品进行稀释制备的。这一工作可以用于以特定的分析物校准仪器，或者评价检测器的性能，如：线性、灵敏度和最小检测限 (MDL)。如果样品随着时间不断变化，它们可能就需要每周甚至每天进行准备；为了使手动配制中误差最小化，或者为了减少烦人的稀释频率，用户通常准备比需要量更大的样品，这样会导致不必要的浪费和费用。

Agilent 7696A 样品准备工作台通过精确的自动连续稀释程序，解决了这一问题，以至可以程式地准备浓度范围跨越大的的少量样品；连续稀释的样品制备方法：开始先在一个空的样品瓶中注入一定体积的溶剂，然后注入一定体积的样品，混合后，然后重复这一步骤，在一个新的样品瓶中注入溶剂和一定量前一个瓶中稀释过的样品。例如需要一组样品评价火焰离子化检测器 (FID) 的性能，每次要把前次样品稀释十倍，起始样品是正构烷烃，如正十三烷 (C_{13})，每次稀释包含 90% 的溶剂和 10% 的前次样品 (v:v)，在这一应用中需要准备一组 7 个或 8 个样品以证明 FID 的线性为 7 个数量级。如下所述，8 组测试样品在两周时间内完成，其中 3 组样品是手动制备，5 组样品是用 Agilent 7696A 样品准备工作台完成，每个样品的总体积为 1 mL 或 0.5 mL，所有 8 组样品无论是用样品称重还是用 FID 性能测试，其重复性都很好。



Agilent Technologies

实验

用 Agilent 7696A 样品准备工作台制备一组 8 个样品，每个样品以稀释前个样品 10 倍得到，使用两个序列，这样样品能够在每次稀释后进行称重，第一序列所用的方法是向每一个瓶中加入固定量的溶剂，第二个序列是手动制备含 10% 的 C₁₃ 溶液，然后往下一个样品瓶中加入足够的溶剂制备成比上一个样品瓶小十倍的浓度，混合好以后取一定分数量的新鲜样品来制备这一组的下一个稀释样品，一直到制备出 8 个样品，称量每个空瓶的重量，然后在进行完每个序列以后进行称重，以评价两个序列的重复性；用手方法也进行同样样品的制备以便进行比较。

硬件配置

Agilent 7696A 样品准备工作台装配 2 个 Agilent 7693A 自动液体进样器，后进样器包含一个大容量进样针支架，包含 500 μ L 进样针（部件号 G4513-60561），前进样器使用标准型进样针支架，装有 100 μ L 进样针（部件号 G5183-2042），后进样器用于溶剂注入到每一个空的样品瓶中（第一个序列），前进样器用于把样品从前一个样品瓶转移到下一个样品瓶（第二个序列）。

样品制备

T 所使用的两个方法不同点只在于所制备稀释样品的体积，第一个使用 900 μ L 溶剂 + 100 μ L 样品，第二个使用一半的体积，450 μ L 溶剂 + 50 μ L 样品。

单一的 Agilent 7696A 样品准备工作台资源布局是用于两个序列：

资源布局：

样品瓶的范围	名称	类型	使用
2-9	MT 样品瓶	空的	1 使用/样品瓶
12-19	溶剂	化学品源	1 使用/样品瓶

所需单一样品是一个 10% C₁₃ 的异辛烷溶液，制备方法是在 1 mL 容量瓶中注入 100 μ L C₁₃，然后用异辛烷稀释到刻度处*。

第一个序列是把 900 μ L 溶剂加到一个空瓶中进行制备 1 mL 样品 (900 μ L+100 μ L) 的 (见附录进样针参数)，这一序列指定瓶位为 2 到 9。

第二个序列是按照下列步骤进行样品稀释的（参见附录进样针参数）：

步骤	功能
1	加 100 μ L 样品（前面）到样品瓶 2 中
2	把样品瓶 2 以 1500 RPM 转速混合 0 min 5s
3	从样品瓶 2 中取 100 μ L 样品注入到样品瓶 3 中
4	把样品瓶 3 以 1500 RPM 转速混合 0 min 5s
5	从样品瓶 3 中取 100 μ L 样品注入到样品瓶 4 中
6	把样品瓶 4 以 1500 RPM 转速混合 0 min 5s
7	从样品瓶 4 中取 100 μ L 样品注入到样品瓶 5 中
8	把样品瓶 5 以 1500 RPM 转速混合 0 min 5s
9	从样品瓶 5 中取 100 μ L 样品注入到样品瓶 6 中
10	把样品瓶 6 以 1500 RPM 转速混合 0 min 5s
11	从样品瓶 6 中取 100 μ L 样品注入到样品瓶 7 中
12	把样品瓶 7 以 1500 RPM 转速混合 0 min 5s
13	从样品瓶 7 中取 100 μ L 样品注入到样品瓶 8 中
14	把样品瓶 8 以 1500 RPM 转速混合 0 min 5s
15	从样品瓶 8 中取 100 μ L 样品注入到样品瓶 9 中
16	把样品瓶 9 以 1500 RPM 转速混合 0 min 5s

结果

在两周的时间内，进行 8 个样品的连续稀释，三个手动稀释（两个为 1 mL，一个为 0.5 mL）；5 个用 Agilent 7696A 样品准备工作台进行稀释（三个为 1 mL，两个为 0.5 mL）。

表 1. 溶剂加入的重复性 (8 个样品的平均值)

类型	手动	手动	手动	7696A	7696A	7696A	7696A	7696A
体积 (mL)	0.5	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5
平均重量 (g)	*	0.6165	0.6151	0.3089	0.6176	0.6195	0.6180	0.3088
%SD	*	0.17	0.26	0.11	0.16	0.09	0.06	0.17

* 没有测定

除去最后一个样品，所有其他样品的第二步的重复性都是 $\pm 1 \mu$ L；除了最后一个样品，每个样品都是用来制备下一个样品的，重量不会改变，因为都是加入同样的体积然后再从每一个样品进行转移的；平均重量的变化，不管是制备 1 mL 还是 0.5 mL，都等于 $\pm 1 \mu$ L，最后一个样品增加的体积对 1 mL 和 0.5 mL 分别为 100 μ L 或 50 μ L。

Agilent 7696A 样品准备工作台对 1 mL 的一组样品的运行时间为 49 min，对 0.5 mL 的一组样品的运行时间为 41 min，手动制备样品的时间没有测定。

* 溶液是从 10% C₁₃ 开始稀释的，不是从 100% C₁₃ 开始，这是为了避免溶液体积消减，因为在两个纯化合物混合时会发生溶液体积减少。

FID 性能的重复性

遵循近似于 ASTM 的方法 [1] 评价 FID 的线性、灵敏度和 MDL，主要的不同是使用液体样品，而 ASTM 指定使用气体样品，所有对制备的测试都在同一个 FID 上进行；无论是用 Agilent 7696A 样品准备工作台制备还是手动制备，线性的结果（图 1）都是基本没有差别的，平均灵敏度和 % SD 分别为 26.3 和 2.4，这是在单个 FID 上重复运行取得的非常好的性能，大的 MDL 分布（表 2）是由于天与天之间 C₁₃ 洗脱物的检测器平均噪音变化所致，结果见表 2 和图 1。

表 2. FID MDL

制备类型	手动	手动	手动	7696	7696	7696	7696	7696
体积 (mL)	0.5	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5
灵敏度 (ma-s/gC)	27.2	25.7	25.8	26.8	26.8	25.5	26.6	25.5
MDL (pgC/s)	0.96	1.14	1.66	0.92	0.68	1.31	1.23	1.15

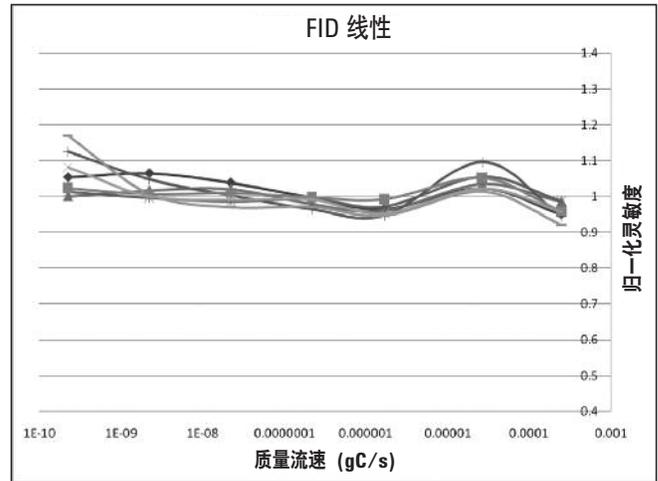


图 1. 所有 8 次运行的线性曲线重叠图

结论

Agilent 7696A 样品准备工作台简化了一组样品连续稀释的制备过程，用户可以仅在需要时制备新鲜的样品，无须制备大于分析所需要的体积量，这样可以减少制备样品的烦琐，操作人员出错的机会，试剂的消耗及废料处理的费用，并且可以取得更好的重复性。

附录

500 μL 进样针参数:

	后进 样塔	溶剂 预洗 1	溶剂预 清洗 2	排出 清洗液	排液 泵	排液参数 设定	溶剂后 清洗 1	溶剂后 清洗 2
泵或清洗次数					3			
清洗容积 (μL)					50			
抽吸速度 ($\mu\text{L}/\text{min}$)					1250	1250		
排液速度 ($\mu\text{L}/\text{min}$)					3000	3000		
针深度偏差 (mm)					0	0		
粘性延迟 (s)					2	2		
转动架上的溶剂								
气隙 (% 进样针体积)						0		

100 μL 进样针参数:

	后进 样塔	溶剂 预洗 1	溶剂预 清洗 2	排出 清洗液	排液 泵	排液参数 设定	溶剂后 清洗 1	溶剂后 清洗 2
泵或清洗次数		1		1	2			
清洗容积 (μL)		10		20	10			
抽吸速度 ($\mu\text{L}/\text{min}$)		300		300	300	300		
排液速度 ($\mu\text{L}/\text{min}$)		6000		6000	6000	6000		
针深度偏差 (mm)		0		0	0	0		
粘性延迟 (s)		2		2	2	2		
转动架上的溶剂		A						
气隙 (% 进样针体积)						0		

参考文献

1. ASTM E594-96 (2006) 用于测试气相色谱或超临界流体色谱用的火焰离子化检测器的标准操作规程

www.agilent.com/chem

安捷伦对本资料中出现的错误, 以及由于提供或使用本资料所造成的相关损失不承担责任。

本资料中涉及的信息、说明和性能指标, 如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技公司, 2010
2010年11月10日美国印刷
发行号 5990-6850CHCN



Agilent Technologies