

关键字

USP 方法 643
 适应性标样
 蔗糖
 对苯醌



Aurora 1030W TOC 分析仪执行 USP 总有机碳系统适应性测试

简介

美国药典(USP)方法<643>代替了氧化物测试,规定用于分析纯水的总有机碳(TOC)分析仪采用两个标样进行校准和验证。这两个标样称为**标准溶液**和**系统适应性标样**。当前 USP 大纲中规定分析仪器需要将一个 5000ppb C 的蔗糖标准溶液与一个 500-ppb C(碳)的 1,4-苯醌(对苯醌)系统适应性标样进行比较。试剂水(RW)也需要作为一个标样进行分析。

根据 USP 大纲中的规定,系统适应性标样的可接受的回收率范围是 85-115%。不能满足这个回收率的百分比要求,就需要重复进行校准或者调整方法参数,以便能够更高效地氧化对苯醌。USP 大纲中也规定需要制备各自为 10ppm 的两个储备溶液以及从这些储备溶液中分别制备 500-ppb C 标样。这篇文章探讨了这些标样的制备和分析。

采用一台 OI 分析仪器公司的 Aurora 1030W TOC 分析仪(见图 1)执行这项测试。Aurora 1030W 分析仪能够以 NPOC Only、TICNPOC 以及 TOC 差减法模式进行系统适应性(SST)的分析。



图 1 Aurora 1030W TOC 分析仪

在这个实验中，选择 NPOC internal(不可吹出有机碳/内部吹扫)模式，因为它采用两个步骤总有机碳(TOC)的标定。

1. 指定量的样品和磷酸加入到消解罐中，温度达到设置值，样品由一股载气进行吹扫以去除所有的总无机碳(TIC)，并被排放到仪器外部。
2. 指定量的过硫酸钠加入到消解罐中，温度升高到设置值，反应开始进行，在反应时间结束之后一股载气开始吹扫。吹扫出来的二氧化碳进入到 NDIR(非分散红外检测器)将其转换为需要的信号值。

得到的二氧化碳中的碳质量比例于样品中的 TOC 的碳质量，最后以适当的浓度报告出来。

实验

系统适应性测试(SST)评估了 TOC 分析仪氧化一个容易氧化的物质以及一个很难以氧化的物质的能力。这项测试将分析蔗糖和对苯醌，后者被认为是很难被氧化的物质。Aurora 1030W 分析仪的一个特点就是允许操作者建立一个包括必要的校准数据的方法，并且能够便于调整操作参数以优化反应过程的效率。这个特性也允许设置一个包括在系统内部的 SST 方法的序列，用于测试这两个物质。见图 2。

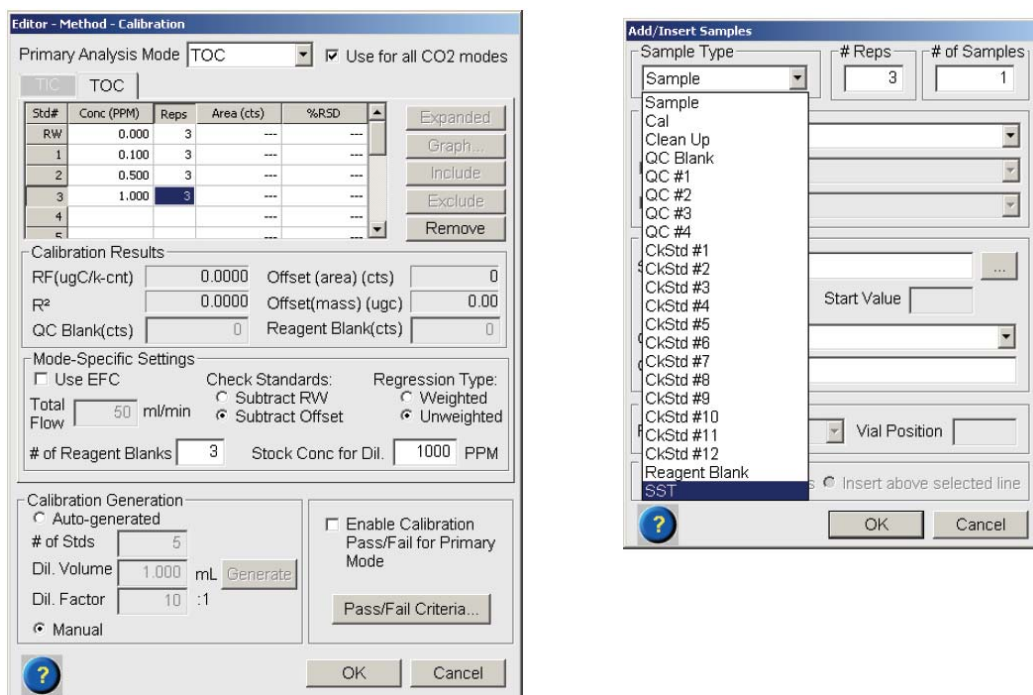


图 2 方法编辑器中的标定屏幕显示(左)和序列编辑器中的 SST 测试屏幕显示(右)

这样一来，标定和分析的设置就十分方便了，不需要建立多个序列用于测试仪器的性能，使操作者的输入操作减少到了最低（图 3）。

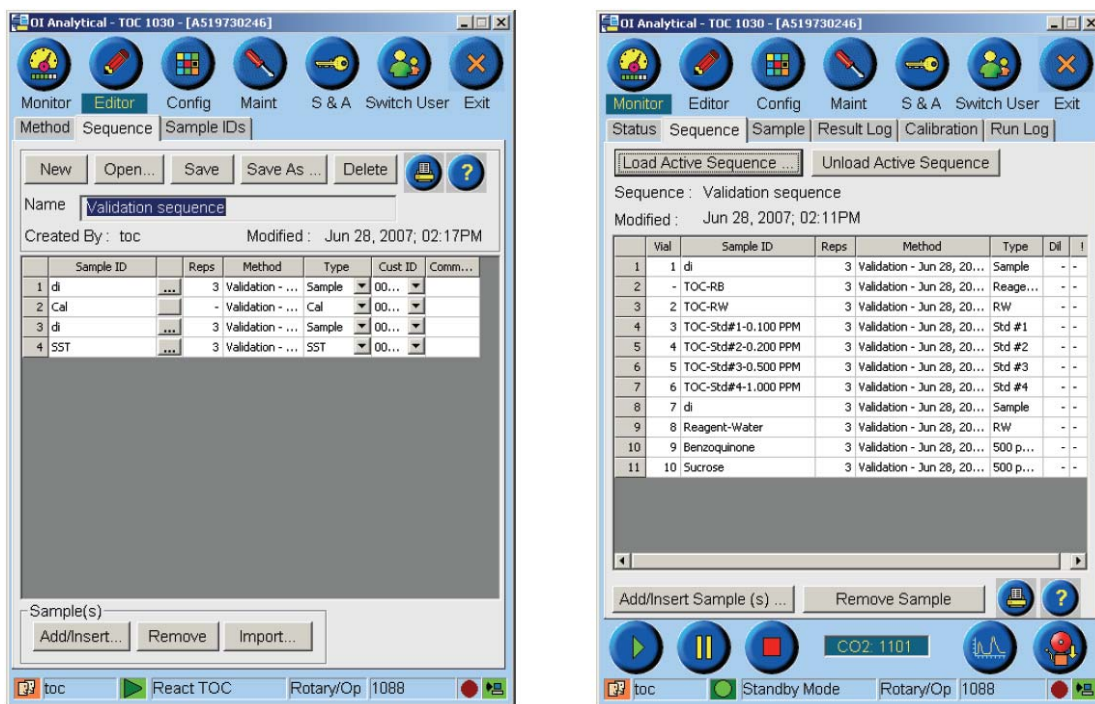


图 3 序列编辑器(左)和 SST 被激活的序列(右)

测量和记录响应效率。再次提及，USP 规定的效率为 85-115%。

标定

TOC 分析仪采用四个的校准点、遵照图 4 中的方法参数进行标定。标样为 RW、100 ppb C KHP、500 ppb C KHP 和 1 ppm C KHP。运行 1 ppm 的标样是十分必要的，因为它能够将需要分析的 500 ppb C 测试标样包括住。结果显示于图 5。

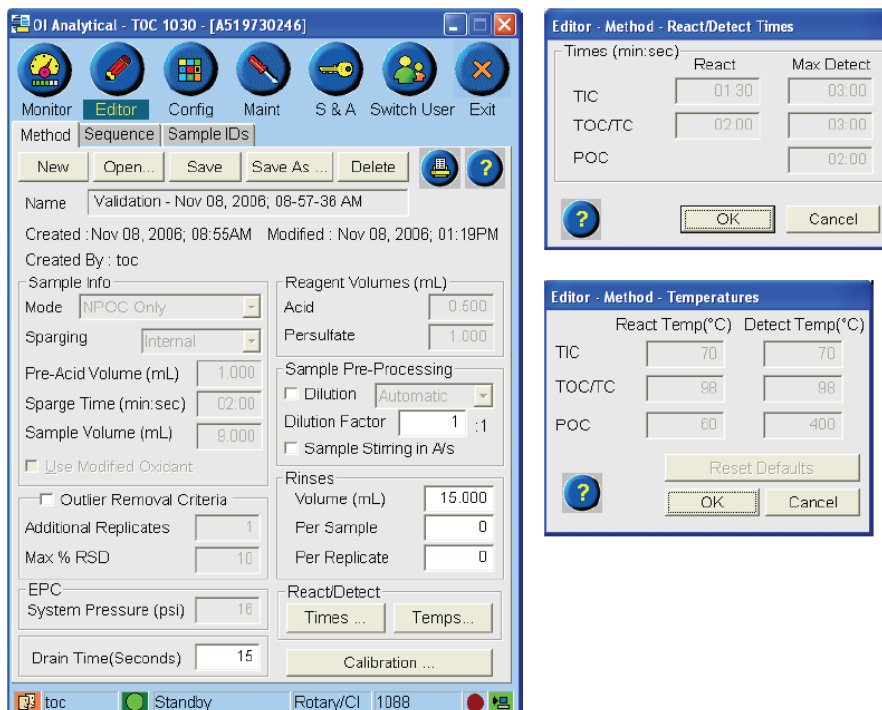


图 4 方法参数

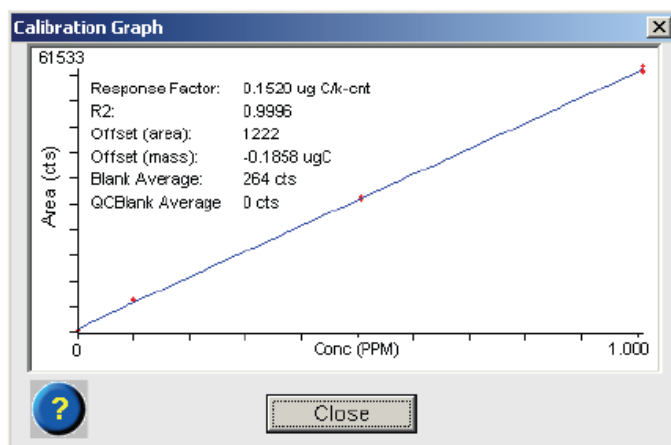


图 5 校准结果

Aurora 1030W 分析仪的响应因子是 0.1520 $\mu\text{g C/k-cnt}$ ，曲线的线性相关系数是 0.9996。一旦这些数据满足可接受的量限，系统就可以准备进行样品的分析。

当标定序列结束之后，曲线必须采用之前提到的检查标准进行验证。同样的三个标定溶液以检查标准为类型重新运行，这种类型可以在 Editor -> Sequence 屏幕的样品类型中找到。

注意采用 RW 还是 offset 用于从检查标准中自动减去仪器的背景，是十分重要的。选择“subtract RW(减试剂水)”，水的数值将被考虑进去。选择“subtract offset(减截距)”，通过 y-轴的线性回归数值将被考虑进去。在这个实验中，采用“subtract offset”，这是 Aurora 1030 的默认设置。USP 643 规定试剂水中的最高浓度为 0.25ppm C。结果显示于表 1。

表 1 检查标准的结果

检查标准	ppm	% RSD	ppm 偏差	回收率
0.1	0.095	3.07	0.0029	95.00 %
0.5	0.498	0.65	0.0032	99.60 %
1	0.994	0.59	0.0059	99.40 %

标准溶液

制备 10-ppm C 的蔗糖储备溶液，称重 24 mg 的蔗糖（已经于 105°C 干燥 2 小时）；建议采用称重纸，因为相比于称重纸，干燥的蔗糖更容易粘附于称重舟上。这个 42.1% 碳浓度的蔗糖加入到盛有 500-750 mL 低 TOC 浓度水的 1-L 容量瓶中。旋转容量瓶直到蔗糖完全溶解。当看不到小的颗粒后，用低 TOC 浓度的水定容至 1-L 刻度。

制备 500-ppb C 的标液，用移液管从 10-ppm C 的储备溶液中移取 50 mL，加入到 1-L 容量瓶中。加入低 TOC 浓度的水至大约 500-750 mL 并混匀。然后加入低 TOC 浓度的水定容至 1-L 并混匀。

制备 1-ppm C 的标液，从 10-ppm C 的储备溶液中移取 100 mL，加入到 1-L 容量瓶中并定容混匀。

系统适应性标样

制备 10-ppm C 的储备对苯醌溶液(66.7%)，称重 15 mg 的不需要干燥的对苯醌于称重舟上，用低 TOC 浓度的水转移至 1-L 容量瓶中。加入 500-750 mL 的低 TOC 浓度水使对苯醌完全溶解。当看不到小的颗粒后，用低 TOC 浓度的水定容至 1-L 刻度。

制备 500-ppb C 的标液，用移液管从 10-ppm C 的储备溶液中移取 50 mL，加入到 1-L 容量瓶中。加入低 TOC 浓度的水至大约 500-750 mL 并混匀。加入低 TOC 浓度的水定容至 1-L 并混匀。

与上面描述的检查标准一样，通过以样品类型分析试剂水、对苯醌和蔗糖，然后从每个标样中减去试剂水，1030W 采用方程 1 计算 SST 的百分响应效率：

$$E(\text{PercentResponseEfficiency}) = \frac{(R_{ss}(\text{p-benzoquinone}) - RW)}{(R_s(\text{sucrose}) - RW)} \times 100 \quad (1)$$

结果

一旦标样制备完毕，运行系统适应性测试。测试得到的数据显示于表 2。

表 2 系统适应性测试结果

试剂水	0.018 ppm
对苯醌	0.538 ppm
蔗糖	0.531 ppm
响应效率	101.36 %

正像表 2 中的测试结果，系统能够使当地氧化标样，百分偏差满足 USP 643 中的规定。

为了证明仪器的稳定性，设置连续运行 7 天，SST 来自同一个储备标样，包括前一张表格中的数据。增加一些盛放超纯水（UPW，来自相同的水源）的瓶子，用于证明仪器对于低浓度检测的稳定性。所有的瓶子（包括水和系统适应性标样）在不用时存储于 4°C 直到最后一次使用。每天运行同一个序列，首先是一个去离子水用于净化系统，然后是 SST 标样和一系列 10 个随机抽取的盛放超纯水的瓶子。在使用之前所有的瓶子均衡至室温，然后每个瓶子分析三次。结果显示于表 3。

表 3 SST 的 1-7 天的数据

	11月9日	11月10日	11月11日	11月12日	11月13日	11月14日	11月15日
去离子水	0.014	0.086	0.695	0.046	0.039	0.049	0.07
试剂水	0.018	0.059	0.018	0.019	0.022	0.029	0.047
对苯醌	0.538	0.531	0.552	0.557	0.543	0.552	0.549
蔗糖	0.531	0.551	0.568	0.545	0.541	0.536	0.559
%	101.36 %	95.94 %	97.09 %	102.28 %	100.39 %	103.16 %	98.05 %
UPW #1	0.021	0.019	0.042	0.023	0.056	0.037	0.020
UPW #2	0.010	0.014	0.021	0.066	0.018	0.033	0.035
UPW #3	0.013	0.020	0.025	0.027	0.053	0.026	0.034
UPW #4	0.028	0.020	0.037	0.033	0.031	0.015	0.021
UPW #5	0.015	0.011	0.018	0.051	0.116	0.017	0.018
UPW #6	0.007	0.112	0.039	0.026	0.032	0.034	0.021
UPW #7	0.009	0.020	0.067	0.030	0.063	0.042	0.024
UPW #8	0.017	0.015	0.023	0.033	0.044	0.019	0.033
UPW #9	0.023	0.028	0.019	0.020	0.045	0.025	0.033
UPW #10	0.013	0.034	0.008	0.031	0.081	0.031	0.032

正像表 3 中显示的数据，7 天中运行的所有结果都满足 85-115%的 USP <643>中的规定，相对于 100%，最大的偏差只有 4%。这些数据证明在整个 7 天时间内，仪器保持了极好的稳定性。

因为水是取自一个龙头并且由手旋紧盖子，而不是采用在线取样，因此存在潜在的碳污染。瓶与瓶之间的结果偏差主要是来自于取样的过程。虽然如此，我们仍然能够得出结论，低背景的碳浓度是能够一贯得到的。为了进一步证明能够得到恒定的低背景的碳浓度，重复次数之间的偏差显示于表 4，这里我们将相对标准偏差转换为了实际的 ppm 偏差值。由于数据量太大，这里只提供 3 天的数据。

表 4 百分 RSD 以及 ppm 偏差数据

	11 月 9 日		11 月 10 日		11 月 11 日	
	% RSD	ppm 偏差	% RSD	ppm 偏差	% RSD	ppm 偏差
UPW #1	11.12	0.0023	8.53	0.0016	1.15	0.0005
UPW #2	7.6	0.0008	19.93	0.0028	7.9	0.0017
UPW #3	17.35	0.0023	3.26	0.0007	13.28	0.0033
UPW #4	4.47	0.0013	6.78	0.0014	1.29	0.0005
UPW #5	17.15	0.0026	18.9	0.0021	5.67	0.0010
UPW #6	18.75	0.0013	11.35	0.0127	7.6	0.0030
UPW #7	24.29	0.0022	6.19	0.0012	3.52	0.0024
UPW #8	11.95	0.0020	10.32	0.0015	12.27	0.0028
UPW #9	7.09	0.0016	6.44	0.0018	2.03	0.0004
UPW #10	2.78	0.0004	3.51	0.0012	3.55	0.0003

Aurora 1030W 分析仪的另外一个优点是：当你在序列中选择样品类型为系统适应性测试时，仪器能够计算响应效率。这样一来，就能够随时看到仪器是否通过了判据。在图 6 中显示了一个例子。



图 6 结果记录

总结

当正确地制备了标样和储备溶液后，分析仪能够得到完全满足规定的结果。当编制您的实验室标准操作协议的时候，系统适应性标样的保存时间必须被考虑，因为对苯醌的碳含量将随对苯醌物质的升华而降低。



P.O. Box 9010
College Station, TX 77842-9010
Tel: (979) 690-1711 • FAX: (979) 690-0440 • www.oico.com