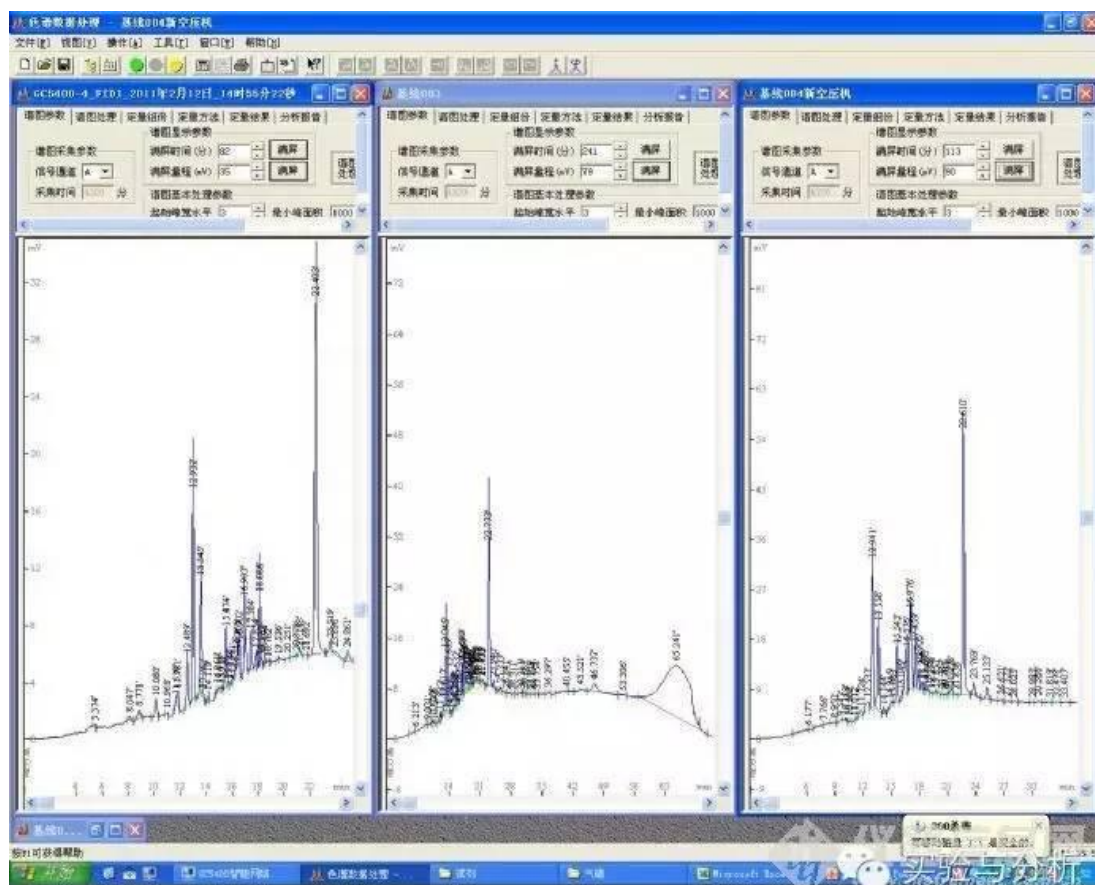


## 气相色谱 15 种常见峰形异变来源解析



在日常色谱定量分析中，出现色谱峰形异变或鬼峰，不但严重影响定量精度，甚至使分析工作无法进行，为此我们把峰形异变常见类型(15种)加以分析，并给出可能原因，供工作经验不足的色谱工作者参考。我们在此讨论的峰形异变是指在色谱分析方法确定后，与曾经记录的已知色谱图比较时，出现某些色谱峰形的偏离畸变或多余峰。或者说，对于一已经设立好的色谱分析方法，由于不要求或出于无奈时有些峰分离不开、拖尾或峰形不对称等并不影响方法的实施情况，不属于上述因仪器故障、经验不足或操作失误造成的峰形异变。否则需要重新审定或修改原来的分析方法。另外，还应指出：由于胡乱安装使用没有评价过的色谱柱可能出现的峰形拖尾，分离不好或峰形畸变，也不属于讨论内容。显然叫一个普通色谱分析工作者，在常规工作条件下去判断色谱柱的优劣，要求似乎高了一些。在怀疑峰形异变寻找可能原因、排除方法之前最好先做以下工作：

仔细核查操作条件，与分析方法要求是否一致；

和当初分析所存的标准色谱图对照，判断是否真出了问题；

逐项仔细观察仪器或设备工作状态，看有无操作失误而引起的出峰失常。

然后在依据以下 15 种异常峰形分析可能原因与排除方法。

### 1.台阶峰：

(1)TCD 热丝被样品中所含卤素、氧、硫等元素腐蚀；

(2)气体流量突变如：注射垫突然漏气，气路受阻等；

(3)记录色谱峰装置故障如：拉线松；

### 2.负峰：

(1)TCD 用氮做载气，由于待测组分在  $N_2$  中浓度不同，热传导值呈现非线性而可能出现负峰,有时可以通过改变载气流量或进样量克服；

(2)操作 ECD 时进样量过大而出负峰，这是由于工作原理由电子捕获转变为电离检测，此时灵敏度还会大大降低；

(3)操作 FID，低电离效率的溶剂(如  $CS_2$ )或杂质出现，使原基流较高的输出基线减小而显示为负峰；

(4)操作 FID，在无极化电压，样品量较大可能出现负峰；

(5)操纵 NPD、FPD 时气流比不合适，溶剂或某些组分会出现负峰；

### 3."N" 或 "W"峰：

(1)TCD 操作，用  $N_2$  作载气由于热传导率非线性引起；

(2)FID 操作时，样品溶剂电离效率低(如  $CS_2$ )，或气流比欠佳时；

(3)ECD 操作时，由于检测器被污染，溶剂峰或待测组分含量较高，或脉冲电源有毛病；

#### 4.舌头峰(前延峰):

(1)汽化温度偏低；

(2)载气流量小；

(3)进样量大，汽化时间长；

(4)汽化室被污染，样品有吸附效应；

(5)样品在柱头有冷凝或色谱柱被污染；

(6)进样技术差(挥发性组分的进样速度太慢)；

(7)峰前出现了“鬼”峰。

#### 5.拖尾峰:

(1)色谱柱安装不合格，样品不能以“塞子”形进入色谱柱，柱与检测器安装的死体积太大；

(2)样品未能注射入柱头中(柱头进样方式)；

(3)汽化管没有安装好或破损，样品只能脱尾进入色谱柱；

(4)化室的温度低或偏高；

(5)载气流量偏低；

(6)进样量大；

(7)载气系统(如注射垫处)有漏气；

- (8)进样器(汽化室)，被样品中高沸点杂质或注射垫残渣污染;
- (9)色谱柱被污染至使被分析组分和高沸点污染物作用;
- (10)补充气未开或偏低;
- (11)色谱柱温度偏低或失效;
- (12)甲烷化  $Ni$  催化剂失效;
- (13)进样技术差(如速度不合适);
- (14)正好有干扰峰(鬼峰)出现(如误用被污染的注射针);
- (15)无极化电压( $FID$ )，此时伴随灵敏度偏低;
- (16)样品前处理有毛病;

#### 6.出峰后基线下移:

- (1)样品量大，特别是溶剂改变了工作状态;
- (2) $FID$  被污染状况发生改变，或气流比发生变化;
- (3)系统出现漏气，或出现堵塞;
- (4)色谱柱被污染;
- (5)样品处理不当，如：样品中有些物质和固定相发生作用;

#### 7.程序升温时基流增加(漂移大)，噪声增加:

- (8)色谱柱需重新老化或失效;
- (9)新换载气纯度欠佳;
- (10)过滤器失效;
- (11)样品前处理不当，如：杂质干扰物太多;

(12)灵敏度太高。

(13)数据处理装置的判峰参数设置不合理。

## 8.圆顶宽峰

(17)样品量大超出了色谱柱容量;

(18)汽化温度低;

(19)色谱柱没按要求安装;

(20)检测器工作状态不对,如载气太小、没开补充气;

(21)数据处理装置的判峰参数(半峰宽)设置偏大;

## 9.平顶峰(未到满量程):

(1)样品量大,放大器量程高,衰减大,信号输出饱和;

(2)检测器已工作在饱和区;

(3)数据处理输入信号极性接错,或零点失调;

## 10.基线出现波浪状峰:

(1)高灵敏度操作仪器未稳定之前;

(2)操作 *TCD*、*ECD* 时,柱箱或检测器箱温度周期变化;

(3)环境温度对仪器控温影响;

(4)电压不稳,对柱温控制精度影响;

(5)过温保护设置低于控制温度;

(6)压力(流量)调节阀失调,周期变化;

### 11.原来能分开的峰分不开:

- (1)色谱柱安装不合要求 ;
- (2)色谱柱被污染, 需重新活化 ;
- (3)色谱柱寿命已到, 需更换;
- (3)新更换的气源, 纯度不佳;
- (4)滤器失效, 重新老化或更换;
- (5)色谱柱温度和载气流量需要微调优化(色谱分析一般允许);
- (6)检测器工作状态变化(如 *ECD* 漏气、*FID* 气流比欠佳);
- (7)汽化室被污染, 注射垫漏气;
- (8)样品处理不当, 杂质干扰物太多;
- (9)样技术太差;
- (10)进样量超出了色谱柱容量;
- (11)数据处理的判峰参数, 半峰宽或斜率设置不合理;
- (12)放大器量程或衰减设置失误;

### 12.直角峰

- (1)仪器输出负信号超出了数据处理的范围;
- (2)数据处理装置零点未校正, 或量程设置太大无法判断基线位置;
- (3)数据处理装置输入信号极性接反, 零点设置不对;

### 13.带毛刺峰

- (1)仪器工作不稳定, 噪声大于要求;

(2)数据处理装置的判峰参数，半峰宽和斜率设置太小；

(3)极化电压(FID)不稳；

#### 14.操作条件未变，原来能判别的峰不见了：

(1)色谱柱被污染或失效；

(2)气路系统被污染(如气源纯度低，过滤器失效)；

(3)注射垫漏气；

(4)注射针密封性差；

(5)数据处理的判峰参数，如：半峰宽和斜率设置偏大；

(6)进样方法不对；

#### 15.“鬼峰”(怪峰，多余峰，记忆峰)：

(1)上一次进样的高沸点杂质峰自然流出；

(2)载气不纯过滤器失效使低沸点的污染物冷凝在色谱柱头，程序升温时正常流出；

(3)注射垫未经老化或无隔垫清洗而出的污染峰；

(4)汽化温度太高或严重污染至使样品某些组分分解；

(5)样品某些组分与被污染固定相产生了作用；

(6)色谱柱温度太高固定相分解；

(7)使用了被污染的注射针(本身不合格，手摸或进过易污染的样品)；

(8)样品预处理不完善或用错溶剂；

(9)样品中有空气；

(10)TCD、ECD 等密封性差(漏气);

(11)电源不稳，对控温或放大器有不良影响

(12)色谱柱堵塞物使用不当，如玻璃棉未按要求进行处理;