

## 第一部分 仪器维护和保养

### 第一节 概述

#### 一、仪器维护和保养定义

依据仪器工作原理、结构特点、技术性能高低、适应范围、分析方法和分析目的等，在仪器操作前、操作过程中和操作后应该做一些工作和注意事项。

#### 二、仪器维护与保养的意义

1. 安全 — 在使用仪器时，不要对人造成伤害，例如：高压触电、氢气爆炸、放射性照射或毒物致残等。
2. 合理 — 因为气相色谱仪类型或品种繁多，能满足不同应用领域、不同分析对象和不同分析目的的要求。因此要针对不同的分析目的和方法选择使用适合自己的仪器，既不可高攀也不可低就。实践证明：一台高性能仪器，分析脏的样品，一旦仪器系统被污染，如何维护与保养，再想恢复到仪器原性能水平，有时几乎不可能。另外有人常把当柱箱做烤箱用就更不可取了；
3. 正确 — 统计调查发现，在色谱仪日常操作中出现的故障（有时是假象），50%来源于不正确的误操作和常异操作。
4. 有效 — 分析仪器发展趋势之一就是提高仪器的使用效率，或者说正常运行的时间远远大于仪器维护与保养检修时间。

#### 三、仪器维护和保养的依据

依据仪器维护和保养定义，具体到每一位色谱操作者，由于样品情况、使用的仪器、色谱分析方法、分析目的和要求不同，日常仪器维修保养工作的内容相差很大。换句话说，作为仪器的维护保养内容，要视自己的需要而定，即不能复杂化，也不能任意简化。

##### 1. 气相色谱仪适应范围

原则上讲，凡是分子质量不大、有一定挥发性、在汽化或柱温情况下不分解的物质；或分子量大，但可以通过各种处理、衍生为易挥发的化合物，也可以进行气相色谱分析。具体到目前商品气相色谱仪来讲，一般适用于沸点低于 350℃-400℃ 的组分，高温 GC 可以分析组分的沸点也不会超过 500℃。

##### 2. 样品基本情况

- (1) 样品本身的组成和状态，气态、液态、固态还是混合态，能否直接用气相色谱仪分析？
- (2) 被测组分是热不稳定还是易催化反应。时间、温度和压力等变化是否会引起被测组分的变化；
- (3) 样品中是否有烟尘、悬浮物、高沸点组分和有腐蚀性成分，以考虑样品如何采集获得和如何进行样品的预处理；
- (4) 样品来源容易吗？允许样品的消耗量，以便选择进样方式；
- (5) 不需分析的组分及大致的浓度范围，依据选择那种柱类型和进样技术；
- (6) 每天需要分析样品的次数，两次分析的间隔时间，依据选择自动进样还是手动进样等。

##### 3. 样品的预处理

气相色谱法分析是一门综合的实验技术，我们可把色谱分析过程归纳以下四个阶段：a. 样品采集；b. 样品制备（予处理）；c. 色谱分析；d. 数据处理与结果表达。如果样品采集和前处理比较成功，在色谱分析和数据处理时，即使选用的色谱仪所配用的检测器灵敏度不高，柱分离效率较低，数据处理装置性能、功能一般，也能获得比较理想的实验结果。反过来说，若所选购的仪器和数据处理装置配置较高，又选择了一根高效色谱柱，那么可大大降低样品的予处理过

程。在目前色谱分析中，耗时、费力和效率低的样品采集与处理，仍是整个色谱分析中的瓶颈，一般统计，样品采集和处理时间，有时要占整个分析时间的三分之二。应当指出，无论是何种最先进的色谱仪、真正高性能色谱柱、最完善的数据处理装置等，都不能从一个采集处理不当样品，得到满意的分析结果。需要考虑样品予处理的原因主要有：

- (1) 不能直接进样分析：如：a. 品种繁多（含水、氧等对仪器和色谱柱的不良影响）；b. 样品组成及其浓度复杂多变（基体对待分析痕量组分干扰大）；c. 样品物理形态广（黏度、固体、多相性样品）；d) 直接分析时干扰因素太多；
- (2) 考虑用样品予处理方法来 弥补现有仪器或分析条件的不足，如：a. 现场环境不允许（如时间）；b. 样品的状态、不稳定性或化学活性；c. 现有分析条件不允许；d. 选购的仪器、设备条件不具备；e. 操作人员的技术水平限制等；

#### 4. 分析目的和要求

痕量分析基本上要用到仪器的最高性能（除非对样品进行浓缩和转化处理）和各种专门功能，因此，作为实现痕量分析仪器维护保养工作要求最高，内容最多。分析要求：a. 定性还是定量分析，还是两者兼顾；b. 定量分析在那个数量级：常量： $10^{-1} \sim 10^{-3}$ ；半微量： $10^{-3} \sim 10^{-5}$ ；微量： $10^{-5} \sim 10^{-7}$ ；痕量： $10^{-6} \sim 10^{-9}$ ；超痕量： $< 10^{-9}$ ；c. 定量的精度和分析准确性要求，若属半定量分析，无论色谱分析方法或仪器维护保养就要简单得多。

#### 四、仪器类型和维护保养的关系

气相色谱仪可以依据 a. 分离原理；b. 色谱柱的类型；c. 应用范围等多种方法分类。从仪器维护保养工作和内容来看和仪器使用范围关系最大。这种分类方法又可分为：

第 1 类（分析用）：包括在线分析（工业色谱）和离线分析两大类。离线分析又包括实验室用和野外用（便携式）两类。实验室用又分为多检测器及多功能、单检测器（简易）和专用三种；

第 2 类（制备纯物质）：分为定性用小型制备辅件和工业级制备用大型装置（仪器）；

第 3 类（物质的物化常数测定）：又分单一常数（比表面积）和多种常数（比表面积和孔径分布）等。

#### 五、带有自诊断功能的气相色谱仪

带有自诊断功能的气相色谱仪，除具有通常色谱仪功能外，本身还一台测试装置，它能起到测试自身诸多性能和工作参数的作用。使用仪器自诊断系统，能提供的大量的特别是电子部件与电子线路信息，大大提高仪器日常维护保养和故障排除的工作效率。

- (1) 提供保证人身和仪器安全的信息
- (2) 您能做什么工作？不能做什么工作？
- (3) 防止或减少误操作
- (4) 警示作用
- (5) 当出现不能自诊断的故障时，提供分析原因和排出故障的最佳方法；
- (6) 自动记录储存仪器运行中自检、自诊出现问题的时间和内容，及时提供有关硬件，电子系统潜在故障信息以及对分析结果的影响，有利于确保仪器正常工作和分析结果的可靠性。

#### 六、数据处理装置和维护保养的关系

气相色谱定量分析的依据是被测组分的峰面积（或峰高），因此正确的判峰，精确测量峰面积（或峰高）是对色谱数据处理的最基本要求。在色谱数据处理时，人们发现：由于数据处理性能或功能欠佳，或由于判峰参数，测峰参数不易设置合理，会使辛辛苦苦选配的 GC 分析系统和千方百计优化色谱分离条件而获得的痕量组分峰发生畸变，有时，还出现峰没有检测到或误判等情况。

## 第二节 仪器安装使用说明书解读和仪器安装环境

### 一、安装使用说明书

任何厂商生产的气相色谱仪，安装使用说明书前言中，都特别强调安装使用仪器之前，一定先仔细阅读说明书，这是因为有许多人没有按此要求做，曾出现了不少伤害操作者或损坏仪器的事故，例如触电害人、高压气瓶爆炸人员牺牲、色谱柱箱爆炸仪器损坏或放射性污染等，另外也会导至误操作。

#### 1. 仔细阅读安装使用说明书的意义

- (1) 实现安全安装和操作；
- (2) 尽快完成仪器安装验收，以便投入使用；
- (3) 通过核查仪器主要性能、适应范围和成套性等，确定所购仪器和分析任务要求是否吻合，以便有问题可及时和厂商联系解决；
- (4) 作好仪器安装启动前的必要准备，防止没有必要准备就安装验收造成的时间浪费。另外，根据说明书指导，事先学习掌握必要的基础知识，在仪器安装启动和验收时，便于与和服务人员交流、咨询，以防厂家人员离开后，仪器马上出现问题，自己又无对策的现象发生；
- (5) 仪器使用出现问题和故障，约 50%的原因来于错误的操作和仪器的维护保养不到位，只要仔细反复阅读说明书，上述问题基本能得到克服；

#### 2. 安装使用说明书的解读

安装使用说明书，是一台仪器合理正确安装、有效操作、维护保养以及仪器常见常故障诊断和排除等有关知识的大全，它是操作者使用仪器的指导性文件。

- (1) 说明书内容应与仪器主要组成，即成套性相吻合。成套性说明厂商根据合同要求给客户提供仪器、附件以及有关文件是否符合和齐全；
- (2) 仪器主要性能指标和仪器的适应场合，是否符合本单位或分析任务的要求，实际做分析时，是否需要再添加什么设备或条件，如经常需要考虑的：a. 样品予处理问题；b. 标样和进样方法；c. 配备什么档次的数据处理等；
- (3) 仪器安装环境和必备条件  
通常要求仪器一定要在符合安装条件下安装，但实际情况有些条件暂时或永久不能满足，在此情况下一定要作到心中有数，尽可能减少影响，另外还有利于在操作出现故障时分析原因；
- (4) 说明了仪器主要组成部件的工作原理、操作要点、使用中注意事项。这一部分是操作者合理、正确、安全、有效的使用仪器的核心内容。特别对于有创新的高档仪器，可能有些部件工作原理或操作要点，只凭说明书简要说明无法理解清楚，这时最好参考有关资料或及时咨询厂商，搞不明白之前最好不启动有关部分，否则极易对仪器造成损伤；
- (5) 仪器验收方法和验收实验条件

原则上讲，仪器出厂前基本上是按说明书上给出的方法与条件，调试并取得合格证书的。通常在工厂中，要求技术性能和调试项目比说明书所列更严一些，以确保仪器质量。为了方便验收，厂商提供了生产调试的有关实验条件、性能指标和谱图，用户可依据说明中所列条件和要求验收仪器。测试结果得到仪器主要性能指标应于说明书上给出相同或优于，所得谱图应吻合或基本相似，否则为不合格产品。

- (6) 仪器故障现象、可能原因和排除方法

一般说明书中所列仪器故障有很多部分已超出了仪器本身，比如：色谱柱问题、分析方法不完善和数据处理选配使用不合理等，千万不能按说明书给的条条办事，比如：基线噪声大，原因之一可能是 FID 喷嘴污染，曾有人不问青红皂白，一出现基线噪声大马上拆洗检测器，由于不得法把喷嘴拆断。

### (7) 制造厂商的保证

这一内容是制造厂商，在有效时间内，对仪器质量进行三包的服务保证，用户一定注意在收到仪器后，应及时请厂商安装启动验收仪器，防止超过有效期，造成经济损失和不必要的麻烦；

### (8) 说明书中常常标有“危险”、“警告”、“小心”、“注意”等字句，除了从字意上理解含意不同外，更重要的是提醒操作者，对问题处理不当可能对本人和仪器造成的伤害或不可挽回的损失，例如：

- ① “危险”—— a.不能带电检修仪器；b.某处高电压防止触电；c.氢气累积后会爆炸等；
- ② “警告”—— a.. TCD 不通气时不得通电；b. ECD 不得随意拆装以防放射性；c. 仪器后方不得存放易燃易爆物品以防失火；d. ECD 不通气干烧会大大降低寿命，不操作时应及时拆下妥善保管；E.稳流阀不能当开关阀使用等；
- ③ “小心”—— a.汽化室工作时赤热小心烫损； b.老化玻璃柱后，严防柱脱落；c.气体发生器输出气，一定要进行除湿和除去除有机物方可接入仪器，否则管路污染后很难清洗；
- ④ “注意”----- a.任何过滤提纯气体的材料都有寿命，应注意随时更换或再生，否则反而成了污染源；b. 任何注射垫都有注射使用次数，使用中记录进针次数，及时更换；c. “O”形圈、“Wespel”密封垫升高温降温后有可能漏气，应及时拧紧 1/3~1/2 圈； d. 高压气瓶总阀每日工作完毕一定关死，并把余气放掉，否则漏气时不但浪费，若是 H<sub>2</sub> 还有危险等；

### (9) 生产厂商无责的服务范围

- ① 与本仪器无关引起用户的经济损失、人员伤害、服务的中断或以后伴随的损失；
- ② 用户滥用、不小心、改装或接上不应接的设备，所造成仪器损伤或降低了仪器性能；
- ③ 非授权的服务中心或代理厂商进行维修后的服务等。

## 二、气相色谱仪的安装环境

目前国内绝大部分用户对气相色谱仪要求的安装环境，并没有引起注意和足够的重视。

### 1. 环境温度

国产实验室气相色谱仪均能满足在+5℃ ~35℃环境温度下正常工作。但从保证仪器良好性能（柱箱最低控温：室温在+10℃左右）考虑和操作安全讲，推荐使用温度 15℃ ~ 28℃ 为好；

### 2. 湿度

仪器的绝缘电阻、绝缘强度和仪器泄漏电流能否足要求，关系到仪器的安全运行和仪器稳定性。一般仪器均能在相对湿度<85%的情况下正常工作，使用时应避免由于湿度和温差太大，在仪器上形成露珠或由于维修不挡引起绝缘电阻（强度）减小，至使泄漏电流增加。为确保仪器安全和正常工作，建议环境相对湿度最好不超过 60%；

### 3. 安装地点和所占面积

仪器应安装在牢固、稳定和水平的水泥台或实验室专用的工作台上，避免安放在可移动车和普通桌面上，若安装在金属桌面上，一定要铺上绝缘橡胶板以防电磁干扰。仪器周边要留有足够的空间和距离保证运行安全和维修方便。另外，仪器后方不宜放置易燃物品，

特别注意：

- (1) 高档次仪器为了程序升温后降温，开门一般设在仪器后方，有时排出的气流温度高达 400℃，为了及时散热和防止热风吹到某些塑料物上，仪器后开门离墙距离最好大于 0.6 米以上；
- (2) 仪器的电路和气路管线，绝大部分都通过仪器后面连接，对于电器连接要牢固可靠以防触电；对于气路连接的过滤器要易于捡漏查看，特别是氢气管路最好每天工作前做例行检查和试漏；

#### 4. 电源配电板

目前看到多数用户使用一般的市售电源接线板，这对于长期和固定用做仪器供电是不安全的，有条件的一定要在墙壁上配备专用供电电源，它有以下好处：

- (1) 确保相，中，地不会接错；
- (2) 有安全的地线（视单位供电方法有关）；
- (3) 能和照明电、大功率设备（频繁启动），如空调和马佛炉等分开供电，已保证供电容量；
- (4) 除自己备有过电保护外，有利于在紧急情况或下班后及时切断总电源；

#### 4. 电网电压

通常气相色谱仪，能在电网电压波动 $\pm 10\%$ 之内正常工作。为了确保仪器在高性能下工作，最好电网电压波动要 $\angle \pm 5\%$ 、频率变化 $\angle \pm 1\text{Hz}$  和瞬间波动不超过 $\pm 5\text{V}$ 。对于某些地区，当仪器基线突然不稳定时，首先应核查电网电压情况或检测电源本身是否被污染；

#### 6. 稳压电源

除非本地电网电压波动经常超出允许范围，否则不推荐仪器必备稳压电源，因为，仪器能抵遇正常的电网电压波动，再好的稳压电源也无法稳定瞬时波动较大的电压。另外，某些稳压电源由于工作原理关系，不但干扰仪器的控温，有时还使得某些型号仪器不能正常工作。若需采用稳压电源时，其功率必须是仪器总功率的 1.5 倍或略大，太大也是一种浪费；

#### 7. 地线

为增加仪器的稳定性或安全要求，气相色谱仪、数据处理装置和相关设备最好配备一根符合要求的地线(和电源地线性质不同)，但是一般实验室制作一根高质量的地线并不容易，为了安全，建议正规的实验室还应安装一根安全合格的地线。目前经现场考察绝大部分用户操作气相色谱仪，并没有安装地线也能正常工作。但应注意，特别是初次安装仪器的用户不要采用金属工作台，否则周围电磁干扰较大时，造成的对仪器的稳定性的影响。另外也不要随使用自来水管做地线；

#### 8. 电磁干扰

电磁干扰目前很难用量加以考核，另外与仪器操作灵敏度亦有关系，总之是否影响仪器工作，在安装使用中要视情况给以注意；

#### 9. 震动量要求

多强的震动仪器不能承受，目前也无法考量，只能以实操不影响为限。曾发现某单位实验室附近有冲压气锤工作，而影响仪器基线抖动的例子；

#### 10. 腐蚀性气体

气相色谱仪设计的是一种常规实验室用设备，除非有三防要求，一般很少设有防腐措施。当安装环境中存有腐蚀性气体时，往往对仪器接线触点、连接件、电路板等造成损伤或接触不良，而引起仪器故障，严重时会使仪器提前报废；

#### 11. 空气的流动与波动

浓度型（TCD ECD）比质量型（FID NPD FPD 等）检测器，对空气的流动与波动

敏感；高灵敏度操作时对气流波动和流动也敏感等。因此，要注意避免把仪器安装在空调、暖气附近或风扇直吹仪器的地方；

### 12. 阳光

安装光电检测器的仪器（FPD、PID）时，绝对避免安装在阳光直射的地方。另外，不同类检测器响应特性不同、要求灵敏度不同和仪器档次不同，对阳光的敏感程度也不同；

### 13. 通风

目前分析的样品毒性越来越大，当采用非破坏性检测器（TCD、ECD、PID等）、虽然被分析物已燃烧分解，但也可能生成有毒物质时、仪器在运行时保温材料杂质溶出、样品的挥发物和塑料受热等也会污染环境；另外操作TCD用H<sub>2</sub>作载气、FID熄火、氢气路没关死时，会有大量氢气积累等均能引起爆炸等。鉴于以上三种情况都要求安装仪器的地点要有通风设备，具体开启时间和周期要视实际情况而定；

### 14. 灰尘

一般仪器设计时都注意了防尘问题，但是为了通风散热，仪器不可能无通风口和盖，有时为了性能要求某些部件，如检测器或切换阀还需安装在易通风散热的仪器外部，所以仪器安装地方应尽可能放在尘土少的地方。平时除保持清洁外，不用时最好用加盖仪器罩。实践证明防尘对保证仪器的稳定性和重复性十分有利；

### 15. 仪器安放位置和顺序

经常发现许多用户不按说明书要求的左右乱放仪器。正确放置有利于操作安全、连线方便、便于维护保养和节省空间等；

### 16. 明火

为了仪器稳定工作、氢漏气时安全等，仪器周围3米之内不要设置明火；

### 17. 良好习惯

操作放射性或化学发光检测器（ECD、HID、Hell等）工作过程中，周围环境可能或多或少被污染，操作者应避免在工作区内饮水和吃食物等。另外也不应把仪器放在办公室和饮水休息的地方。

## 第三节 样品和进样

### 一、样品

#### 1. 标准物质和标准样品

标准物质和标准样品在国外一般是同一含义，在我国两者的主要区别是：标准物质是作为量值的传递工具和手段，其特征值的准确度很高，而标准样品是为了保证国家标准，行业标准的贯彻执行，而制订的国家的实物标准，它不能脱离标准，具有很强的针对性和实用性，也可称为配制的标准物质。

##### (1) 标准物质和标准样品在色谱分析中的应用

- ① 制作定量的工作曲线；
- ② 验收评议仪器；
- ③ 校正评定分析方法；
- ④ 技术仲裁的依据。

##### (2) 标准物质的定义和等级分类

标准物质的定义为，具有一种或多种足够均匀和确定了特征量值，并具备：定值准确、稳定性好和均匀性好三个基本条件。标准物质一般分为三个等级：

- ① 基准物质；
- ② 一级标准物质；
- ③ 二级标准物质，日常分析中常用二级标准物质，它是通过与一级标准物质相对比较定值

或用其他方法定值的标准物质，其均匀性、稳定性和定量值结果的准确度能满足常规分析和监测工作的需要。另外，在实际工作中，有条件的科研单位和企业根据规定要求也可以自己制备标准溶液或标准气体，**显然用此标准物质定值结果的准确度不具有权威性。**

(3) 在正式分析时选择标准物质应注意以下几点

- ① 必须使用国家颁发的有许可证的标准物质，并注意标准的有效期，使用新的批号时最好进行对比测试；
- ② 标准物质的基本组成与被测样品的组成越接近越好，这样可以消除基体效应引入的系统误差；
- ③ 标准物质的准确度应比样品分析要求的准确度高 3~10 倍；
- ④ 用于评定分析方法时，应选择浓度水平接近，分析方法定量上限和下限两个标准物质标定，方能保证在分析浓度范围内得到可靠的数据；
- ⑤ 最大取样量不能小于标准物质证书规定的最小取样量，否则标准不宜使用，要重新选用最小取样量更小的标准物质；
- ⑥ 应选择物理状态与被测样品一样的标准物质。

2. 一般无机化合物做气相色谱分析中的问题

GC 分析对样品的基本要求：挥发性高和热稳定性好，但除永久气体和少数卤化物外，绝大部分不具备这些性能，它们沸点高不易生华，化学性质活泼，直接用气相色谱分析在技术和相关材料上有困难。因此，需要把这些无机物金属离子与一些有机试剂作用生成螯合物，在通过化学转化使之具有高挥发性和热稳定性。但一般的金属螯合物在金属柱上易催化分解，常用玻璃柱或聚苯乙烯柱，另外，选择担体或固定液也要特别注意。

3. 什么气体样品不能直接采样（注射针、采样瓶、气体六通阀）进样分析

- (1) 气体温度已接近它的露点；
- (2) 气体中的有效组分能和进样系统反应；
- (3) 气体压力高于 0.35MPa
- (4) 气体压力低于大气压；
- (5) 气体气流，输送到分析地会被冷却；
- (6) 气体中某些组分不稳定，可能会进一步反应或附加反应；

4. 液体样品采用瓶装和液体进样阀进样时应注意的问题

- (1) 液体温度低于它的沸点；
- (2) 液体是均匀的；
- (3) 液体是低粘度的；
- (4) 液体或所含的任何组分不和进样系统反应；
- (5) 液体已采取措施不会再发生进一步的反应；

5. 不稳定化合物分析防止分解的几种方法

- (1) 采用玻璃柱，有些情况也可以用纯镍柱，它们惰性好，没有不锈钢柱壁的催化作用；
- (2) 采用柱头或改用带玻璃衬管的汽化室进样，以减少汽化过程中样品和有催化表面材料接触；
- (3) 选择那些对样品尽可能影响小的固定相；
- (4) 色谱柱的温度要尽量低；
- (5) 对样品进行衍生化处理，即把不稳定的化合物转化成稳定化合物。

6. 样品在分析过程中，可能分解的部位和现象

在气相色谱分析中，进样和分析过程中产生分解是一个经常遇到的问题，处理不当对分析定量结果将产生很大影响，如何判断样品是否分解，主要依赖于个人的实践经验，一般操作者只能通过在不同实验条件下，通过实验加以判断。通常有以下 4 种可能产生部位和现象：

- (1) 分解部位在色谱柱头前迅速产生, 分解产物比原来的样品组分有更大的挥发性, 在保留时间较短处, 出现不该出现多个峰, 而在该出峰的地方反而没有峰;
- (2) 分解部位在色谱柱头前迅速产生, 分解产物不挥发或对操作检测器不敏感, 现象是进样无色谱峰或有部分分解峰比预计的小;
- (3) 分解在整个分析过程中, 在色谱柱中逐步发生, 产物为挥发性物质, 现象为类似于基线漂移一样的伸舌头峰, 峰最大处恰恰是被分解组分的保留时间;
- (4) 分解在整个分析过程中, 在色谱柱中逐步发生, 产物为不挥发物或对操作检测器不敏感, 现象可能有进样而无色谱图, 或峰面积比预期的小。

#### 7. 含有水的分析

常量和微量水都可以用气相色谱 (TCD) 分析, FID 是唯一能进水样的检测器, 但由于水本身的性能, 在色谱分析中, 当遇到含水的样品还应引起注意。

- (1) 和常用溶剂 (正己烷 140) 相比, 水的蒸发膨胀体积 (1010) 最大, 当使用的衬管体积小小时引起进样时倒罐现象;
- (2) 对于许多固定相, 水的润湿性和溶解性较差, 当水进入色谱柱, 不能在色谱壁上形成光滑的溶剂膜, 均匀地流过色谱柱, 而形成水滴导致柱性能变差。若在较低柱温情况下, 部分水以液态流过色谱柱, 会使在水中有较好溶解性组分表现出峰形展宽, 在极端情况下出现峰分裂;
- (3) 水能使许多固定相降解, 不但影响了柱性能, 还会在分析过程中反映出峰分辨率变差, 基线漂移和噪声增加;
- (4) 采用柱上进样时, 不挥发的化合物, 如水溶性盐类被液态水带入色谱柱, 会造成对柱和系统的污染;
- (5) 大量水存在, 也会使 FID 熄火, 微量水 ( $10^{-6}$ ) 会使 ECD 的灵敏度降低或线性范围变窄等。

当必须分析含有水的样品时, 可以选择色谱柱和色谱分析条件, 尽量减小水峰对它峰峰的干扰, 如改用交联键合色谱柱、色谱柱温度要大于  $100^{\circ}\text{C}$ 、在水样中适当的加入有机溶剂等。通过以上分析不难看出, 水不是一个常用或理想的溶剂, 由于水的特性, 在遇有水的情况, 要加倍谨慎处理。

#### 8. 判断样品是否脏的简单方法

在色谱分析中, 使用样品太“脏”, 不但加大了维护保养频率, 有时还可能损伤了色谱柱和检测器, 造成分析工作无法进行。判断样品是否“脏”简单方法, 是将  $1\mu\text{l}$  样品注射到显微镜玻璃片上, 放在进样器旁或单独加热约 20 分钟, 如果放原样品处有明显残留物说明样品脏。

### 第四节 色谱柱

#### 一、色谱柱的选择是否理想的几个标准

1. 满足分离的前提下, 能实现快速定性和定量分析;
5. 首选填充柱, 其次毛细管柱。若选用毛细管柱, 要首选大口径后选小口径;
6. 柱长越短越好, 柱容量 (允许进样量) 越大越好;
7. 气-液色谱中, 固定液用量越少越好;
8. 固定相使用的温度越高越好;
9. 色谱柱老化 (活化) 时间短、抗污染强、再生频率低和使用寿命长;
10. 柱本身稳定性好, 定性定量精度高;
11. 谱柱的成本低, 对仪器性能要求相对也低等。

#### 二、色谱柱的密封

1. 柱密封漏气，可能引起的问题

- (1) 氧气渗入减小了信/噪比；
- (2) 色谱柱氧化流失，柱效下降；
- (3) 样品流失或引起的分解；
- (4) 保留时间重复性变差；

2. 色谱柱密封材料

色谱柱密封材料不同，允许使用的最高温度和柱类型也不同，目前常代用的几种材质是：

- (1) 金属（铝、铜、不锈钢等）仅适用填充柱，最高温度可达 450℃，但有的密封结构不可重复使用；
- (2) Vespel (100%)，适用填充柱和毛细管柱，安装方便、耐温可达 280℃，但程序升温后，易失去密封性；若用于 NPD，环聚物流失会干扰分析；
- (3) 石墨（100%），通常用于各种毛细管柱，也可用于填充柱，耐温可达 450℃、装取方便、可重复使用；不太适合 MS 和对氧敏感的检测器；
- (4) Vespel（85%）/石墨（15%）的复合材料，适合于各种类型的色谱柱和检测器。耐高温（可达 350℃），装取方便，一般可重复使用，但要注意定时检漏；
- (5) 橡胶密封垫（含硅、氟、氯等），耐温不会超过 250℃，可用于各种柱型，通常用于玻璃填充柱密封。

3. 色谱柱重新安装时密封

- (1) 安装位置（尺寸）要重现，否则引起峰灵敏度变化；
- (2) 安装时小心，防止碎渣进入色谱柱引起峰形拖尾；
- (3) 不需要拧得太紧；
- (4) 使用清洁的密封垫，避免用手接触密封垫，以防手上的油脂污染；
- (5) 密封垫安装前，要仔细检查有无损伤，以防安装后引起问题后不宜分析排除；
- (6) 对那些不宜重复使用，如石墨密封垫，要注意重新安装柱时及时更换。

三. 毛细管柱安装注意事项

正确安装毛细管柱不但减少可能的反工，提高工作效率，且可大大延长柱寿命。

- 1. 在安装毛细管柱的仪器首先应进行维护检修，确认仪器功能和性能可以满足要求。并核对所用注样系统、衬管规格和形式是否合乎要求；
- 2. 细管柱分析对气源气体的纯度要求一般比填充柱高，原有净化装置要重新活化或更换，原来无净化装置要配齐。若使用氮气发生器，更应注意载气纯度，净化目的主要除去氮气中的水分和氧气，纯度应达 99.995%或更高；
- 3. 查进样隔垫和汽化衬管有无被污染，并着重检查衬管是否达到密封要求；
  - a) 检查检测器（如 FID）是否需要清洗，喷嘴密封是否良好，以保证痕量分析的仪器灵敏度；
  - b) 仔细检查毛细管柱是否有断裂或损伤；
- 4. 安装时从柱架将色谱柱两端，各饶开大约 0.5m 以利于安装方便，避免柱的锐断损伤。通常用切割器在两端各切去 1~2cm 以保证安装质量，注意刀口平滑无毛刺。切割时仅对聚酰亚胺涂层上轻划出一画痕，不要试图割断石英管本身；
- 5. 为避免碎屑进入柱内，柱两端向下各套上安装螺母和石墨垫圈。两端插入长度视不同和型号 GC 的安装要求为准，安装时可用涂改液标记；
- 6. 再一次用放大镜检查两端切口，是否因套螺母和石墨垫过程中堵塞或损坏了切口，否则重新处理；
- 7. 将柱进样端插入进样器口并确保位置适当，用手拧紧螺母，直拧到柱上下不滑动后，再用合适的扳手拧紧 1/4 ~1/2 圈；

8. 接通载气和设定柱前压，确定合适的柱流速后，柱接检测器一端浸入无毒溶剂（如水）中观察有无气泡（防止柱中无载气加热损坏柱），若正常擦干毛细管柱端残留溶液，参考柱入口安装，把此端安装在检测器入口。然后对柱两端一进样口和检测器进行检漏。
9. 检查隔垫清洗气路和分流阀能否“开”与“关”。依据分析方法要求，设定调整隔垫清洗流量、分流流量或不分流的进样时间。若使用 EPC，按方法要求编制控制程序；
10. 柱加热前务必用载气先吹洗 10 分钟左右，以赶出残留在柱中的氧气。若毛细管柱两端暴露在空气中的时间很长（几天），吹洗时间最好延长到 1 小时以上；
11. 再次确认毛细管柱没有任何部分贴在柱箱壁，否则升温后会损伤柱的保护层；
12. 设定进样器和检测器的温度，并加热控温，同时核查载气柱前压、隔垫流速和分流比等，调整尾气气、空气和氢气后点燃 FID 火焰（操作 FID）；
13. 设定色谱柱老化的初始温度，加热并恒温观察仪器的基线，待仪器的基线基本稳定后，注射非保留物质——甲烷（FID），以检查毛细管柱安装是否基本正确。如果峰形有拖尾，再次检查进样器(衬管)安装是否有问题；若峰太宽检查检测器的设置和流速；若峰形对称可以进行柱老化程序；
14. 老化色谱柱  
是否进行老化程序可按产品说明书进行。一般讲，柱温应从室温升到一定温度，终点温度为待测样品要求操作温度以上 20℃，升温速度一般不要太快（8℃ /分钟 ~ 10℃/分钟），达到终点温度后，恒温 1~2 小时或更长。若允许接检测器，在老化过程中会观察到基线逐渐趋于稳定。另外，带有自动老化程序的仪器，也可以反复几次自动老化效果更佳。但应特别注意，在观察基线稳定过程中，始终不见好转或空白程序升温时，始终出现杂峰即“鬼峰”，应立即停止老化，除再次检漏并更换注射垫和衬管外，要着重检查进样口或检测器是否被污染，必要时进行清洗。老化中若不观察基线，长时间过度老化，色谱柱将改变柱的原来的性能或减少寿命。另外，若用“Vespel”柱密封垫，高温老化后要再次拧紧防漏；
15. 安装一根新色谱柱，色谱柱都应带有性能测试图，在相同实验条件下，若能得到与标准测试相同或相似的图谱，就算基本完成了新柱的安装、老化与测试；
- 16 试进待检样品的标准样品，按分析方法调整优化实验条件，一旦对仪器和柱效比较满意便可进行被测实际样品分析；
17. 特别注意：仪器的灵敏度、基线的稳定性和新毛细管柱的老化程度等均是相对而言，只要满足了分析任务的要求就可以实样分析，千万不要过分提高仪器稳定性要求，以免得不偿失。

#### 四. 毛细管柱的维护保养

在毛细管柱的使用过程中，主要是如何防止过分固定相的流失，因为固定相流失会使柱效能降低和柱报废。色谱柱固定液流失是自然现象，是热力学平衡过程，是难以避免的。为了加强色谱柱维护和保养，引起固定相过分流失可能性有以下几种情况：

1. 普及涂渍式色谱柱，柱固定液是聚硅氧烷通过聚合物本身的取代基形成环状分子，聚合物碎片之间由于取代基作用也可能形成一些短键结合物碎片，当这些碎片从色谱柱流出进入检测器中会形成信号，基线随着温度升高而上漂，因此所有色谱柱在不同情况都有不同程度流失；
2. 新型键合交链型色谱柱，虽然克服了大量固定液流失，但是化学结合率通常不到 90%，在温度不断变化中，也会有不同程度的流失；
3. 在使用过程中，难免气路系统中有氧或非挥发性污染物，氧气会导致固定液氧化分解，而污染物起着催化作用，且温度越高影响越大，所以柱流失决定柱的终温，终温越高流失越大

4. 减少或避免色谱柱固定液流失主要措施:

- ① 尽量使用高纯氮 ( $N_2$ ) 作载气 (纯度 99.999%以上);
- ② 注意载气的净化, 以除去载气中的氧和碳氢化合物;
- ③ 所有气路中的材料和密封件最好为金属件(不含衬管和色谱柱), 以防长期使用中漏气;
- ④ 经常检查确保毛细管柱系统的密封性, 以防氧和其他物质对柱的污染;
- ⑤ 柱的使用温度尽可能低;
- ⑥ 为预防难挥发物进入色谱柱: a.充分进行样品予处理; b.使用填有石英棉的衬管; c.安装予柱等。

五. 影响色谱柱寿命的几个因素

1. 色谱柱破损

石英毛细柱的聚酰亚胺涂层, 如有少许破损就很难在保护脆弱的石英毛细管。当柱箱连续地加热和冷却、柱箱风扇的震动和柱架等都会对毛细管造成应力, 最终在色谱柱有弱点处破裂。大内径柱更容易破裂, 也就是说, 在操作 0.45~0.53mm 内径柱时, 要比 0.18~0.32mm 内径柱更要小心。

2. 热损伤

超过色谱柱温度上限, 会造成色谱柱固定相和管表面加速损坏, 色谱柱的过量流失会使活性组分拖尾, 降低柱效。一般热损坏是一个很慢的过程, 但有氧存在时, 会大大加速热损坏。另外在有漏气情况下, 色谱柱过热也会加速损坏或永久性损坏色谱柱;

3. 氧损伤

氧是毛细管柱的大敌, 在接近室温下, 不会对色谱柱有太大损害, 柱温升高时会严重损坏色谱柱。对于极性固定相, 即使温度和氧浓度很低时, 也会发生严重损坏。虽然, 短时间地暴露在空气中, 如注射空气或更换隔垫不会有太大问题, 但也应避免。

4. 化学损伤

有少数化合物会使固定相遭到破坏, 不挥发性化合物 (高分子量或高沸点), 进入色谱柱常常会降低色谱柱的性能, 但是不会破坏固定相, 有条件时这些沉积的残留物可以用溶剂冲洗而除去, 能恢复色谱柱的性能。要避免进入色谱柱的主要化合物是无机和矿物碱和酸, 这些矿物碱和酸不会挥发, 通常积累在色谱柱的前端, 如果使其停留在那里就会破坏固定相, 使色谱柱过早的大量流失, 使活性化合物拖尾, 以及/或使柱效下降, 其征兆和热损坏及氧损坏类似。由于化学损坏多发生在色谱柱的前端, 所以可把色谱柱的前端切掉 0.5~1m, 在比较严重的情况下, 可以截去 5m 或更长的一段。如果使用保护柱就会减小色谱柱被损害的长度, 但是需要经常处理或更换保护柱。酸或碱还常常会破坏石英管内的去活表面, 因而会引起活性化合物的峰型变坏;

5. 污染

气相色谱中, 毛细管色谱柱被污染是很普遍的问题, 不幸的是, 它和各种各样常见的故障相似, 常常被错误的判断为其它的故障, 虽然被污染了的色谱柱并没有损坏, 但已失去效能。通常有两种基本类型的污染物, 不挥发性污染物和半挥发性污染物。不挥发性污染残留物不能从色谱柱里洗脱出来, 而是累计在色谱柱里, 这样它就成为涂渍了残留物的色谱柱, 因而影响溶质的分配。而且残留物还会和活性化合物相互作用, 甚至造成峰的拖尾会减少峰面积。活性溶质是指那些含有羟基或氨基 (一些硫醇基) 及醛的物质; 半挥发性污染物最后会洗脱出去, 但需要几个小时或几天时间, 半挥发性污染物和不挥发性残留物一样, 他们也会引起峰型变坏和峰面积减小诸问题。此外, 还常常引起基线不稳定 (漂移、噪音增加) 或出鬼峰等;

污染物的来源有许多, 其中进样是最主要的来源。生物液体和组织、土壤、废水、地下水 and 类似的含有大量半挥发的和不挥发物质的基体, 甚至使用彻底的萃取方法, 样品也会

含有少许这些物质并带到注射样品中，几次到几百次进样就会造成残留物的积累故障。柱上进样、不分流进样和大口径柱直接进样等进样方法常常会造成上述色谱柱的严重污染。偶尔污染物来源于气体管路、净化器、密封垫、隔垫的碎屑或其他与样品可能接触的物质（样品瓶、溶剂、注射器、移液管等），这些类型的污染物可能会突然性的引起故障。最大限度的减少半挥发性和不挥发性在样品中的残留物是减少柱污染好方法，然而有时污染物的存在常常是不知道的，因此严格和彻底的净化处理样品是防止污染的最有效方法。另外，使用保护柱可以减轻或推迟色谱柱受到污染的伤害。

如果色谱柱被污染了，最好的办法是用溶剂进行清洗除去污染物（视柱类型）。建议不要使用长时间烘烤的方法，来处理受到污染的色谱柱，因为烘烤时，温度会把污染的残留物变成不能溶解的物质，再用溶剂清洗也无济于事。被污染较严重的色谱柱切断前段，后半段还可以有效使用。另外色谱柱在恒定极限温度下烘烤时间，不宜要超过 1 到 2 小时。

## 六、气-液色谱柱的老化

### 1. 老化原因

- (1) 任何制作好的新柱，在柱涂渍过程中难免在柱中残留有机溶剂或任何固定液都有沸点低的不纯物，不经老化就用于分析，上述低沸点物质大量从柱中流出不但造成基线不稳，有时还会污染检测器；
- (2) 促进固定液均匀与牢固地分布在担体上（填充柱）和柱内壁（毛细管），提高柱的分离效能和消除不良影响；
- (3) 促使柱内固定相（填充柱 PLOT 柱）排布、更加紧凑和均匀，有利于提高柱性能并使其稳定。

### 2. 老化注意事项

- (1) 制作新柱老化时一定不能接检测器。新购色谱柱一般讲出厂前都已经予老化处理，除非在高灵敏度下操作(量程 $< 1 \times 10^{-11} \text{A/mV}$ ，通常不用再老化处理；
- (2) 由于载气中微量氧或管路漏气渗入空气，在高温老化时，会使固定液氧化而导致流失，破坏了色谱柱，因此老化色谱柱时，一定要使用足够纯净的载气（或加净化器）和对气路进行严格的检漏，且在升温老化前保证先通载气 10~15 分钟；
- (3) 老化时载气流量不宜太大（一般 30ml/min 左右），否则在填充柱中会把固定相压到一头，易造成柱效下降和峰拖尾；
- (4) 老化的最高温度

有关色谱柱老化时最高温度如何确定，一般讲老化温度应高于分析使用温度 25℃ 以上，但不能越过固定液允许的使用最高温度。但在许多实际应用中，所谓“最高温度”要视诸多情况而定。

- ① “最高允许温度”中有许多数据是若干年前，用 TCD 测定柱流失而确定的，而目前 FID 要比常规 TCD 灵敏度高出  $10^3 \sim 10^5$  倍，另外，TCD 灵敏度本身也提高了 1~2 数量级，因此，在较高灵敏度观察同样大小流失信号，最高使用温度可能就有所降低，有时允许使用温度可能比最高低 100℃；
- ② 新型检测器不断出现，由于高灵敏度和高选择性，“最高温度”允许值可能比资料中低的多。如 ECD 为获得基线的稳定性，允许最高使用温度比一般的检测器要低 50~100℃；
- ③ 不同厂家生产的同一种固定相所含杂质是不同的，允许使用温度也不同；
- ④ 同一种固定相在不同情况下：a.用于填充柱与毛细管柱； b.微量分析还是痕量分析； c.恒温分析还是程序升温分析； d.制作色谱柱工艺（常规制作还是交联键合制作），允许的最高使用温度都有差异；
- (5) 老化的温度越低越好，原则上讲比要使用的温度高出 25℃ 即可。例如一般非极性或低极

性的固定相柱在 270℃老化不会破坏固定相。实践证明，在低温长时间老化会因固定液被存在的微氧，氧化破坏色谱柱，但可能对程序升温操作降低基线漂移比较有效；

- (6) 老化方法最好采用程序升温并分段老化，每到一定温度保持一定时间。对于填充柱可以在终温一直保持到需要时间为止；对毛细管柱在相同温度程序下，反复老化数次效果更佳。但程序升温速率低对老化效果更好，一般升温速率，填充柱在 10℃/分钟，毛细管柱在 4℃/分~8℃/分为佳；
- (7) 老化时间根据不同的固定液和使用要求相差很大，如：聚乙二醇、聚脂类固定液，由于分子量分布较宽，低分子量成分较多，需要较长时间老化。对于 OV 系列、SP 系列杂质小分子量分布窄，老化时间可短，常规使用老化几小时即可。若仪器在高灵敏度下操作，有时老化时间要延长几倍。另外，用于 ECD 柱的老化需要数天也是有可能的。为尽快了解老化效果决定是否达到要求，有时老化一段时间后，把柱接入检测器通过基线和噪声，来判断是否应该结束老化还是必要的；
- (8) 老化何等程度是根据需要决定的，其标准就是能满足分析时对基线稳定性的要求，过分要求是不可取的。有人曾无限的对柱进行老化，其结果基线是稳定了，可柱已无分离作用了（固定液流失已尽）。换句话说常量分析、微量分析、痕量分析，后一个比一个要求柱的老化程度高；
- (9) 分析目的是定性还是定量，显然后者比前者要求高；
- (10) 操作何种检测器，浓度型比质量型要求高，特别是操作浓度型 ECD，老化时间不但长而且和其他检测器（FID）相比，最高使用温度要低 50℃以上；
- (11) 键合与交联固定相柱的优点和老化：
  - ① 老化时间短；
  - ② 流失低，有利于高灵敏度下操作；
  - ③ 有利于在较高温度下操作，柱寿命长；
  - ④ 对活性组分具有特别高的惰性；固定相在制造上用溶剂漂洗除去低分子量的聚合物碎片；液相的交联键合力与分子之间的作用力大，因此抗氧化能力强，如用键合甲基硅氧烷制作的柱，在 350℃下老化 30 分钟，便能获得极低的柱流失。实验表明，在 170 次柱升温循环老化后和非键合柱比较仍有很好的分辨能力。
  - ⑤ 可用溶剂漂洗方法再生色谱柱。

## 七、气-液色谱柱的再生

当色谱柱使用一段时间以后，柱内由于各种原因，滞留了一些高沸点组分或氧化物等，除柱效性有所下降外，由于温度波动，可能出现基线波动或“鬼峰”。为了去除污染物使柱效和基线恢复到原来的状态，对于气-液气相色谱柱来说，统称色谱柱再生。色谱柱的再生和柱老化有一定区别和不同，它是柱在使用一段时间柱性能下降，经处理后尽量恢复到原来性能的过程。

### 1. 色谱柱在以下几种情况必须再生处理：

- (1) 使一段时间，柱效明显下降；
- (2) 柱被污染，特别是在程序升温时，基线漂移和噪声超过容忍程度或出现“鬼峰”；
- (3) 柱头塌陷，柱床短路或断位（在玻璃柱中容易发现），而出现尖峰或双重峰；
- (4) 峰形展宽，保留时间明显变化；
- (5) 待分离组分和固定相表面非特异性相互作用，引起较早峰的拖尾或出现双峰；

### 2. 毛细管柱再生的几种方法

- (1) 用载气将色谱柱污染物冲洗出来；
- (2) 将柱头截去 100mm 或更长一些；
- (3) 若使用交联的色谱柱，柱在仪器上可以反复注射溶剂进行冲洗。常用的溶剂依次为丙酮、甲

苯、乙醇、氯仿和二氯甲烷，每次可进样 5~10 $\mu$ l，一般能解决问题；

- (4) 交联柱在仪器上冲洗无效时，可把柱拆下来用二氯甲烷或氯仿冲洗，溶剂用量视柱的污染程度而定，一般 20ml 左右。

### 3. 色谱柱再生前应注意的问题

当分析出现问题不能只考虑是柱问题，而马上进行再生。除上述情况外，还应考虑样品处理、进样技术、操作有无失误、数据处理参数有无变更等可能带来的问题后，再考虑柱的再生问题。

- (1) 衬管、予柱和检测器被污染也会引起基线不稳定、出现“鬼峰”或裂解峰；
- (2) 新的注射垫也会引起基线漂移和出现“鬼峰”；
- (3) 衬管密封欠佳、柱安装死体积或检测器固有特性也会引起较早出现峰的拖尾；
- (4) 分析系统发生变化（如漏气严重）也可能使保留时间突变；
- (5) 峰变宽，除柱效下降外也可能由柱外效应引起；
- (6) 进样量太大也会引起峰变宽、拖尾或保留时间变短；
- (7) 色谱柱长时间样品过载，保留时间也会变小等。

### 4. 色谱柱再生时应注意的几个问题

- (1) 如前所述和色谱柱老化一样，不是温度越高越好，时间越长越好；
- (2) 仪器在高灵敏度操作时，如：量程在  $1 \times 10^{-11}$  A/mV 以下，痕量分析程序升温过程中，温度升到大于 180℃ 后，基线明显漂移是不可避免的；
- (3) 填充柱和毛细管柱等不同类型柱，再生方法不同；
- (4) 样品种类、组分、进样量不同或操作时间长短不同，再生方法也不同；
- (5) 仪器本身条件如：气源种类、纯度、净化条件、进样口结构和操作检测器不同，再生柱方法也有区别；
- (6) 高分子量组分对色谱柱污染后，高温再生时间长会导致固定相的老化；使用交联或键合柱最好用溶剂漂洗再生，漂洗溶剂流动方向一定要从柱出口注入。应该注意，毛细管柱交联键合率通常不到 90%，因此会漂洗掉未化学结合的液相部分，所以保留时间和分离状态会有所变化；
- (7) 对于难挥发物，碳化物是不能通过再生除去，对于填充柱最好使用带衬管汽化室进样器，对于毛细管可通过把柱入口切去 30~50cm 的方法除去污物段。有条件的可以使用予柱，把不挥发的有机物、无机物 和颗粒材料阻留在予柱中，需要时更换予柱；
- (8) 在某些情况下，色谱柱要在温度极限附近使用，这时基线漂移和大噪声已不可避免，柱的再生要求只能视情况而定；
- (9) 不是所有色谱柱通过再生均能恢复原来性能，对于柱效下降的柱，可以用做要求低的分析。衡量用于某一分析任务，色谱柱失效的标准主要有两条：a.分离能力与选择性已不能满足要求；b.基线波动和出现“鬼峰”超出了允许范围。

## 第二部分 整机故障分析与排除

目前国内外不同厂商生产的各种型号气相色谱仪器（技术性能和功能不同）有百种之多，在结构或操作方法上又各有自己的特点，一旦发生故障，不但一般色谱工作者感到棘手，就是对仪器比较熟悉，经验比较丰富的维修人员也往往也颇费周折。

### 第一节 故障分析

#### 一、什么是故障？

所谓故障可以分三种情况：

1. 从狭义上讲，一台气相色谱仪是否合格（无故障）必须满足相关标准：

- (1) 实验室用气相色谱仪实验方法（BJ/T6244-92）；
- (2) 气相色谱仪的鉴定规程（JJG700-1899）；
- (3) 生产厂家的技术企业标准。

2. 广义上讲，仪器提供不了或提供的信息数据满足不了自己的分析要求。

3. 假故障：

日常操作，在很多情况下操作者误判为故障，实质上是由于自己经验有限、没有按仪器安装使用说明书、色谱分析方法中的操作参数和注意事项等操作或误操作所至。或者说，所谓故障实质上是一个假象，例：a.进样技术差；b.样品没有按要求处理，污染了仪器；c.分析参数设定错误，定性定量精度变差；d.对“鬼峰”出现不会分析等。

从以上什么是故障，不同人态度是不同的。第一种情况是单位技术部门的事；第二种情况是基层或车间技术人员责任；第三种情况是实际操作人员必须特别注意的。

#### 二、一般故障的分析

从不同角度或者不同要求，仪器有无故障是相对的，而不是绝对的。因此在实际工作中，对一般故障的现象分析和排除方法，要具体问题具体分析，最基本标准是能否满足自己的分析要求。在实践中，可能引起故障的原因可分为以下四个方面：

1. 仪器本身组成部件、硬件和控制软件出故障，即真正的故障，必须请相关部门检修：

- (1) 显示屏幕花屏不显示；
- (2) 加热元件损坏；
- (3) 鼓风电机不转；
- (4) 无电源电压；
- (5) 放大器本身稳定性太差；
- (6) 数据工作站不能处理信号等。

2. 仪器维护保养不到位引起的故障：

- (1) 仪器的安装环境不合理；
- (2) 气体的纯度低；
- (3) 样品的预处理技术不完善；
- (4) 进样方法操作有误；
- (5) 色谱柱安装有误；
- (6) 没有按检测器操作要点操作等。

2. 滥操作、误操作与异常操作引起的故障：

虽然在实际操作中难以避免，但必须充分认识它的危害性。

- (1) 不通载气开仪器；
- (2) 不关载气更换注射垫；
- (3) 不解决仪器灵敏度低的原因，冒然加大样品量；
- (4) 用错样品或注射器；
- (5) FID 操作不测气流比；
- (6) 色谱柱不按要求安装；
- (7) 检测器（ECD）长期放置在仪器上，不通气干加热等。

#### 4. 操作水平

气相色谱仪和许多大型仪器相比，有最大的性能价格比，在现代化学分析实验中，已成为必备的分析仪器之一，但也不应否认，它的结构较复杂和操作参数之多，是所有分析仪器中，跨学科最多，操作要求知识最广的仪器之一。

### 三、故障分析与排除应遵循的几条原则

当仪器出现故障时，人们总希望只要遵循几条规律，按一定次序去分析问题便能迎刃而解。其实仪器出现故障和人得病一样，虽然都是发烧，但引起原因千奇百怪，仪器的基线不稳定性也一样，要分析出故障原因，应从具体情况出发，具体问题具体分析。

#### 1. 分析故障要讲科学性

通过故障现象，分析引起发生故障的原因可能会很多，但同时几个因素起作用的机率很小，因此，遇到故障时，更要千方百计地找到引起故障的根本因素，虽然这次寻找费了很多时间，但从长远看，在遇到同类问题，会节省很多精力和时间。表 1 给出了构成气相色谱仪主要部件和操作中相关环节可能对产生故障的贡献。读者可以把此表作故障分析排除的入门，在操作中，一旦遇到问题，先确定引起故障的大致范围后，再进一步分析排除。

表 1 构成仪器主要部件和操作中相关环节可能对产生故障的贡献。

表中：“..”由这个原因，引起的故障可能性大；“•”表示这个因素影响的机会较小；

| 性能<br>影响因素     | 基<br>流<br>本<br>底 | 基<br>线<br>噪<br>声 | 基<br>线<br>漂<br>移 | 鬼<br>峰<br>假<br>峰 | 进<br>样<br>量<br>大<br>小 | 峰<br>形<br>展<br>宽 | 峰<br>形<br>畸<br>变 | 分<br>离<br>变<br>差 | 灵<br>敏<br>度<br>低 | 检<br>测<br>器<br>线<br>性 | 定<br>性<br>重<br>复<br>性<br>差 | 定<br>量<br>重<br>复<br>性<br>差 |
|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| 流 量 稳 定<br>纯 度 | ..               | ..               | •                | ..               |                       |                  | •                | •                | •                | •                     | ..                         | •                          |
| 气路漏气           | •                | •                | •                | •                |                       |                  |                  | •                | •                | •                     | •                          | ..                         |
| 进样系统           |                  |                  | •                | ..               | ..                    | •                | ..               | •                |                  | •                     | •                          | ..                         |
| 进样温度           |                  |                  |                  | •                | ..                    | •                | •                | •                |                  |                       | •                          | ..                         |
| 注射垫            |                  | •                |                  | ..               |                       |                  | •                |                  |                  |                       | •                          | •                          |
| 色谱柱            | ..               | ..               | •                | •                | ..                    | ..               | ..               | ..               |                  |                       | •                          | •                          |
| 柱恒温箱           | •                | ..               | •                |                  |                       |                  |                  | •                |                  |                       | ..                         |                            |
| 检测器            | ..               | ..               | •                |                  | •                     | •                |                  |                  | ..               | ..                    |                            | •                          |
| 检 测 器 电<br>路 板 | •                | ..               | •                |                  | •                     | •                |                  |                  | ..               | •                     |                            | ..                         |
| 色 谱 数 据<br>处 理 |                  | •                |                  |                  |                       | •                |                  |                  | •                |                       | •                          | ..                         |
| 总机连线           |                  | ..               |                  | •                |                       |                  |                  |                  | •                |                       |                            | •                          |
| 电网电压           |                  | •                |                  | •                |                       |                  |                  |                  |                  |                       |                            | •                          |
| 地线             |                  | ..               |                  | •                |                       |                  |                  |                  |                  |                       |                            | •                          |
| 进样器            | •                | •                |                  | ..               |                       | •                | •                |                  | •                |                       |                            | ..                         |
| 检测恒温           | •                | •                |                  |                  |                       | •                |                  |                  | •                |                       |                            | •                          |
| 进样技术           |                  |                  |                  | ..               | •                     | ..               | ..               | •                |                  |                       | •                          | ..                         |

## 2. 故障出现的次数

我们经常用色谱基线和色谱出峰情况来分析故障，但偶尔遇到色谱图上出现一二次干扰尖峰，我们不必理会，特别是仪器在高灵敏度操作做痕量分析时，有许多不经常遇到的因素，对仪器产生突然的干扰是难免的，我们只有对一小时内可能出现几次以上相同现象才去分析解决，否则一般很难捕捉到引起问题的因素，否则会浪费了很多时间；

## 3. 不管有无经验，当有故障发生时，大家最常使用的排除故障的方法就是替换法，这是一个既省时又省资源的好方法。但是很多人不太注意，问题解决后，不管有无问题也不做好记录，如色谱柱、电路板以及整个部件又放回到原被拆的仪器上，甚至乱放。因为很多部件的好坏我们用肉眼很难分辨的，再遇到故障时，不免会浪费很多时间首先判断它们的好坏；

## 4. 抛弃策略

一般实验室中，我们会经常发现，诸如报废的样品或更换下来的不知好坏的部件（零件、注射针、注射垫等），到处乱放，好坏不分，这是非常危险的，是导致误操作的主要原因之一，

## 5. 备案记录

一个管理规范 and 优良的实验室，一个勤奋有责任心的色谱工作者，他应有记工作日志和备档的良好习惯。对于预防为策略，尽量使仪器在操作过程不出或少出现故障，只有细心周密和严格做好工作日志方能很好的做到这一点。总之，建立仪器维护保养和故障排除的档案可获得以下好处：

- (1) 了解仪器自身状态、性能高低和薄弱环节，以便在日常操作应采取措施或注意的问题；
- (2) 于那些人为故障，警示其他操作人员不犯同样错误；
- (3) 不断总结经验，提高操作水平；
- (4) 再次出现故障，作为第一手参考资料，有利于尽快解决问题；
- (5) 为定期维护保养和检修人员提供参考素材；
- (6) 一旦出现故障，可以在最短时间内，找到故障原因和排除故障的方法，以减少停工时间。

### 6. 建立仪器档案的参考内容

- (1) 仪器型号、生产编号、生产时间、购货日期、安装调试验收日期（调试记录）、附件、供货单位、装箱清单、备件清单、合格证、出厂调试记录（含色谱图）、安装使用说明书等，以上文件可为原件，也可以为复印件；

- (2) 仪器安装调试验收记录包括

- ① 仪器安装调试过程中的情况、问题、解决方法、过程和结果；
- ② 性能验收的相关试验参数、色谱柱参数、样品、基线和色谱图及性能指标计算结果；
- ③ 验收合格文件（有用户和厂商签字）和结论意见；
- ④ 参加安装调试验收人员情况；

- (3) 试样分析和方法建立情况记录

任何单位购买仪器的目的都为完成自己的分析任务，同一样品，同一标准分析方法，具体到每一台不同型号仪器上，分析参数都可能需作适当的调整，以便最终的色谱图和定性定量结果满足要求。因此在新购仪器安装调试验收合格后，下一个任务就是用户按自己的分析样品和分析要求，更换色谱柱调整分析参数，建立分析方法，为了将来日常工作参考，必须把这一过程全面无误的记录下来（基线情况、色谱图和计算结果等）；

- (4) 日常工作记录

日期、工作内容、开关机时间、进样次数、仪器状态评价（含色谱柱分析结果、基线、色谱图及详细分析条件）以及操作人员；

- (5) 维护保养记录

日期、原因、内容、结果、操作人员；

色谱柱的日志：含色谱柱规格和性能、处理效果，若更换新柱，记录新柱参数和老化情况；

- (7) 故障现象、分析原因和排除方法记录

日期与参与人员，故障发生前后情况、故障现象、故障分析过程、使用的排除方法以及最终故障原因，排除效果含实验记录谱图。若有更换大型部件和元器件时，要记录并贴上标志，如：生产厂家、仪器型号、出厂日期等。对于更换下来的部件和元器件也要作标志。特别是已报废的东西，要及时抛弃，避免别人误用。最后操作人要在记录过程文件上签字；

- (8) 建立个人试验档案

个人实验档案作用：

- ① 是对仪器记录档案的一个补充，因为在一天试验工作中，需要记录的东西很多，要根据自己的实际情况，侧重记录自己的某些工作内容；
- ② 由于水平和经验不足，有可能对已仪器记录档案的不足和错误，需要部分修正和更正；
- ③ 总结自己的工作过失、经验，是不断提高自己的工作水平的有力手段；
- ④ 靠记忆是有限度的，常言说的好，再好的记忆也不如一个烂笔头。

### 四、如何判断一个故障分析与排除程序是否合格

目前在不同资料中，已经给出了各式各样的分析和排除故障的方法与程序，可供使用者参考。有经验的色谱操作者，也可以依据自己实际情况，总结出分析和排除故障的一套方法或程序，无论是前者还是后者，分析和排除故障的方法与程序是否科学可行，都应遵循以下几条原则：

1. 安全性，即在排除故障中不应造成人和仪器的伤害；
2. 检修过程中，不能产生前后矛盾，如基线稳定性差，一般原则是从数据处理装置向前检查，首先数据处理装置其后是放大器等，一个一个环节检查。若不问青红皂白，先把检测器清洗一顿，显然是不合适的；
3. 主与次都是产生故障的原因，一个好的排除故障的程序，必须由主到次一一分析排除；
4. 完整性，整个排障程序，应包括所有可能引起故障的因素，否则恰好就是这一因素引起的故障；
5. 可行性：为了排除故障，提出了一般单位没有的设备和条件，再好的故障排除方法也是不现实的；
6. 常规检修不提倡对仪器关键部件大拆大卸，实践证明这种做法，常常适得其反，有时反而扩大了故障范围；
7. 易于操作，几个简单的动作或步骤，便能找出故障原因。可以说，是否易于操作这一点，在以后的具体排障方法中可看到许多实例；
8. 花的时间最短，日常操作中，有无实操排障经验，可用所用时间比较说明。

### 五、故障分析和排除工作之前应注意的几个问题

虽然前述已对故障的定义、引起故障的主要原因与对策、分析与排除故障应遵循的几条规律以及一个合格的故障分析排除思路与程序应满足的几个原则外，在分析排除故障开始之前还应注意以下几点：

1. 进一步熟读仪器安装使用说明
2. 有目的的阅读仪器的有关资料和档案，特别是检修记录，以便了解仪器以往曾出现过的故障和解决的措施，这对于多快好省的分析排除故障有很大参考价值；
3. 作为经验不多的维修人员在检修仪器时，可遵守一问，二比，三看，四查，五排除原则。
  - (1) 一问是指仪器出现故障以前作过什么？分析判断是否是造成故障的主要原因，对于一向操作正常的仪器，上述条件的变化往往会引起仪器产生异常。

例如：

- ① 更换了新样品
  - ② 使用了新气源；
  - ③ 毛细管柱重新安装过；
  - ④ 仪器长期无用重新启动；
  - ⑤ 检测器刚刚清洗过；
  - ⑥ 新上岗的分析人员等；
- (2) 询问操作情况、故障现象和表现
    - ① 仪器出现故障前硬件情况；
    - ② 基线稳定性和出峰情况；
    - ③ 过去的维修记录是否曾出现过同样故障以及排除方法等，进行比较以便确定故障出现的大体部位，例如：样品、气源与纯化、气体控制、进样器、进样方法和技术、色谱柱、放大器与电源、检测器、数据处理、温度控制或环境影响；
  - (3) 根据以往经验，特别是中小用户或购买仪器时间不长的色谱工作者，由于经验不足会对仪器进行误操作，真假故障分不清或谎报军情等，维修人员一定要亲自对仪器基线、谱图进行查看，以便判断是否是真的故障。

例如：

- ① 用错了样品；
- ② 错用了分析程序；

- ③ 仅做常规分析任务而对仪器要求微量分析时的基线稳定性;
- ④ 任意改变分析条件, 异常操作等;
- (4) 根据故障现象分析找出故障出现的部位和原因, 如前所述是一件极复杂又简单的工作, 这要看:
  - ① 维修人员的技术, 经验水平高低;
  - ② 查找故障方法程序是否合理、正确, 或者说采用什么方法去寻找故障原因最有效。除要具体问题具体分析外, 还应尽力学习参考前人的经验, 不走错路或弯路尽量做到药到病除;
- (5) 最终将故障的彻底排除, 这是每一个人都希望达到的目标, 在实际工作中, 往往不是这样的:
  - ① 一种情况是, 一时没有彻底排出的物质条件;
  - ② 要想彻底排除故障需要不能接受的时间和人力 (技术也达不到);
  - ③ 仪器有关部件受到损伤, 亦无法恢复原来的性能或功能;出现以上情况时要根据自己情况寻找能否“曲线救国”的方案, 那怕有 50% 希望, 千万不能简单的宣判仪器“死刑”
- 4. 在故障排除程序中不要盲目拆装检修仪器关键部件, 如:
  - (1) 精密阀类;
  - (2) 控制键盘显示板;
  - (3) 放大器中的静电计;
  - (4) 检测器;
  - (5) 数据采集器等。因为这些关键部件不但装配工艺要求较高, 且要求拆装环境十分清洁。实践证明原本一个没有故障的部件由于拆装不当反而有了故障。因此要想检修上述关键部件之前, 一定首先了解其工作原理、结构特点和拆装工艺要求。在具体拆装操作时, 还要按拆装过程一一作好标记, 以防回装时装错或漏装。另外拆装后关键部件要及时复原装回, 对于不十分熟悉的操作者, 时间一长就无法复原了。
- 5. 要按故障排除程序提供的故障可能原因, 从主要原因到次要原因顺序去检修, 没有一定理由和根据, 不要跳跃式去做, 否则, 如前所述可能产生排障程序的相互矛盾, 不利于及时分析排除故障。
- 6. 常用备品、备件、仪器仪表、工具和器材:
  - 由于实验室规模、使用气相色谱仪数量、进口仪器与国产仪器比例、仪器的类型、分析任务等的差异, 并不要求下述所有品种全部备齐, 可根据自身情况, 选择必备的品种。
  - (1) 注射器
    - ① 微量注射器: 0.5 $\mu$ l 、1 $\mu$ l 、10 $\mu$ l 、100 $\mu$ l 、500 $\mu$ l ;
    - ② 医用注射器: 1ml 、3ml 、5ml 、50ml 、100ml ;
    - ③ 高气密性注射器 (因进气体样品): 10ml 、5ml;
    - ④ 与注射器配用的注射器针头: 常用 5# 或 5# 加长 (兽用);
    - ⑤ 配用注射器用通针或配用注射器堵帽;
  - (2) 气体管路、密封、检漏与流量测量
    - ① 聚四氟乙烯管:  $\Phi$  3 $\times$  0.5 (或 1/8" ) mm ;
    - ② 聚乙烯管:  $\Phi$  3 $\times$  0.5mm ;
    - ③ 不锈钢管:  $\Phi$  1.6 $\times$  0.5 mm ;  $\Phi$  2 $\times$  0.5 mm ;  $\Phi$  3  $\times$  0.5mm;
    - ④ 螺母: 国内配 M8 $\times$ 1mm ; 进口配 1/8' 或 1/4' ;
    - ⑤ 和③配用  $\Phi$  3 小型平垫圈;

- ⑥ 与①②③配用的各种丁晴（氟）或橡胶“o”圈或异型密封圈；
  - ⑦ 备用不同过滤器填料或成套净化过滤器；
  - ⑧ GC 专用检漏液（若自己配制可用洗洁净少许加水）；
  - ⑨ 检漏用毛笔和纱布一块；
  - ⑩ 皂膜流量计（常用规格）：0~20ml 或 0~40ml；后者可同时用于填充柱和毛细管测量，有条件的可购电子流量计；
  - ⑪ 秒表一块；
  - ⑫ 计算器一个；
  - ⑬ 切管器：要求能切割管径范围足够小，如进口有 1/8"~5/8" 外径；
  - ⑭ 用于预防气路污染的探漏仪。
- (3) 进样部分和色谱柱
- ① 不同规格气体进样定量管：0.25、0.5、1、2、3 ml；
  - ② 注射垫：普及型、低流失型或耐高温型；
  - ③ 用于填充柱和毛细管，不同进样方式用的，不同规格玻璃衬管和密封件；
  - ④ 用于填充柱仪器维修用的标准测试柱（0.5~1 米）或空柱（材质玻璃或不锈钢）；
  - ⑤ 用于填充柱的密封垫（材质金属或石墨）；
  - ⑥ 维修时用于鉴定仪器性能的标准样品；
  - ⑦ 常用弹性石英毛细管柱，非极性与极性约 20~30 米长的各一根；
  - ⑧ 毛细管安装密封垫（Vaspe1 或石墨）；
  - ⑨ 弹性石英毛细管切割器；
  - ⑩ 20 倍放大镜；
- (4) 常用其他消耗品或易损件
- ① 不同规格的保险丝；
  - ② 记录仪和积分器；
  - ③ 喷墨打印头（积分器或打印机用）；
  - ④ 不同功率规格的加热棒；
  - ⑤ 色谱柱箱加热丝一根等；
- (5) 常用工具仪表
- ① 通用万用表一块；
  - ② 烘烤用红外灯一盏；
  - ③ 死扳手 8~12 和 12~24 各一把；
  - ④ 气瓶大扳手（铜质）368×36 一把；
  - ⑤ 活动扳手 100×15 和 150×20 各一把；
  - ⑥ “一”字头螺丝刀：Φ3、Φ4、Φ5、Φ6 各一把；
  - ⑦ “十”字头螺丝刀：Φ3、Φ4、Φ5、Φ6 各一把；
  - ⑧ 钟表螺丝刀（含“一”和“十”）一盒；
  - ⑨ 内六角扳手，公制和英制各一套；
  - ⑩ 镊子一把；
  - ⑪ 克丝钳、尖嘴钳、斜嘴钳各一把；
  - ⑫ 20 瓦电烙铁（含松香，焊丝若干）一套；
  - ⑬ 十锦挫 一盒；
  - ⑭ 0~200 卡尺或钢板尺一把；
  - ⑮ 卷尺（3 米）： 一盒；

### (6) 其他

- ① 小毛刷：一把；
  - ② 洗耳球：一个；
  - ③ 脱脂棉：一包；
  - ④ 白纱手套若干副；
  - ⑤ 60~80 目砂纸若干张；
  - ⑥ 不同规格的导线若干；
  - ⑦ 不同规格的 M3、M4 螺钉和螺母若干；
  - ⑧ 各种清洗剂，如：乙醇，丙酮等。
7. 有关仪器、仪表要定时鉴定，保证完好。操作中要根据使用要求操作，防止滥用或错用，另外操作要特别注意安全；
8. 检修方法要正确，例如：在大部分情况下，不要带电进行检查；判断 TCD 热丝是否烧断，要拔掉 TCD 供电插头；在测量铂电阻时要把两端线断开等；
9. 在操作 GC 中，不同型号的仪器，不同分析样品和分析目的，操作人的不同思路，可能出现的故障千奇百怪，所有给出的某一故障现象的原因和排除方法并不是一成不变的，可依据自己的实际情况调整排障程序步骤。对于有经验的同志完全可以修改简化排除程序，总之只要不违背排除故障程序原则即可。

## 第 二 节 常用故障分析与排除方法

故障的定义、故障的分析和排除的一般原则、方法或注意事项等前面已作过全面地叙述，即便日常维修保养工作很到位，但在操作中，如载气的二次污染、样品的预处理问题、进样问题（进样方法和量）、色谱柱流失（失效）或检测器被污染等诸多问题，在未能引起注意和及时处理的情况下，也会引起各式各样的故障。虽然故障千变万化，但总存在着一定的相互关系和内在规律性，经过几十年来色谱工作者，从不断实践中，总结出了各式各样的 GC 故障现象、原因分析和排除方法，但由于出发点不同，个人的经验不同，以及现有的各种条件不同，每种方法均有自己的优点和缺点。以下仅把常用几种故障分析排除方法给以介绍，它们是：a. 替换法；b. 分割分步程序排除法；c. 参数异常直接排除法；d. 整机基线（色谱峰）异常分析排除法。

实际操作中，可根据自己的具体情况，综合考虑选用一种或多种的故障排除方法。另外，由于 GC 的配置、联用技术、仪器高度自动化及网络化等引起诸多故障现象，原因分析及排除方法，还在不断的发展及完善过程中，遇到上述问题，可依据不同仪器的“仪器安装使用说明书”和参考更多的有关资料具体问题具体解决。

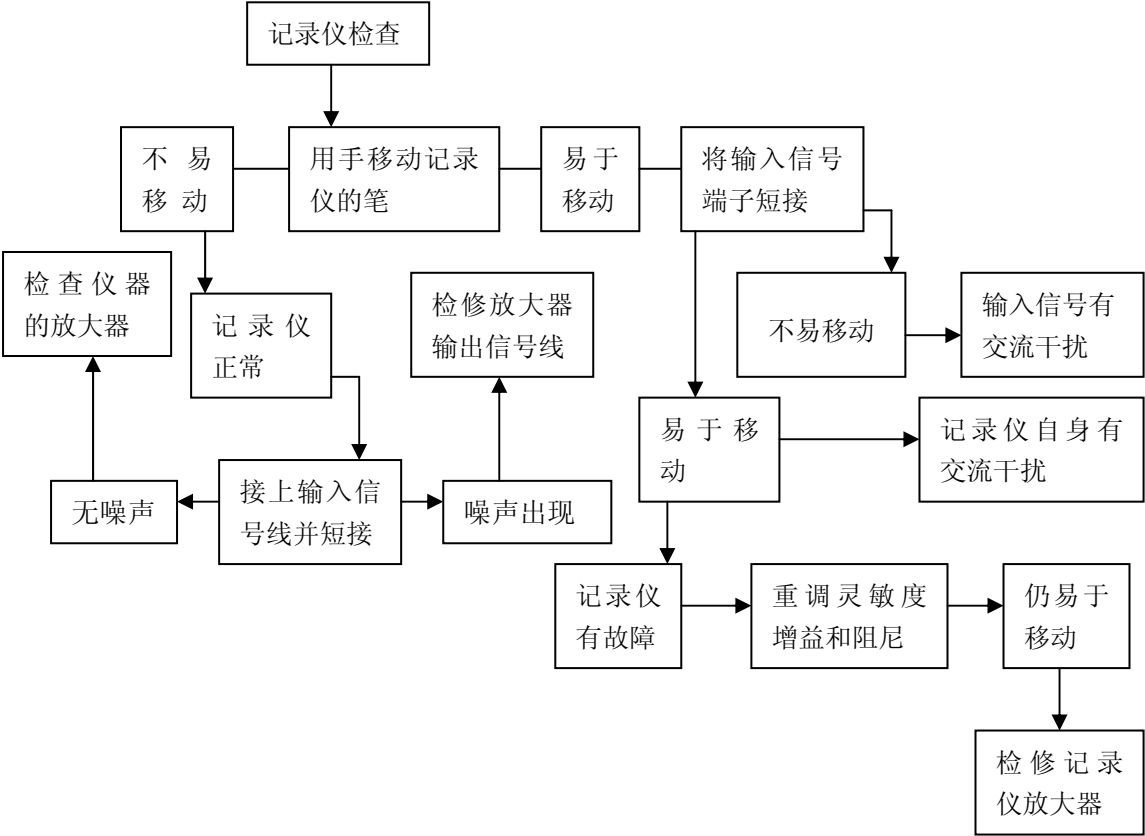
### 一、 替换法

替换法的优点是直观、简单、易行。缺点是必须有相同型号工作正常的仪器。另外，对于经验不多的维修人员，进一步判断引起故障的某局部原因（电路、元器件等）会有一定的困难。另外可以明显看出故障部位的部件（电路板）或可能在替换法中损伤部件（电路板）和仪器时不宜再使用替换法。替换法有两种替换方法。

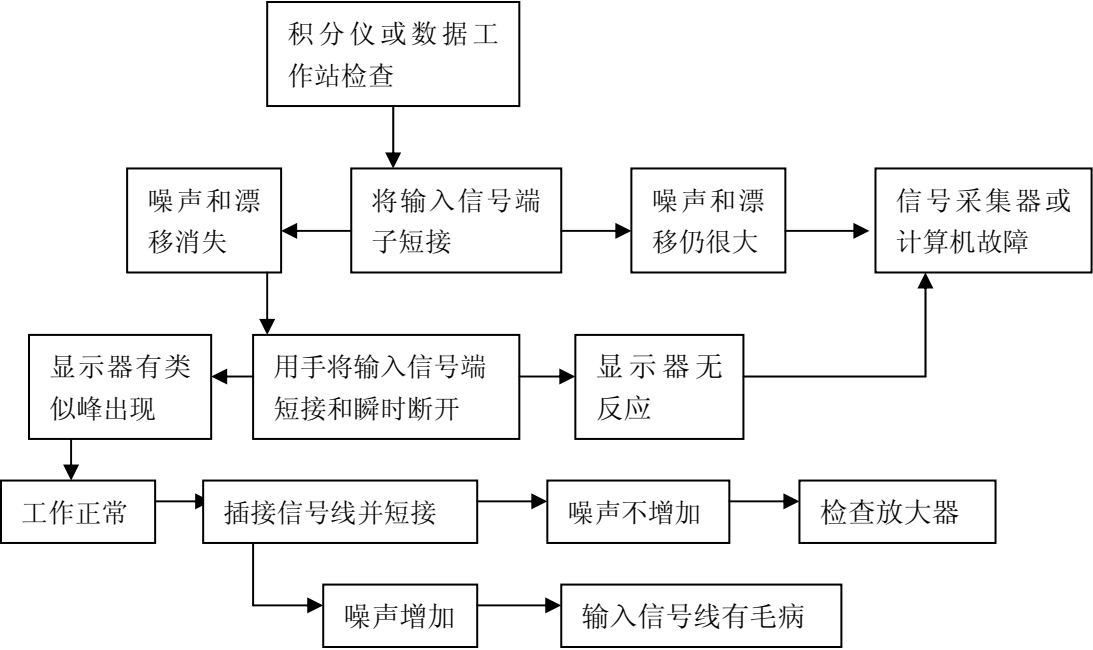
### 二、 分割分步程序排除法

气相色谱仪的型号不同，性能各异，但他们的主要组成部分和可能出现的故障却大同小异，例如仪器基线噪声偏大时，只有两种可能，一是气路系统引起的，二是电路系统引起的。因此，当仪器出现故障后，可以分别先从两个系统考虑，然后再把认定的那个系统逐步分割，一步步检查，缩小可能产生故障的部件和部位。实践证明从仪器整个系统最后向前分割分步一一检查，即方便，效率又高。也就是说，从数据处理（如记录仪、积分器等）开始向前，放大器、检测器等逐一检查。图 1 至图 10 列举了几个典型实例，在实操中，可视自己的具体情况编制适合自己所操仪器和分析方法出现故障时的，逐步检查排除程序，可繁可简。

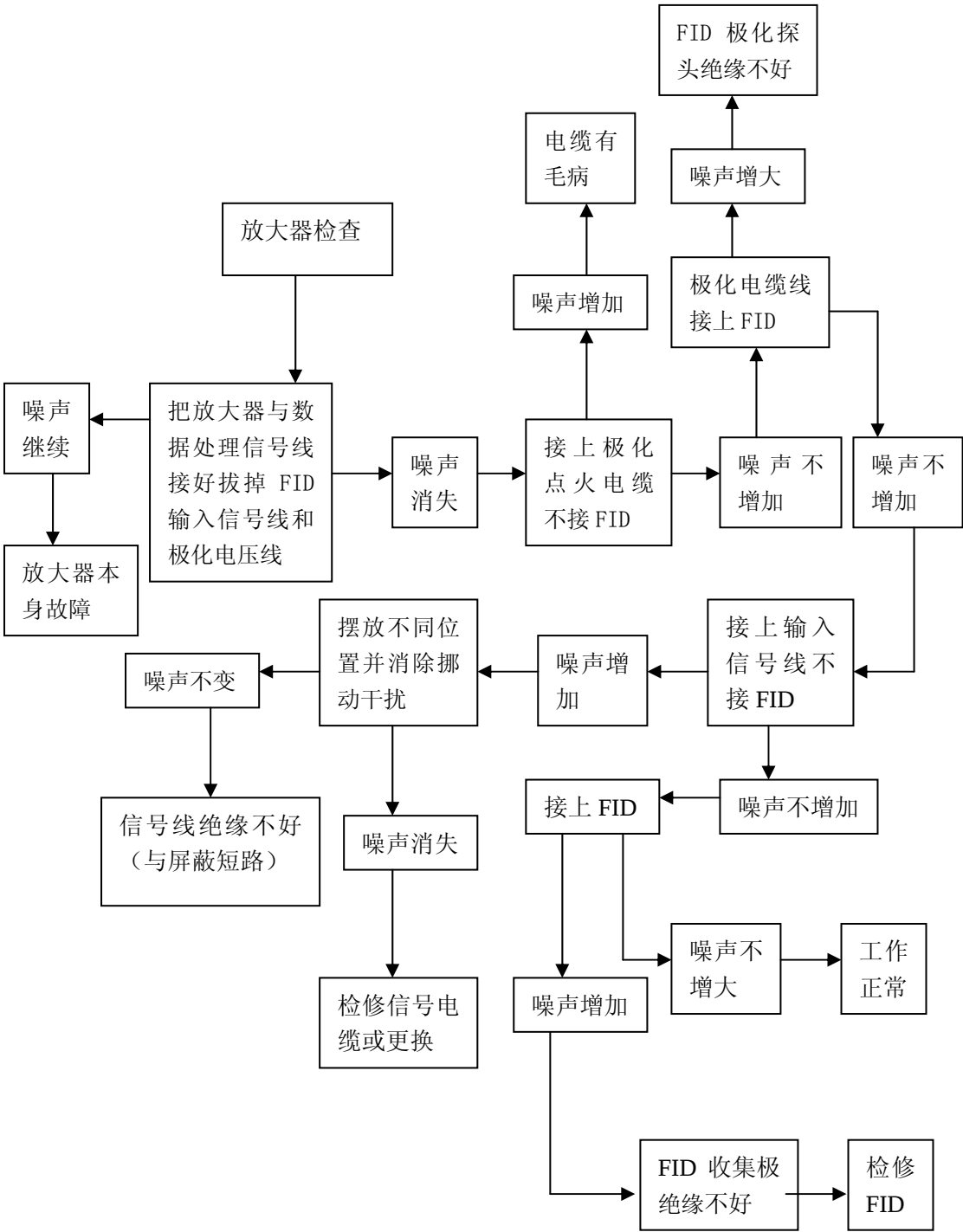
1. 图10-1 记录仪检查程序



2. 图10-2 积分仪和数据工作站检查程序

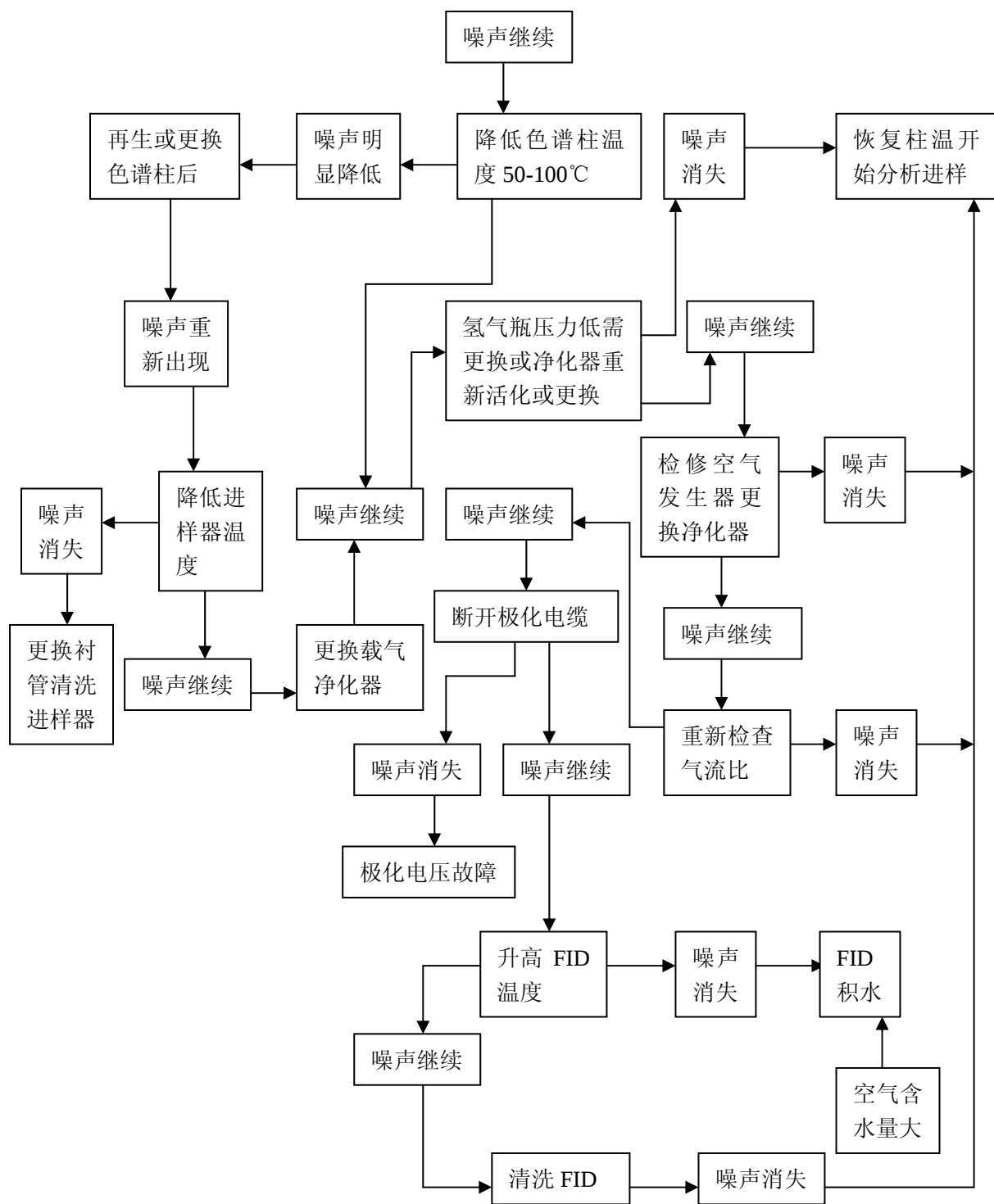


3. 图10-3 放大器、输入信号线和极化（点火）输出线检查程序



## 4、图10-4 FID点火后噪声大检查排除程序

在数据处理、放大器、FID以及连接线检查无故障后，应重新检漏气路系统，调节气流比，点燃火焰后再做进一步检查。



## 三、分析参数异常直接排除法

组成气相色谱仪的各部分出现问题或故障，往往会伴随着一定的现象，或表现在各控制参数发生变化，例如：变压器过热、柱前压跳动、温度失控、TCD 桥流变化、FID 熄火等。在实操中通过观察这些现象和参数变化，可以直接寻找引起故障的相关部位、原因和排除方法。另外，某一台仪器常常有它的薄弱环节，因此查阅过去的维修记录，对于这种排除故障的方法可以起到事半功半的作用。

## 1. 不升温

| 可能原因 |                   | 排除方法             | 说明                |
|------|-------------------|------------------|-------------------|
| 1    | 某控温箱忘记选用          | 重新设置仪器硬件         | 加热启动前最好检查一次仪器配置选择 |
| 2    | 温度保护点设置低          | 重新设置并提高保护温度      |                   |
| 3    | 程序升温程序编制错误        | 检查并重新编程          |                   |
| 4    | 由于误操作使意外强电保护起作用   | 消除误操作把保护开关调回正常位置 | 不同型号仪器关联保护有所不同    |
| 5    | 加热保险丝断            | 更换               | 过热或长期使用都可能使保险丝断路  |
| 6    | 热敏元件（铂电阻）接触不良电阻增加 | 检查接线或*重新插拔有电极或接头 |                   |
| 7    | 热敏元件引线断或接线脱落      | 检修或更换新铂电阻        | 更换新铂电阻注意规格和尺寸     |
| 8    | 铂电阻内铂金电阻丝烧断       | 检查后更换            |                   |
| 9    | 加热元件（丝）断          | 更换新元件（丝）         | 注意更换相同规格和尺寸       |
| 10   | 控温器（板或其电路）故障      | 检修或更换            |                   |

## 2. 加热控温失控

|   | 可能原因          | 排除方法  | 说明           |
|---|---------------|-------|--------------|
| 1 | 控温点设置错误       | 重新设置  |              |
| 2 | 铂电阻（控温元件）损坏   | 检修    |              |
| 3 | 可控硅击穿或固态继电器损坏 | 检修或更换 | 更换时选用相同规格或尺寸 |
| 4 | 控温器（板或相关电路）失灵 | 检修或更换 |              |

## 3. 控温波动大

|   | 可能原因                | 排除方法     | 说明 |
|---|---------------------|----------|----|
| 1 | 正在接近控温点即没有进入恒温状态    | 等待       |    |
| 2 | 电源瞬时断电或波动太大 控温在重新调整 | 等待       |    |
| 3 | 过温保护设定温度和操作温        | 重新设置保护温度 |    |

|   |                  |                  |                       |
|---|------------------|------------------|-----------------------|
|   | 度太接近             |                  |                       |
| 4 | 柱箱鼓风电机由于电源波动转数失常 | 加设电源稳压器或更换有毛病的电机 |                       |
| 5 | 铂电阻内的铂丝松动电阻忽大忽小  | 更换合格的铂电阻         |                       |
| 6 | 环境温度突变控温重新调整     | 等待和消除突变原因        | 仪器对环境温度是否敏感视操作灵敏度大小不同 |
| 7 | 相邻控温箱控温点选配不对     | 设置合理的所有恒温箱控温点    |                       |
| 8 | 铂电阻或加热器连线接触不良    | 检修               |                       |
| 9 | 控温器（板相关电路）失灵     | 检修或更换            |                       |

## 4. TCD 桥流调不高

|   | 可能原因                    | 排除方法        | 说明                   |
|---|-------------------------|-------------|----------------------|
| 1 | 选用了 $H_2$ 或 $H_e$ 以外的载气 | 正常          |                      |
| 2 | 没有通载气漏气或用错载气            | 检查气源或检漏     | 用 $H_2$ 或 $H_e$ 作载气时 |
| 3 | TCD 桥路引线连接不良            | 重新连接        |                      |
| 4 | 热敏元件长期使用被氧化电阻值增加        | 灵敏度不够时更换新元件 | 或通过减小数据处理的量程，增加灵敏度   |
| 5 | TCD 恒温箱设定温度太高           | 正常          | 允许情况下可适当降低温度         |
| 6 | 热丝元件 1 臂或多臂烧断或引线脱落      | 更换新元件       |                      |
| 7 | 供电电源（或电路）故障             | 检修          |                      |

## 5. TCD 桥流突然增大

|   | 可能原因               | 排除方法 | 说明 |
|---|--------------------|------|----|
| 1 | 更换了 $H_2(H_e)$ 作载气 | 正常   |    |
| 2 | 元件和池短接             | 检修   |    |
| 3 | 更换了新的元件            | 正常   |    |
| 4 | 元件引线对地短接或相互短接      | 检修   |    |
| 5 | 供电电源失调             | 检修   |    |

## 6. TCD 输出不能调零

|   | 可能原因          | 排除方法     | 说明               |
|---|---------------|----------|------------------|
| 1 | 灵敏度使用过高（桥流太大） | 适当降低灵敏度  |                  |
| 2 | 气路中有大的漏气      | 检修       |                  |
| 3 | 双气路中载气流量不匹配   | 重新设定载气流量 | 某些情况下两路流量不等反而易调零 |
| 4 | 双柱使用不同柱流失相差太大 | 老化柱或调整柱型 |                  |

|    |                        |                         |               |
|----|------------------------|-------------------------|---------------|
| 5  | 长期使用使工作臂电阻比参臂加大        | 有条件调整调零电阻或更换元件          | 最好交替使用两臂工作或参考 |
| 6  | TCD 严重被污染              | 降低灵敏度后不能满足要求时，更换元件或 TCD |               |
| 7  | 元件一臂或多臂已断              | 更换                      |               |
| 8  | TCD 热丝元件接近报废           | 更换                      |               |
| 9  | TCD 引线连接不良             | 检查重新连接                  |               |
| 10 | 供电电源或相关电路故障            | 检修                      |               |
| 11 | 输出信号线和数据处理装置没有连接好      | 检修                      |               |
| 12 | 数据处理设定参数有误，如量程、本身零点失调等 | 检修或更换                   |               |

## 7. FID 灭火基线不正常

|   | 可能原因                      | 排除方法      | 说明                |
|---|---------------------------|-----------|-------------------|
| 1 | 检测器被严重污染，两探臂对地绝缘下降        | 烘烤或清洗检测器  | 不要盲目拆洗            |
| 2 | 收集极信号线对地绝缘电阻太小（线已损伤或连接有误） | 更换或重新连接   | 用 500V 兆欧表检查绝缘电阻  |
| 3 | 微电流放大器受潮                  | 烘烤        | 拔下信号线检查，用改变量程判断   |
| 4 | 微电流放大器故障                  | 检修或更换相关部分 |                   |
| 5 | 放大器输出信号线和数据处理连接有误         | 检查重新连接    | 绝大部分数据处理输入信号有极性要求 |
| 6 | 数据处理量程选择和自身调零有误           | 检查重新调整    |                   |

## 8. FID 点不着火

|   | 可能原因                     | 排除方法           | 说明                               |
|---|--------------------------|----------------|----------------------------------|
| 1 | 没有测量调整气流比                | 按说明书设定调整       | 点火时适当减小空气流量或加大 H <sub>2</sub> 流量 |
| 2 | 检测器温度低                   | 等待升温大于 100℃ 以上 | 温度高低决定不同仪器                       |
| 3 | 点火装置失灵或电压低               | 检修             | 观察点火线圈应暗红                        |
| 4 | H <sub>2</sub> 流路有严重漏气现象 | 重新检漏           |                                  |
| 5 | 火焰太小没有观察到                | 试进样检查          | 或用其他方法核查                         |

## 9. FID 点火后不能调零

|  | 可能原因 | 排除方法 | 说明 |
|--|------|------|----|
|--|------|------|----|

|   |                                          |           |             |
|---|------------------------------------------|-----------|-------------|
| 1 | 正在稳定过程中                                  | 正常，等待稳定   |             |
| 2 | 气流比不对，火焰太大                               | 重新核查气流比   |             |
| 3 | 仪器量程设置太大                                 | 适当降低      | 以满足要求为准     |
| 4 | 色谱柱还在流出上次进样的高沸点组分                        | 等待        |             |
| 5 | 进样口和检测器正在恒温过程                            | 等待        | 若污染严重需清洗    |
| 6 | 色谱柱没有老化好或被严重污染                           | 重新老化或再生   | 有大量干扰组分流出   |
| 7 | 柱温使用温度太高                                 | 适当降低      | 可能有固定相流失或分解 |
| 8 | 配用空气、H <sub>2</sub> 或 N <sub>2</sub> 纯度低 | 净化或更换合格气源 |             |
| 9 | 输出信号线连接错误                                | 检查重新连接    |             |

## 10. ECD 基流太小（或基频大）

|    | 可能原因                      | 排除方法           | 说明                                             |
|----|---------------------------|----------------|------------------------------------------------|
| 1  | 稳定过程中                     | 正常             | 小于 2 小时为正常                                     |
| 2  | 用错给定固基流选择的位置              | 重新设置           | 参考说明书依据载气种类和纯度选择                               |
| 3  | 载气纯度不够（本身净化器失效或有漏气等）      | 检查后更换和检漏       |                                                |
| 4  | 使用了塑料类进气管（如聚四氟乙烯）         | 更换             |                                                |
| 5  | 停用一段时间后                   | 重新活化检测器        | 视情况几小时或更长                                      |
| 6  | 色谱柱老化程度不够                 | 重新老化           | 最好选用低流失的固定相                                    |
| 7  | 色谱柱操作温度偏高                 | 允许情况下尽量调低      |                                                |
| 8  | 注射进样了高电负性样品之后             | 等待恢复           | 如进 1 $\mu$ l CCl <sub>4</sub> 室温饱和蒸汽，出峰长约 4 小时 |
| 9  | 误进了预处理不完善的脏样品之后           | 高温吹洗无效时，更换有关部分 | 一般是汽化衬管、色谱柱、注射隔垫等；                             |
| 10 | 使用了 ECD 敏感的溶剂（如含氯的化合物或丙酮） | 改用溶剂并高温吹洗气路系统  |                                                |
| 11 | 放射源逐渐失效中                  | 正常             | 满足不了要求时更换源                                     |

## 四、整机基线（色谱峰）异常，故障分析排除法

## 1. 概述

基线是气相色谱仪运行中，性能的综合表现，组成仪器的各部分发生故障、操作条件和外界条件的变化等因素都会反映到基线上，因此可以根据基线(色谱图)判断故障的原因和部位。应当指出，用此方法分析排除故障，还应注意以下几点：

- (1) 基线状态是否准说明仪器有故障是相对而不是绝对的，如基线在高灵敏度时呈现噪声很大，而在低灵敏度时比较好，若分析要求在低灵敏度下可以完成，就可以认为仪器是正常的，反之不正常。
- (2) 再此讨论的基线（色谱峰）异变，是指按已知色谱分析方法操作时，得到的色谱图与没有问题

的已知色谱图比较，出现某些组分峰畸变、“鬼峰”或基线不正常。或者说，对于一个正在使用的色谱分析方法，由于不要求或出于无奈时，有些峰分不开、拖尾或峰型不对称等并不影响方法的实施，就不属于仪器有故障，否则应重新修改、审定原来的色谱分析方法；

- (3) 由于使用了来路不明的样品、不能确保纯净的气源或没有经过充分老化或评价过的色谱柱等等而造成的仪器被污染、基线不稳、峰分不开和峰拖尾等，纯属误操作，也不适合使用此方法所列实例来分析排除故障。
- (4) 另外在使用整机基线（色谱图）异常，分析排除故障前最好先做以下三点工作：
- ① 第一，仔细核查操作条件，是否与分析方法要求一致；
  - ② 第二，怀疑有了故障色谱图和所存的标准色谱图对照，判断是否真出了问题，千万不要盲目检修仪器；
  - ③ 第三，逐项仔细观察仪器或设备工作状态，看是否存在误操作。

3. 比较点型常见整机基线（色谱峰）异常，故障分析排除法

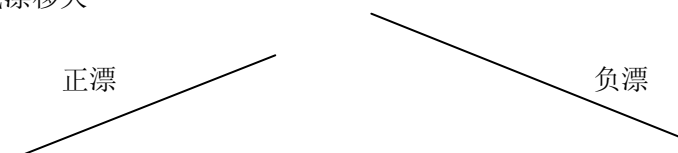
(1) 仪器基线噪声大



|    | 可能原因                 | 排除方法                 | 说明                          |
|----|----------------------|----------------------|-----------------------------|
| 1  | 仪器在极限（或接近）灵敏度下工作     | 正常                   | 不同仪器配用不同检测器噪声大小不同           |
| 2  | 数据处理工作站量程设置过小        | 正常                   | $\angle 0.5\text{mV}$ 以下时   |
| 3  | 色谱分析方法允许             | 正常                   | 为寻找定性小组分峰                   |
| 4  | 记录仪、积分仪或工作站固有噪声      | 正常                   | 看能否满足要求而定                   |
| 5  | 仪器输出信号线接触不良          | 检查重新连接               |                             |
| 6  | 分析要求使仪器从低量程调到高量程操作时  | 需吹洗一天或更长，时间视量程变化大小而定 | 长时间吹洗仍无法稳定，要清洗进样器和检测器及有关连接件 |
| 7  | 电源大幅度变化或波动后          | 正在稳定过程中              |                             |
| 8  | 检测器被污染               | 清洗                   | 不同检测器清洗方法不同                 |
| 9  | 检测器供电信号线、极化线损伤或接触不良  | 检修或更换                |                             |
| 10 | TCD 热丝氧化损伤后无法修复      | 更换                   |                             |
| 11 | FID 火焰气流比没有调到较佳或火焰偏大 | 重新调整火焰大小             |                             |
| 12 | FID 体温度偏低产生了冷凝水      | 升高 FID 温度            |                             |
| 13 | ECD 进样量大或样品较脏之后      | 正在恢复中                |                             |
| 14 | FPD 光电倍增管老化严重        | 不能满足要求时更换            |                             |
| 15 | NPD 氢气流量过大（或碱珠温度过高）  | 适当减小                 |                             |
| 16 | 更换了气源或净化器失活          | 核实更正或更换净化器           | 检测器或分析要求不同气体的纯度要求有较大差别      |
| 17 | 钢瓶气源压力低后污染物大量流出      | 更换新气源                |                             |

|    |                                |                |                         |
|----|--------------------------------|----------------|-------------------------|
| 18 | 仪器内设置的净化器受污染后的影响               | 活化或更换净化器       | 操作选择性检测器 (ECD、NPD) 更应注意 |
| 19 | 气路系统漏气                         | 重新检漏           | 不同检测器灵敏度不同对气路密封要求不同     |
| 20 | 离子化检测器配用微电流放大器故障(含供电电源)        | 检修             | 参考说明书, 可单独观察基线噪声给予检修    |
| 21 | FID、NPD 等电场电压波动                | 检修             |                         |
| 22 | 采用流失大或没有老化的注射隔垫                | 更正             |                         |
| 23 | 忘记打开隔垫清洗气路                     | 打开             |                         |
| 24 | 汽化衬管中有注射隔垫碎屑或密封材料残渣            | 更换             |                         |
| 26 | 样品在进样器中被催化分解                   | 清洗或更换衬管        |                         |
| 27 | 填充柱柱头多次进样后被严重污染                | 清除或更换新柱        |                         |
| 28 | 色谱柱没有按要求定时活化再生                 | 按要求活化或再生       |                         |
| 29 | 色谱柱寿命已到(失效)                    | 更换             | 再生已无作用时                 |
| 30 | 对氧或某些溶剂敏感的固定相被分解流失             | 消除引起固定相过渡流失的原因 |                         |
| 31 | 环境因素影响(温度、压力、电磁或振动等)           | 消除             |                         |
| 32 | 数据处理装置改变了判峰参数(如半峰宽或斜率等)        | 重新设置           |                         |
| 33 | 使用了老化不彻底的新色谱柱                  | 再加长老化时间        |                         |
| 34 | 应用新柱时安装尺寸不当或插入检测器部分的固定相在流失(分解) |                |                         |
| 35 | 带催化反应装置用催化剂初用或失效引起             | 等待或更换          |                         |
| 36 | 错用溶剂、样品或被污染的注射器                | 更换             |                         |

## (2) 仪器基线漂移大



|   | 可能原因                                                       | 排除方法         | 说明                                 |
|---|------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------------|
| 1 | 温度、检测器的工作状态正在稳定过程中 (TCD 方向不定、FID 向基流小的方向、ECD 向基流大的方向后再减小等) | 等待           | 不同仪器不同要求, 启动到稳定一般不超过 2 小时, 否则要另找原因 |
| 2 | 被污染的注射器、色谱柱或检测器正在不断流出污染物                                   | 等待稳定         | 通常要调整条件, 使其加快流出时间                  |
| 3 | 更换了不纯洁气源后                                                  | 增加净化器或更换干净气源 | 确认气源的干净程度后更换                       |
| 4 | 用了新的注射隔垫或新衬管 (漂移由大变小)                                      | 等待           | 避免使用被污染的配件                         |
| 5 | 样品中高沸点的组分, 在第二天或更长时间                                       | 清洗或再生色谱柱     | 漂移一般呈现馒头型峰                         |

|    |                             |                     |                         |
|----|-----------------------------|---------------------|-------------------------|
|    | 后流出色谱柱                      |                     |                         |
| 6  | 色谱柱在失效过程中                   | 正常, 尽量消除氧等有害组分进入色谱柱 | 极性比非极性柱可能性大             |
| 7  | 检测器配用的电源放大器在漂移中             | 检修                  |                         |
| 8  | 数据处理装置在漂移中                  | 检修                  |                         |
| 9  | NPD 的碱源加速失效中                | 检修                  | 一般使用温度高时, 固定相流失会加速气源的老化 |
| 10 | TCD 热丝元件或 FPD 光电倍增管在老化失效过程中 | 不能满足要求时更换           |                         |
| 11 | 错用样品或被污染的注射器                | 核查更正                |                         |

## (3) 正常操作中基线出现无规则毛刺



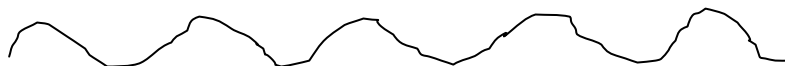
|    | 可能原因                          | 排除方法                | 说明                  |
|----|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1  | 高灵敏度下操作                       | 正常                  | 允许程度视分析要求而定         |
| 2  | 外界环境 (如电压、振动、电磁干扰)            | 视情况消除               | 注意连接线和电路板可能有接触不良的地方 |
| 3  | TCD 热丝元件上有异物                  | 吹洗或更换               |                     |
| 4  | TCD 热丝元件有瞬时接地现象               | 降低桥流或消除振动源          |                     |
| 5  | FID 火焰偏大跳动、气体不纯、有灰尘进入火焰或喷嘴半堵塞 | 重新设置气流比, 更换新气源或检修喷嘴 |                     |
| 6  | FID、 FPD 火焰太大                 | 检查纠正                | 重新设置气流比             |
| 7  | 电路中某些继电器频繁动作                  | 检查消除                |                     |
| 8  | 离子化检测器微电流放大器工作不稳定             | 检修                  |                     |
| 9  | 电源插头接触不良                      | 重新拔插                |                     |
| 10 | 有频繁开关的设备共用一条电路                | 设法使仪器单独使用一线         |                     |
| 11 | 色谱柱流失物、固定相颗粒污染不定时进入 FID       | 检查色谱柱出口堵塞物情况        |                     |
| 12 | 检测器辅助气路管内有异物或有漏气点 (气阻突然变化)    | 消除                  |                     |
| 13 | 填充柱固定相或柱头填充物松动                | 消除或更换新柱             |                     |

## (4) 正常操作中基线上出小峰

|  | 可能原因 | 排除方法 | 说明 |
|--|------|------|----|
|--|------|------|----|

|   |                   |             |                   |
|---|-------------------|-------------|-------------------|
| 1 | TCD 排气管中有冷凝物      | 消除          |                   |
| 2 | TCD 出口接着皂膜流量计     | 拿下          |                   |
| 3 | FID 辅助气调节阀工作不稳    | 检修          |                   |
| 4 | ECD 排出口气流波动       | 消除          |                   |
| 5 | 公用电源上有大功率设备频繁开与关  | 仪器最好单用一路电源  |                   |
| 6 | 某个控温区在意外调整（特别是柱箱） | 检查消除        |                   |
| 7 | 气体发生器控制开与关影响      | 更换较大发生量的发生器 |                   |
| 8 | 样品太脏出现不明组分峰       | 考虑增加样品预处理步骤 |                   |
| 9 | 属于“鬼峰”            |             | 参见“鬼峰”可能出现原因和排除方法 |

## (5) 基线呈波浪状变化



|   | 可能原因               | 排除方法              | 说明                 |
|---|--------------------|-------------------|--------------------|
| 1 | 温度控制接近恒定在不断调整中     | 正常，允许稳定一段时间       | 常出现在高灵敏度仪器开始启动走基线时 |
| 2 | 浓度型检测器恒温箱或柱箱控温精度差  | 检修（检查有关盖门是否盖好与关严） | 易出现在高灵敏度操作时        |
| 3 | 使用空调或仪器放在空气流动较大的地方 | 消除影响因素            |                    |
| 4 | 钢瓶或减压阀失灵后在周期变化     | 检修                |                    |
| 5 | 载气或辅助气用调节阀在不停调节    | 检查是供气原因还是阀本身原因    |                    |
| 6 | 双气路不能匹配补偿          | 重新调节工作参数          | 特别出现在安装了不同类型的色谱柱时  |
| 7 | 过温保护设定的比控制的温度低     | 重新设定              |                    |
| 8 | 某控温热敏元件（铂电阻）有损伤    | 更换                |                    |

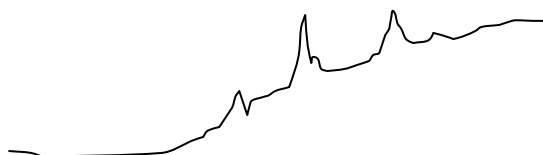
## (6) 基线突然向一个方向漂移



|   | 可能原因             | 排除方法   | 说明                      |
|---|------------------|--------|-------------------------|
| 1 | 程序升温过程           | 正常     | 一般超过 150℃ 以后或灵敏度较高时，较明显 |
| 2 | 温度失控（温度不停的升高或降低） | 排除失控原因 |                         |

|    |                       |                       |                     |
|----|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| 3  | 环境温度变化大               | 正常                    | 视仪器性能,一般在高灵敏度操作时易出现 |
| 4  | TCD 在高桥流下操作可能永久无法走直   | 允许情况下尽量适当调低           |                     |
| 5  | 净化器失灵或检测器受污染过程中       | 及时检查再生净化器或更换          |                     |
| 6  | 更换新的气源(纯度低)后检测器在污染过程中 | 增加净化器或更换干净气源          |                     |
| 7  | 控制阀失灵气流在不断变化          | 检修                    |                     |
| 8  | TCD 热丝元件在损伤过程中        | 某种情况属正常               |                     |
| 9  | ECD 基流正增加             | 正常                    | 随着气路系统和检测器不断吹洗干净    |
| 10 | ECD 基流下降              | 找出污染源并给以消除            | 污染可能来自气路、色谱柱或样品     |
| 11 | FID 无极化电压             | 检修                    |                     |
| 12 | 光电倍增管暗流不断地变化          | 检查供电高压不稳和光电倍增管是否在加速老化 |                     |
| 13 | NPD 突然受污染再生过程中        | 等待                    | NPD 恢复时间比 FID 长     |
| 14 | 进了较脏样品后               | 增加温度加速吹洗过程或清洗更换有关零件   |                     |
| 15 | 漏气引起极性柱加速失效           | 检漏                    |                     |
| 16 | 微电流放大器零点发生漫漂移         | 恢复过程中或净电计电路正在受潮被污染    |                     |

## (7) 程序升温分析基线上漂或出现不规则峰



特别是在灵敏度要求较高时,程序升温分析,柱流失明显基线上漂(>150℃以后)或出现不规则峰实属难免,特别是在灵敏度较高时。在实操中只能依据不同情况,尽量减小它对分析的干扰:

|   | 可能原因      | 排除方法                                        | 说明 |
|---|-----------|---------------------------------------------|----|
| 1 | 载气纯度低     | 有条件加净化器以提高载气纯度                              |    |
| 2 | 载气流量在不断减小 | 正常,毛细管柱分析必须用稳压阀调柱前压,温度不断升高柱阻力增加,柱前压不变流量减小   |    |
| 3 | 隔垫流失      | 没有隔垫清洗气路时,要使用耐高温低流失注射垫                      |    |
| 4 | 色谱柱       | 尽可能选用交联(键合)柱并把色谱柱充分老化。允许情况下尽可能选用非极性固定相或薄液膜柱 |    |
| 5 | 气路密封性差    | 检漏(要求比恒温严格)                                 |    |
| 6 | 检测器工作状态   | 选择较佳工作参数可减小程序升温对检测器工作状态的影响                  |    |

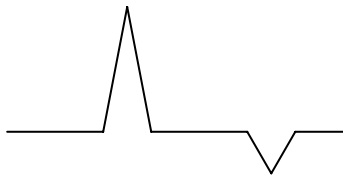
|   |         |                                                      |  |
|---|---------|------------------------------------------------------|--|
| 7 | 进样器和检测器 | 再作程序升温分析之前，最好把进样器和检测器清洗一次                            |  |
| 8 | 色谱分析方法  | 从色谱柱选择入手，尽量降低程升的升温速率和终温，以改善升温中的各种不利影响                |  |
| 9 | 走空白基线   | 使用色谱数据处理工作站时，用程升基线和空白基线相差方法改善基线稳定性，以增加检测的灵敏度和定性定量的精度 |  |

(8) 恒温操作时基线出现不规则变化



|    | 可能原因              | 排除方法                 | 说明                |
|----|-------------------|----------------------|-------------------|
| 1  | 仪器放置位置不当          | 更正                   | 使仪器远离热源、风口、空调和阳光等 |
| 2  | 地线干扰              | 拆除已把地线接在水管或不合格的地线上   | 某些情况宁可不接地         |
| 3  | 气路系统突然有较大的漏气      | 停机重新检漏               | 操作灵敏度高时更明显        |
| 4  | 有关控制阀失灵           | 检修                   |                   |
| 5  | 检测器突然被污染          | 消除污染源并等待一定时间         | 来自色谱柱或辅助气路        |
| 6  | 检测器安装松动或密封性变差     | 重新安装并检漏              |                   |
| 7  | 多次大量注射较脏样品之后      | 长时间热吹洗检测系统或处理更换受污染部件 | 进样器、色谱柱、检测器都可能被污染 |
| 8  | 色谱柱长期使用之后         | 定期活化和再生色谱柱           |                   |
| 9  | 电源突然波动            | 必要时加装稳压电源            |                   |
| 10 | 放大器故障或输入输出信号线接触不良 | 检修                   |                   |
| 11 | 用错样品或被污染的注射器      | 更正                   |                   |
| 12 | 数据处理故障            | 检修                   |                   |

(9) 出现负峰



|   | 可能原因                      | 排除方法 | 说明 |
|---|---------------------------|------|----|
| 1 | 数据处理输入信号线接反               | 更正   |    |
| 2 | TCD 操作中某组分的热传导系数大于载气热传导系数 | 正常   |    |
| 3 | 双气路系统中，进样搞错位置或选择极性开关没有换相  | 更正   |    |

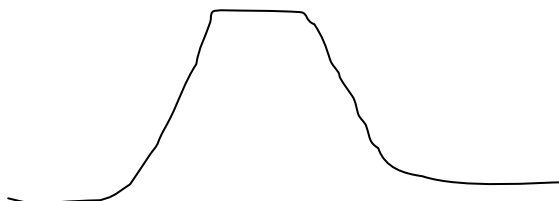
|    |                    |                  |                                  |
|----|--------------------|------------------|----------------------------------|
| 4  | ECD 操作中进样量太大       | 正常               | 检测原理可能变成电离检测器                    |
| 5  | FID 选错极化电压的极性      | 更正               |                                  |
| 6  | FID 无极化电压          | 正常               | 出峰可能正或负并同时伴随灵敏度低                 |
| 7  | TCD 用氮做载气, 组分浓度不同时 | 调整工作参数或进样量可改变峰方向 | 不同浓度 $N_2$ 的二元(多元)混合气的热传导系数是非线性的 |
| 8  | FPD 和 NPD 的气流比不适宜  | 试验选择较佳气流比        |                                  |
| 9  | 载气太脏或检测器严重被污染时     | 更换载气或清洗检测器       |                                  |
| 10 | 操作 FID 使用电离效率低的溶剂  | 正常               | 如 $CS_2$                         |

## (10) 圆顶峰



|   | 可能原因                | 排除方法            | 说明             |
|---|---------------------|-----------------|----------------|
| 1 | 进样量大或检测器线性范围窄       | 减少进样量或改善检测器线性范围 | 超出了检测器的线性或动态范围 |
| 2 | 载气有大的漏气致使流量减小       | 检漏              |                |
| 3 | 汽化温度低               | 适当增加            |                |
| 4 | 气体六通阀进样时死体积太大       | 减小安装死体积         |                |
| 5 | 色谱柱汽化衬管没有正确安装       | 按要求安装           |                |
| 6 | 没有开补充气或补充气流量太小      | 重新设定补充气         |                |
| 7 | 进样量大使色谱柱过载          | 减小进样量或增加分流比     |                |
| 8 | 初始设置色谱柱温度低或载气流量太小   | 实验纠正            |                |
| 9 | 数据处理判峰参数(半峰宽或斜率值偏大) | 通过实验调整          |                |

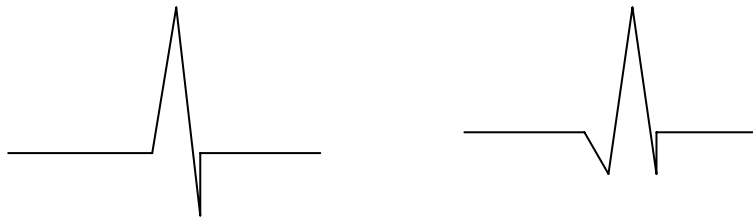
## (11) 圆平顶峰



|   | 可能原因                      | 排除方法         | 说明                                                      |
|---|---------------------------|--------------|---------------------------------------------------------|
| 1 | 超出了检测器的动态范围               | 减少了进样量       | 优化操作条件, 扩大了线性范围(如 ECD)                                  |
| 2 | 离子化检测器用微电流放大器输入饱和         | 减少进样量或输入量程   | 如从 $1 \times 10^{-12} A/mV$ 降到 $1 \times 10^{-10} A/mV$ |
| 3 | 超出了色谱数据处理允许的输入电压范围或输入极性接错 | 减小进样量或减小输入信号 | 也可能没有调零使工作范围变窄                                          |

|   |            |             |  |
|---|------------|-------------|--|
| 4 | 进样量大时色谱柱过载 | 减小进样量或增加分流比 |  |
|---|------------|-------------|--|

(12) 出现“N”或“W”峰



|   | 可能原因                                                 | 排除方法                   | 说明 |
|---|------------------------------------------------------|------------------------|----|
| 1 | TCD 用 N <sub>2</sub> 作载气，不同浓度的二元（多元）混合气的热传导系数非线性作用所致 | 改变进样量或调整载气流量等操作参数有可能消除 |    |
| 2 | TCD 被严重污染                                            | 清洗检测器                  |    |
| 3 | 进样量与进样系统不匹配                                          | 试验选择合适的进样量             |    |
| 4 | 使用的样品溶剂与进样温度和载气流量不匹配                                 | 试验选择最佳工作参数             |    |
| 5 | TCD 四个臂连接错                                           | 重新连接                   |    |
| 6 | 进样运行后，没有关闭自动调零功能                                     | 按仪器说明书操作               |    |
| 7 | ECD 过载或被污染严重                                         | 减小进样量或清洗检测器            |    |

(13) 台阶峰



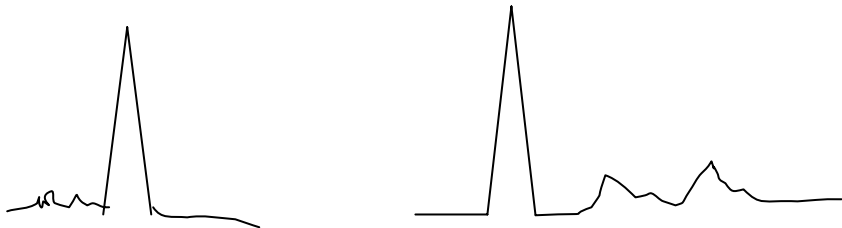
|   | 可能原因                 | 排除方法                          | 说明 |
|---|----------------------|-------------------------------|----|
| 1 | TCD 热丝元件被卤素、氧或硫等元素腐蚀 | 通 H <sub>2</sub> 高温还原，无效时更换元件 |    |
| 2 | 载气流量突变（漏气或气路某处气阻变化）  | 检修                            |    |
| 3 | 流量调节阀性质差             | 检修或更换                         |    |
| 4 | 用记录仪时笔接线松动           | 重装                            |    |
| 5 | 信号接触不良               | 重新连接                          |    |

(14) 色谱峰忽大忽小

|   | 可能原因             | 排除方法         | 说明                  |
|---|------------------|--------------|---------------------|
| 1 | ECD 或 NPD 在稳定过程中 | 等待仪器稳定后再进样   | 这两种检测器比其它常用检测器稳定时间长 |
| 2 | 样品进样歧视或分流歧视      | 核查进样技术和参数设计是 |                     |

|    |                       |                        |                  |
|----|-----------------------|------------------------|------------------|
|    | 大                     | 否合理                    |                  |
| 3  | 温度、柱前压、流量等有异常         | 检查分析参数并仔细检漏            | 注意不同灵敏度要求相差甚大    |
| 4  | 不分流进样打开分流阀的时间不合适或不准确  | 重新实验确定                 |                  |
| 5  | 色谱柱被污染或产生了活性          | 截取柱头一段或清洗更换柱           | 分析活性样品时特别注意      |
| 6  | 进样汽化衬管被污染, 活性组分被吸附或分解 | 清洗衬管、更换玻璃棉或衬管          | 同时检查衬管密封性        |
| 7  | 进样时出现样品蒸汽倒灌           | 减少进样量、更换大容积衬管或适当降低汽化温度 | 也可以提高进样时的柱前压     |
| 8  | 样品本身浓度变化              | 核查验证样品                 | 可能蒸发、分解或样品预处理不当  |
| 9  | 进样量不重复                | 注射针检漏或更换新注射针           | 没有掌握进样技术和技巧      |
| 10 | 检测器在非线性段工作            | 减少进样量或降低仪器输入量程         | 首先知道用检测器允许的最大进样量 |
| 11 | FID、NPD 的电场偏低或不稳定     | 调高极化电压或检修电源            |                  |
| 12 | 存在共流出组分峰              | 提高柱效把有关组分分开            |                  |

(15) “鬼峰”(怪峰、多余峰、记忆峰)



- ① “鬼峰”的宽度(保留时间)和样品峰接近, 污染物可能和样品同时进入色谱柱, 污染物可能源于进样器或样品本身被污染(注射器、溶剂、样品瓶或瓶盖等), 可用进仅有溶剂的空白样品排除污染源;
- ② 鬼峰的峰宽比样品峰大得多, 污染物可能再进样之前已存在色谱柱中, 或者说污染物在上一次分析结束时, 已存在色谱柱中, 在下次分析时流出。因峰很宽, 有可能是由多次进样累积而成的, 在此情况下峰一般峰呈现馒头形, 且常常随着基线的漂移而出现。

|   | 可能原因                          | 排除方法             | 说明                  |
|---|-------------------------------|------------------|---------------------|
| 1 | 载气纯度低, 净化器失效<br>固定相与载气污染物发生反应 | 更换载气或活化净化器       |                     |
| 2 | 注射垫在温度高时分解流失                  | 采用耐高温垫或适当降低进样口温度 | 事前对隔垫进行老化处理或打开垫清洗气路 |
| 3 | 上一次进样中的高沸点杂                   | 有必要进一步进行样品预      |                     |

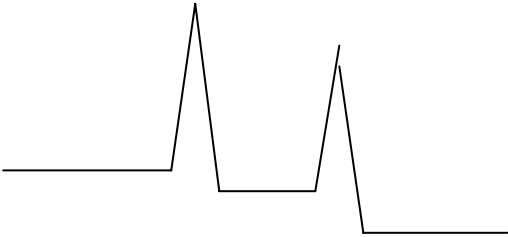
|   |                          |               |  |
|---|--------------------------|---------------|--|
|   | 质的自然流出                   | 处理            |  |
| 4 | 衬管、柱头沉积了高沸点污染物, 程序升温时流出; | 提高样品纯度清洗被污染部分 |  |

在程序升温时增加终温温度或时间, 是减小或消除上述鬼峰的有效方法; 也可以每天或定时设置温度程序进行仪器烘烤, 可有效地把保留性强的物质赶出进样口和色谱柱;

- ③ 汽化温度过高, 样品组分可能分解, 每次降低 20℃ 进样, 观察出峰情况, 确定合适温度;
- ④ 样品在汽化衬管中停留太久, 加大载气或增加分流比;
- ⑤ 样品在衬管中有吸附或分解, 选用去活衬管或衬管失活需再处理;
- ⑥ 衬管中填充玻璃棉有活性或失活或填充玻璃棉不适合某些样品分析, 选用无填充物衬管或再去活处理;
- ⑦ 样品本身有组分不稳定, 考虑增加预处理样品程序;
- ⑧ 产生“鬼峰”的次要原因:

|   |                      |              |                 |
|---|----------------------|--------------|-----------------|
|   | 可能原因                 | 排除方法         | 说明              |
| 1 | 衬管密封件被污染, 材料欠佳有流失    | 更换新的高质量衬管密封件 |                 |
| 2 | 柱头堵塞的玻璃棉有活性          | 更换新的无活性玻璃棉   |                 |
| 3 | 气路系统漏气               | 检漏           | 尤其进样器和检测器两处影响较大 |
| 4 | 控温或放大器电源波动           | 仪器电源不稳       |                 |
| 5 | 样品中有空气(氧)            | 消除           |                 |
| 6 | 样品中存在交叉污染, 用错注射针或样品等 | 核查并消除        |                 |

(16) 出峰后基线下移



|   |                        |             |                      |
|---|------------------------|-------------|----------------------|
|   | 可能原因                   | 排除方法        | 说明                   |
| 1 | 色谱柱被污染                 | 再生、清洗或更换色谱柱 |                      |
| 2 | 检测器被污染                 | 清洗检测器       |                      |
| 3 | 进样量大改变了工作状态            | 重复进样多次可能变好  | 当系统被污染, 进大量溶剂减小了污染程度 |
| 4 | 流量变化(漏气或气阻发生变化)        | 维修          |                      |
| 5 | FID 喷嘴半堵塞              | 消除          |                      |
| 6 | NPD 碱源被污染              | 再生碱源或更换     |                      |
| 7 | FID、FPD、NPD 气流比离较佳状态太大 | 重新调整        |                      |

|   |                 |            |  |
|---|-----------------|------------|--|
| 8 | 有些样品组分和固定相发生了反应 | 更换不同性能的色谱柱 |  |
| 9 | FID 火焰熄灭        | 重新点燃       |  |

(17) 峰拖尾



- ① 在气相色谱分析中引起峰拖尾的原因包括以下几种：
- a. 汽化室的结构不合理；
  - b. 柱温或汽化室温度设置不合理；
  - c. 进样量和进样器结构不匹配偏大；
  - d. 进样技术欠佳；
  - e. 由于：固定液和担体之间的边界、金属柱壁、柱两端的连接管壁等的表面对溶质分子的非线性吸附，特别是极性溶质，在非极性柱上分离时。
- 不难看出第五点在色谱分析日常工作中应引起注意的，为了防止峰拖尾可考虑采取以下措施：对色谱柱内壁进行脱活处理；色谱柱进出口连接，尽量实现玻璃化并进行硅烷化处理，若使用金属连接管可进行去活处理；色谱柱固定相两端柱塞用玻璃棉要硅烷化处理或改用石英棉取代。
- ② 由于峰拖尾情况不同，首先确定是全部峰拖尾还是活性样品峰拖尾，视不同情况寻出具体原因。
- a. 所有峰都拖尾：

|   | 可能原因                      | 排除方法          | 说明           |
|---|---------------------------|---------------|--------------|
| 1 | 色谱柱安装不正确                  | 重新安装色谱柱       |              |
| 2 | 分流比太小                     | 适当调大分流比       |              |
| 3 | 汽化衬管被污染（内有注射垫碎屑或其他固体颗粒）   | 清洗汽化衬管或更换     |              |
| 4 | 色谱柱被严重污染，可能存在固体颗粒污染物与样品作用 | 清洗再生或更换色谱柱    |              |
| 5 | 进样量大                      | 减少进样量或稀释样品    |              |
| 6 | 注射垫处漏气                    | 检漏或更换注射垫      |              |
| 7 | 补充气未开或偏低                  | 打开补充气按说明书调整   |              |
| 8 | 色谱柱使用温度偏低或接近失效            | 提高色谱柱温度或更换色谱柱 |              |
| 9 | FID 无极化电压（或偏低）            | 检修极化电源        | 此时伴随有灵敏度偏低现象 |

|    |        |    |       |
|----|--------|----|-------|
| 10 | 进样技术欠佳 | 改进 | 速度不合适 |
|----|--------|----|-------|

## b. 活性样品组分拖尾（随保留时间增加拖尾加剧）

|   | 可能原因                 | 排除方法             | 说明 |
|---|----------------------|------------------|----|
| 1 | 使用了活性大的汽化衬管或色谱柱      | 去活处理或更换          |    |
| 2 | 衬管或色谱柱去活处理失效         | 重新把衬管或色谱柱去活处理    |    |
| 3 | 衬管或色谱柱被污染，样品与污染物发生作用 | 清洗或更换衬管，再生或更换色谱柱 |    |
| 4 | 用错了汽化衬管和管中填充物        | 从新选用或改变衬管中的填充物   |    |

## c. 保留时间短的峰拖尾

|   | 可能原因            | 排除方法          | 说明 |
|---|-----------------|---------------|----|
| 1 | 可能产生溶剂效应        | 改变分析参数或重选溶剂   |    |
| 2 | 色谱柱头安装不合理（死体积大） | 重新安装色谱柱       |    |
| 3 | 注射隔垫漏气          | 重新漏气或更换隔垫     |    |
| 4 | 进样速度偏慢或欠佳       | 加快进样速度或改善进样技术 |    |

## d. 保留时间长的峰拖尾

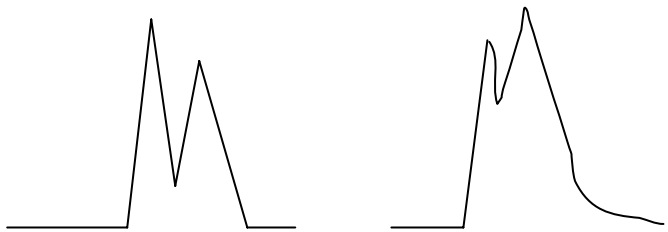
|   | 可能原因            | 排除方法     | 说明 |
|---|-----------------|----------|----|
| 1 | 汽化温度偏低          | 升高汽化温度   |    |
| 2 | 色谱柱存在污染物；       | 再生或清洗色谱柱 |    |
| 3 | 色谱柱两端连接区域存在冷却区域 | 检查消除     |    |

## e. 其他原因

|   | 可能原因                   | 排除方法                         | 说明 |
|---|------------------------|------------------------------|----|
| 1 | 峰前陡峰而后拖尾峰，通常意味着非线性等温分配 | 色谱柱（固定相）和样品不匹配，需要更换不同极性的色谱柱； |    |
| 2 | 气-固色谱柱过载或使用程序升温技术      | 正常                           |    |
| 3 | 个别峰拖尾可能和鬼峰共同流出         | 消除鬼峰或增加分离度                   |    |

|   |                  |          |  |
|---|------------------|----------|--|
| 4 | 配有催化反应器时，催化剂接近失效 | 有必要更换催化剂 |  |
| 5 | 样品化合物性质不适合直接进样   | 应考虑样品前处理 |  |

(18) 峰裂分（单组分出现双峰）



① 所有峰裂分

|   | 可能原因                    | 排除方法                      | 说明 |
|---|-------------------------|---------------------------|----|
| 1 | 色谱柱安装错误或柱头进样时，样品未注射到柱头内 | 重新安装色谱柱，确保样品注射到柱头         |    |
| 2 | 注射针有记忆（即样品在针中有部分残留）     | 清洗注射针或更换新注射针              |    |
| 3 | 溶剂与样品不匹配或使用混合溶剂；        | 极性样品用极性溶剂且沸点相差不宜太大调整使用的溶剂 |    |
| 4 | 汽化温度偏低                  | 升高汽化温度                    |    |
| 5 | 程序升温操作时色谱柱初始温度选择不合适     | 重新选择色谱柱初始温度               |    |
| 6 | 进样时推进方法不对               | 改善进样时的推进方法                |    |

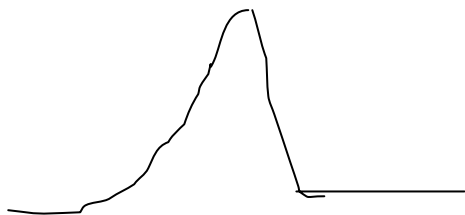
② 部分峰裂分

|   | 可能原因             | 排除方法           | 说明               |
|---|------------------|----------------|------------------|
| 1 | 有的样品组分在汽化衬管中分解   | 降低汽化温度或改用柱头进样； | 也不能太低，否则峰展宽或拖尾   |
| 2 | 样品和溶剂不匹配或使用了混合溶剂 | 重新选择溶剂         |                  |
| 3 | 进样技术差峰裂分         | 改进进样技术         | 峰裂分表现为随保留时间增加而减弱 |

③ 其他原因

|   | 可能原因                   | 排除方法              | 说明      |
|---|------------------------|-------------------|---------|
| 1 | 汽化衬管<br>汽化衬管<br>安装死体积大 | 重新安装汽化衬管          |         |
| 2 | 衬管容积小进样量大出现蒸汽<br>倒罐    | 减小进样量或重新选<br>汽化衬管 |         |
| 3 | 检测器过载                  | 减小进样量或放大器<br>量程   | 超出了响应范围 |
| 4 | 柱温严重波动                 | 检修                |         |

(19) 前沿峰(舌头峰)



虽然气相色谱仪汽化室设计不合理也是一种出现“前沿峰”的主要原因。但在日常操作中“前沿峰”的主要原因还还可能有以下两种：

- ① 进样量太大引起色谱柱过载，通常认为：当样品在固定相浓度增加速率高于它在气相浓度的增加速率，会使吸附等温线为凹形时，在色谱图上会产生伸舌头峰。减小进样量上述情况便可消除，但对于低负载填充柱，减少进样量仍出现不对称峰时，用稀溶液形式进样可以克服柱过载问题；
- ② 样品中某些高沸点组分没有迅速气化也是产生伸舌头峰的一种原因。理论上讲注入样品后在有限的时间内各组分应瞬间汽化，当样品沸点范围较宽时，后出峰并非完全如此，这时在色谱图上就出现前沿峰，增加汽化温度，提高汽化速率是一般的解决办法，但过高的汽化温度可能产生两个问题：
  - ① 遇到不稳定化合物会造成热分解现象，会在色谱图上出现迅速溶出的“鬼峰”；
  - ② 特别是采用柱头进样时，过高的气化温度，会使固定液过度流失，而产生一个具有催化反应的表面，因此采用约 1%的稀溶液效果更好。
- ③ 前沿峰的程度不同引起原因不同，除上述原因外，也可以通过实验来确定排除

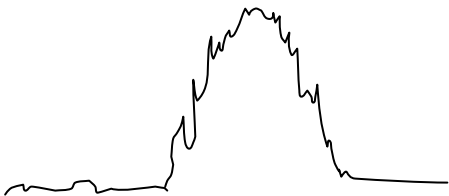
|   | 可能原因                 | 排除方法           | 说明 |
|---|----------------------|----------------|----|
| 1 | 色谱柱安装不合格             | 重新安装色谱柱        |    |
| 2 | 汽化温度偏低               | 适当调高汽化温度       |    |
| 3 | 柱外效应大                | 增加载气流量或重新安装色谱柱 |    |
| 4 | 汽化衬管被污染对样品产生吸<br>附作用 | 清洗或更换汽化衬管      |    |
| 5 | 色谱柱被污染或使用温度低         | 适当增加柱温或再生色谱柱   |    |
| 6 | 峰前出现了鬼峰              | 消除鬼峰或增加分离度     |    |

|   |                |                                   |  |
|---|----------------|-----------------------------------|--|
| 7 | 怀疑进样量大         | 稀释样品 10 倍、选用厚液膜同类色谱柱、减小进样量或增加分流比等 |  |
| 8 | 有共流出峰          | 试用不同的极性或有选择性的色谱柱，判断有无共流出峰         |  |
| 9 | 进样速度偏慢使早出峰出现前延 | 加快进样速度                            |  |

(20) 峰分离度变差

|    | 可能原因                     | 排除方法                   | 说明           |
|----|--------------------------|------------------------|--------------|
| 1  | 色谱柱重新安装的不合格              | 按说明书要求尺寸安装             |              |
| 2  | 更换了不纯气源或净化器污物流失          | 更换纯度高的气源或加深净化作用，再生净化器  |              |
| 3  | 色谱柱被污染                   | 定时清洗或再生                |              |
| 4  | 色谱柱固定液流失或分解致使柱效下降        | 更换新柱                   |              |
| 5  | 误调整了分析条件（载气、流速、柱温度等）     | 重新确定最佳分离条件             | 色谱分析方法允许微细调整 |
| 6  | 样品浓度变化太大而进样量不变           | 减小进样量，有必要稀释样品          |              |
| 7  | 进样量太大色谱柱过载               | 减少进样量                  |              |
| 8  | 进样系统被污染                  | 清洗进样系统                 |              |
| 9  | 检测器工作状态，ECD 漏气或 FID 气流欠佳 | 尽量使检测器工作在最佳状态附近        |              |
| 10 | 数据处理机或工作站判断软性能差或参数设置欠佳   | 重新调整判峰参数或更换一台性能较佳数据处理机 |              |
| 11 | 进样技术欠佳                   | 不断改进                   |              |

(21) 带毛刺的峰



|   | 可能原因            | 排除方法   | 说明          |
|---|-----------------|--------|-------------|
| 1 | 仪器没有稳定下来，噪声大于要求 | 等待一段时间 |             |
| 2 | FID 极化电压不稳定     | 检修     |             |
| 3 | 环境因素干扰          | 实验消除   |             |
| 4 | 仪器稳定性变差         | 检修     | 参见噪声大的原因和排除 |
| 5 | 信号线或电路板接触不良     | 检修     |             |

|   |                         |          |  |
|---|-------------------------|----------|--|
| 6 | 仪器用错量程和衰减               | 更正       |  |
| 7 | 数据处理机或工作站判峰（半峰宽和斜率）设置大小 | 重新设置判峰参数 |  |
| 8 | 数据处理机或工作站本身基线不稳定        | 检修       |  |

(22) 色谱数据处理工作站观察到矩形峰



|   |                      |             |    |
|---|----------------------|-------------|----|
|   | 可能原因                 | 排除方法        | 说明 |
| 1 | 仪器输出负极性信号工作站不能处理     | 调节仪器使其输出正信号 |    |
| 2 | 零点偏高没有校正             | 工作站调零       |    |
| 3 | 工作站量程设置太大无法判断基线位置和情况 | 减小量程观察      |    |
| 4 | 输入信号极性和工作站本身零点不匹配    | 改变极性重新调零    |    |

(23) 操作条件未变，原来能判别的峰不见了

|   |                            |                 |    |
|---|----------------------------|-----------------|----|
|   | 可能原因                       | 排除方法            | 说明 |
| 1 | 分离条件苛刻，微小波动峰判不到            | 重新调整分析条件增加抗干扰能力 |    |
| 2 | 净化器失效污染了进样器、色谱柱和检测器使峰分辨率降低 | 活化净化器或更换新净化器    |    |
| 3 | 样品较脏污染了进样器和色谱柱             | 进一步提纯样品         |    |
| 4 | 注射隔垫或连接接头漏气                | 更换隔垫或重新检漏       |    |
| 5 | 注射器密封性差或堵塞，样品不能全部注入        | 使用合格注射器         |    |
| 6 | 数据处理判峰参数选择不对               | 重新设定            |    |
| 7 | 数据处理判峰软件欠佳                 | 使用高一档的工作软件      |    |
| 8 | 进样方法有误                     | 改进进样方法          |    |
| 9 | 用错样品                       | 改正              |    |

(24) 保留时间正常而灵敏度变化

|   |                   |        |                  |
|---|-------------------|--------|------------------|
|   | 可能原因              | 排除方法   | 说明               |
| 1 | 进样量不足或有损失         | 寻找损失原因 | 注射针密封不好或有堵塞、隔垫漏气 |
| 2 | 汽化衬管密封性差          | 重新安装   |                  |
| 3 | 汽化衬管被污染或填充物失活样品分解 | 清洗或更换  |                  |
| 4 | 样品没有注入柱头（填充注）     | 重新进样或检 |                  |

|    |                             |                          |  |
|----|-----------------------------|--------------------------|--|
|    |                             | 查原因                      |  |
| 5  | TCD、ECD 被污染灵敏度变化            | 清洗检测器                    |  |
| 6  | 注射隔垫或柱头漏气                   | 更换隔垫或重新检漏                |  |
| 7  | 汽化温度调低                      | 核查升温到标准要求                |  |
| 8  | 柱前压调节阀性能欠佳致使载气变化量大          | 检修或更换合格的稳压阀              |  |
| 9  | FID、FPD、NPD 气流比离最佳点偏远       | 重新设定                     |  |
| 10 | 检测器信号线或绝缘体对地绝缘电阻小           | 用 500 伏兆欧表检修             |  |
| 11 | FID 收集筒被流失固定相燃烧产物污染, 绝缘电阻太大 | 清洁收集筒                    |  |
| 12 | ECD 放射源失效, FPD 光电倍增管老化      | 调整 ECD 脉冲频率或调高光电倍增管的供电高压 |  |
| 13 | NPD 碱源老化                    | 重新调节加热电源或更换              |  |
| 14 | 浓度型检测器温度调高                  | 正常                       |  |
| 15 | 进样技术欠佳                      | 实验改进                     |  |

## (25) 保留时间增加灵敏度也降低

|   |                  |                 |    |
|---|------------------|-----------------|----|
|   | 可能原因             | 排除方法            | 说明 |
| 1 | 载气流量变慢 (漏气)      | 重新检漏            |    |
| 2 | 载气控制不稳定          | 检修或更换           |    |
| 3 | 进样量过大或太少         | 实验调整            |    |
| 4 | 进样器污染 (对极性样品影响大) | 更换汽化衬管或清洗进样器    |    |
| 5 | 样品可能与固定相产生了作用    | 更换色谱柱           |    |
| 6 | 色谱柱被污染           | 再生、清洗或更换        |    |
| 7 | 程序升温重复性差         | 重新编制升温程序以减少重复误差 |    |
| 8 | 进样速度不重复          | 改善              |    |

## (26) 保留时间不重复

需要一个人操作, 同一样品进样 3~5 针, 保留时间相对标准偏差超过允许范围, 方能确定为保留时间不重复. 柱恒温分析检查: a. 设定温度与原分析条件是否一致; b. 观察分析过程中, 有无温度突变或跳动; c. 控温精度差, 一般要求优于  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  左右. 程序升温过程中, 起始、终止柱温及升温速度与原分析条件是否一致, 特别注意每次程序升温前的初始温度需要稳定足够时间. 虽然仪器已出现准备好的指示灯, 但因仪器测温误差一般在  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , 若此时升温开始, 温度重复性就差. 高性能仪器有一项设计为再稳定时间, 可以根据需要适当调整, 一般要求应大于 3 分钟. 另外, 升温速率较高时, 升温过程出

现非线性时，也会使升温过程中温度变化不均匀，引起保留时间的变化。载气流速变化可能引起保留时间不重复的另一个主要原因，引起流量不稳定的原因主要检查：a.气源压力是否太低；b.稳压阀性能欠佳或多台仪器使用一个气源，出现载气流量波动；c.毛细管程序升温分析用稳压阀调节流量，实质上流量随温度升高阻力增加而减小，若稳压阀负载特性不好，每次分析流量变化就不重复；d.用稳流阀调节流量做程序升温时，由于稳流阀性能欠佳，每次流量变化不重复。另外可能原因和排出方法：

|   | 可能原因                 | 排除方法         | 说明                    |
|---|----------------------|--------------|-----------------------|
| 1 | 注射垫使用超过允许次数，有间断的漏气现象 | 更换新注射垫       |                       |
| 2 | 色谱柱两端安装有漏气           | 检漏           | 特别是进气端，采用稳流阀调节流量时影响更大 |
| 3 | 峰形有异变，如伸舌头峰、拖尾峰或峰展宽等 | 寻找峰形异变原因给以消除 |                       |
| 4 | 柱填充欠佳或固定相流失          | 严重时更换色谱柱     |                       |
| 5 | 进样技术欠佳               | 改进进样技术       | 进样速度或插拔时间不重复等；        |

(27) 同一样品有时出峰，有时不出峰

|   | 可能原因                           | 排除方法              | 说明 |
|---|--------------------------------|-------------------|----|
| 1 | 注射垫漏气（没有拧紧或损坏）                 | 拧紧或更换             |    |
| 2 | 注射技术太差（吸样或进样）                  | 改善                |    |
| 3 | 注射针密封性不好                       | 更换                |    |
| 4 | 金属汽化室或带有衬管的汽化被污染，引起样品的分解或吸附    | 重新选择汽化室或清洗衬管      |    |
| 5 | 色谱柱材、固定相的选择或担体处理不当，引起样品的吸附或分解。 | 重新选择色谱柱材、固定相或处理担体 |    |

(28) 进一针样品溶液，仅出一个峰

在气相色谱日常分析中，由于调整样品、更换色谱柱、更换操作人员、长期停机重新使用、相关资料丢失等原因，在一般色谱实验条件下，注射一针样品经常不出峰，或仅看到一个峰，遇到只出一个峰的情况时，可以从以下几方面核查与实验：

- ① 样品有无问题：如：被测对象溶解性如何；样品配制浓度是否合适；
- ② 检查注射器有无毛病，能否确保样品抽入和导出；
- ③ 核查仪器硬件放大器量程和衰减，数据处理量程是否偏小；
- ④ 操作毛细管柱分流进样，核查分流比，检查进样器衬管密封性或是否破碎需要更换；
- ⑤ 检查柱温，温度太高样品随溶剂一同流出；温度太低样品组分流不出来。可以降低或升高温度进样看是否有样品峰出现。若峰太小，可以减少分流比，提高仪器灵敏度或样品加倍再试，为了尽快找到合适的色谱柱温度，最好采用程序升温分析；
- ⑥ 采用程序升温技术，低沸点和高沸点组分能在一次操作中同时出现，程序升温条件一般的溶剂沸点为程序升温的起始温度，升温速率终止温度可以根据分析的样品大体确定。通常升温速率设定在 4~8℃/分，比较合适。因为升温速率已知，所以每种组分

的流出温度可以计算，然后再调整决定色谱柱是否用恒温还是程序升温，以及程升的各阶段的参数设定；

- ⑦ 注意用 CS<sub>2</sub> 做溶剂，操作 FID 时 在仪器低灵敏度操作时可能峰很小且峰形不规则，在提高仪器灵敏度后 CS<sub>2</sub> 峰还是很明显的。

### (29) 程序升温过程中早期流出的峰分离正常但稍后流出的峰变宽或根本不流出

特别是升温速率较高时，由于柱加热功率不够大，致使加热速度跟不上给定温度比例。现象是给定温度已达 250℃，柱箱温度实际才加热到 200℃，遇到此种情况唯一办法是减小程序升温速率，并相应的调整其他实验条件，以确保峰分离情况下获得最短的分析时间。若保留时间大体相同也可能是检测器（TCD）温度偏低引起；另一种可能是固定相严重流失和变质，此时对早流出的峰形也有明显的影响；突然早和晚流出的峰都产生滞后变宽，可能柱进口或注射垫有漏气现象。