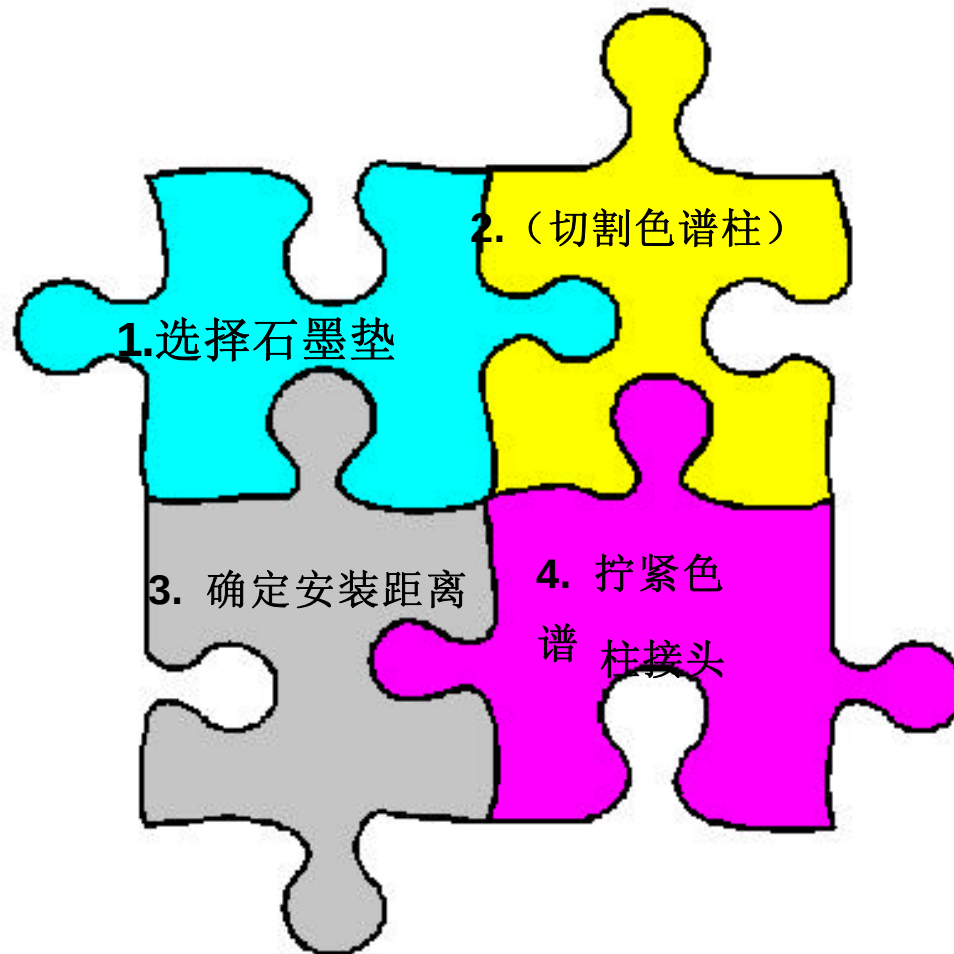


GC色谱柱安装，维护与故障排除



于保生

安装色谱柱



安装色谱柱

应该使用哪种垫圈？

•石墨 (100%)

450°C

通用于各种毛细管色谱柱，适用于FID, NPD, ECD检测器。装取方便，

可重复使用。不适用于MS 或氧敏感的检测器

•Vespel (85%/15%)

350°C 石墨

对于各种毛细管色谱柱通用，推荐使用于MS 或氧敏感的检测器。
不可重复使用

•Vespel (100%)

280°C 适用于定温操作。装取方便，可重复使用 若使用于NPD，升温程序后 会引起环聚物流失

•金属

>450°C

适用于金属填充柱，耐高温，不可重复使用

•O-型环

250°C

适用于玻璃填充柱，低温

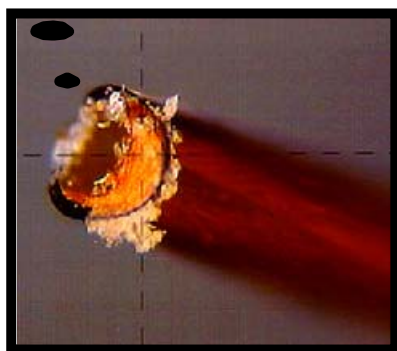


安装色谱柱

毛细管色谱柱的切割

在聚酰亚胺涂层上轻轻地划出一道划痕，不要尝试割开毛细管玻璃

切割欠佳



推荐工具: 钻石或人

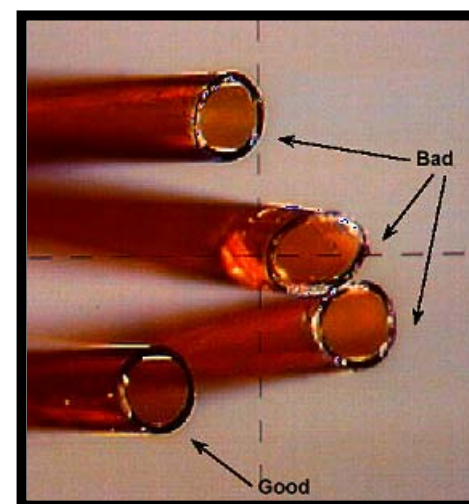
造钻石割刀 蓝宝石

切割工具 陶瓷片

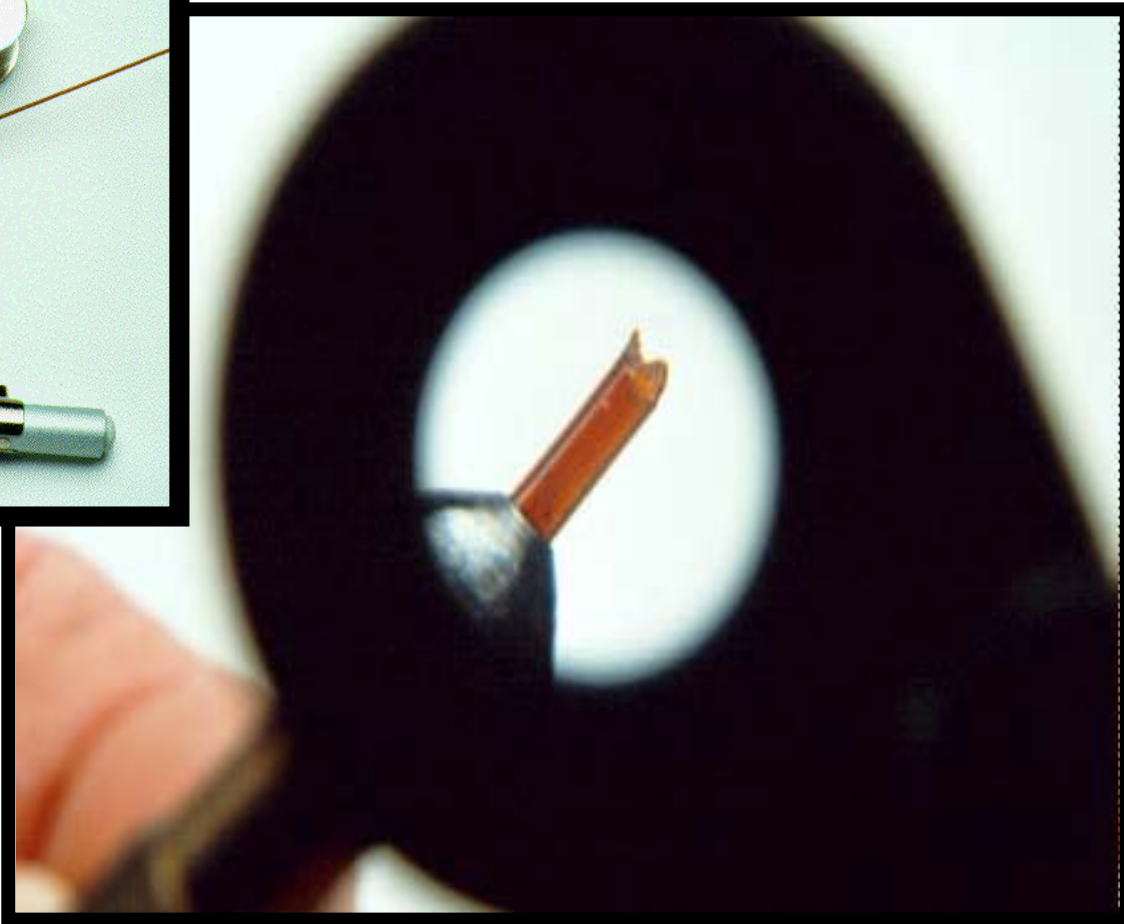
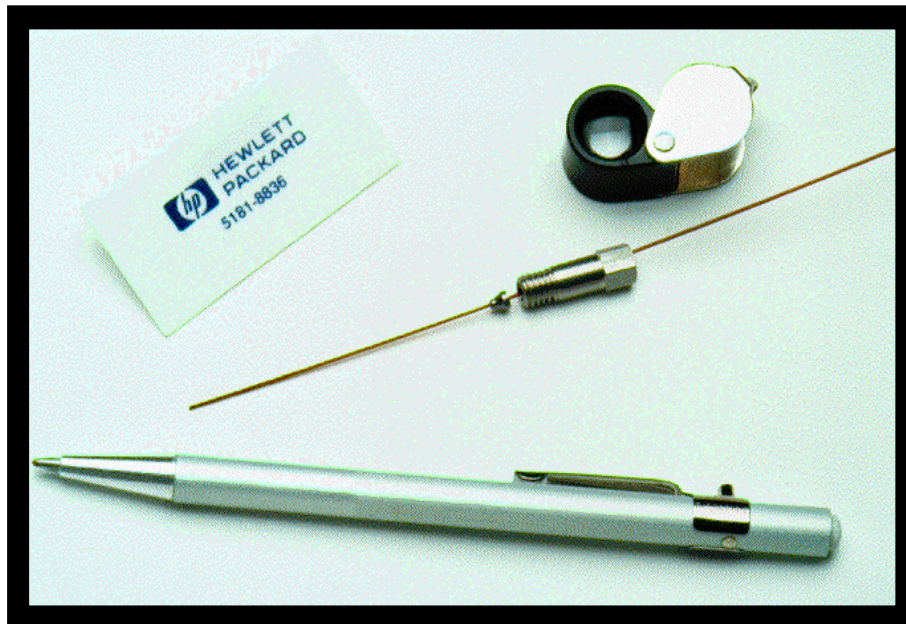
目镜 不可

使用: 剪

刀, 锉刀



切割色谱柱



安装色谱柱

确定正确的安装距离



标出距离

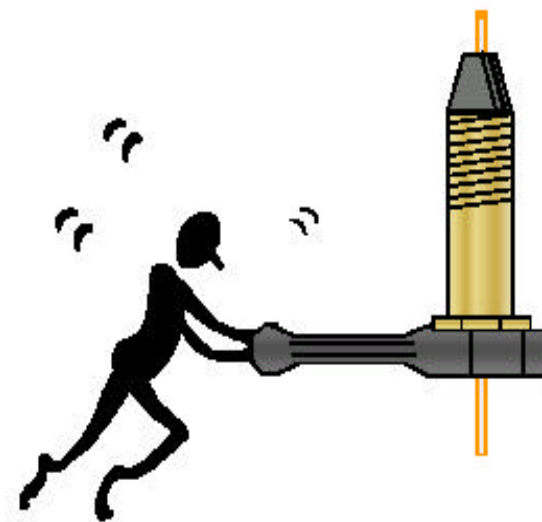
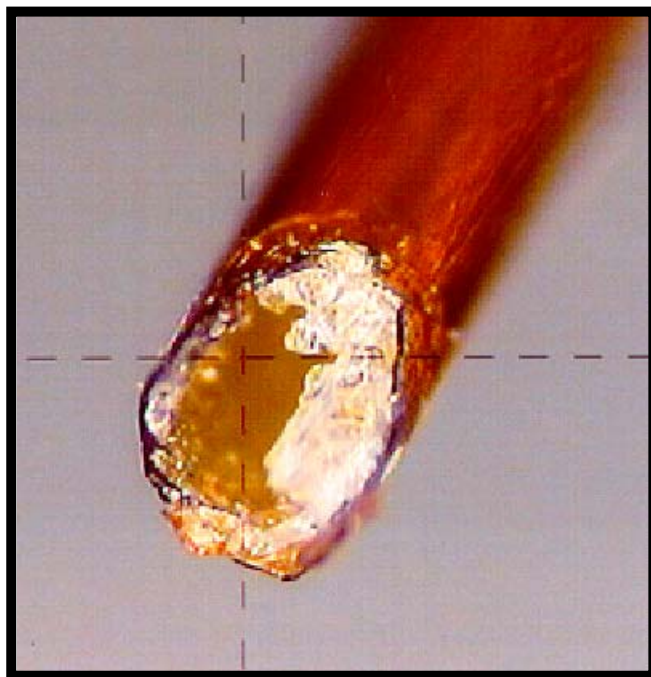


安装隔垫

安装距离：参照仪器说明书
注意：各仪器厂商所提供的
数据各不相同，不可混用！

安装色谱柱

怎样算已经拧紧螺母了？



隔垫过度拧紧

气相色谱系统

完整的气相色谱系统

载气+ 进样系统+ 色谱柱+ 检测器+ 数据系统

故障排除策略

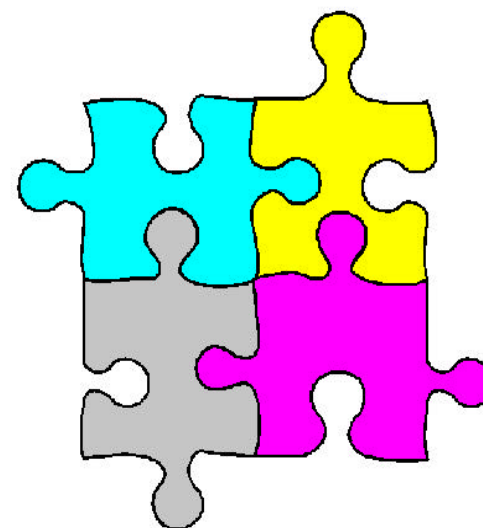
色谱图前段发生问题—由色谱柱以前的系统组件引起,例进样系统

色谱图后段发生问题—由色谱柱以后的系统组件引起,例检测器

问题贯穿于整张色谱图—由色谱柱本身引起

色谱峰峰形症状

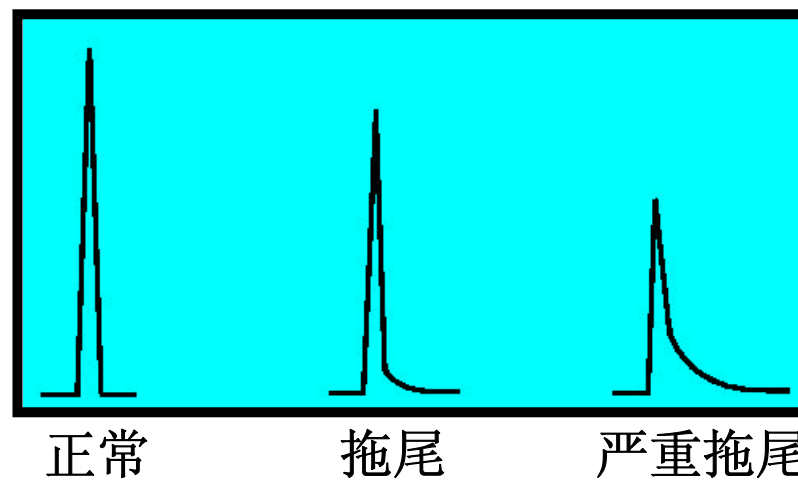
- *峰拖尾
- *前伸峰
- *裂分峰
- *鬼峰
- *基线问题



色谱峰拖尾

首先判断哪些峰拖尾？

- 活性物质
- 所有组份
- 有一定倾向性



色谱峰拖尾

只有活性物质拖尾

- 污染—色谱柱和 /或石英衬管
- 活性—色谱柱和/或石英衬管

*** 随保留增加，拖尾加剧 ***

其他原因

- 共流出
- 固定相，溶质和溶剂极性不匹配
- PLOT 色谱柱过载
- 化合物性质

所有峰拖尾

- 严重色谱柱污染
- 色谱柱中有固体碎屑
- 石英衬管里有固体颗粒
- 溶剂/固定相极性不匹配
- 色谱柱安装不正确
- 分流比太小
- 进样技术欠佳

挥发性组份(出峰较早)拖尾

- 溶剂效应
- 死体积
- 色谱柱安装
- 进样问题(样品进样欠佳)

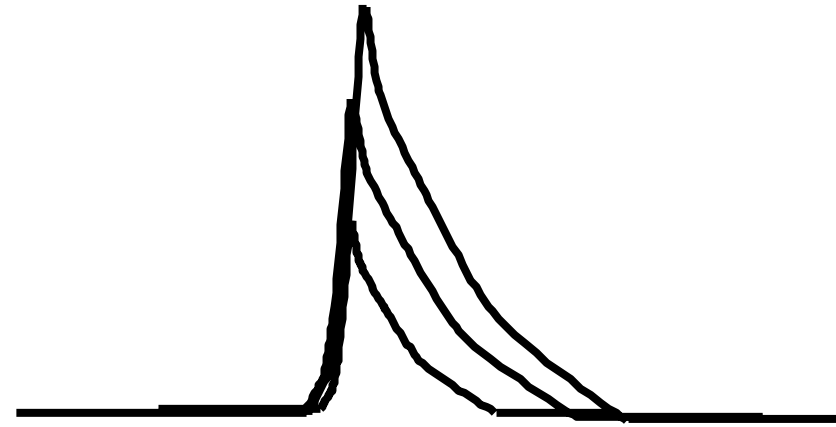
低挥发性组份(出峰较晚)拖尾

- 色谱柱污染——
- 存在冷却区 (冷凝)
- 进样口温度太低

色谱峰拖尾

- 色谱柱过载

减少进样量或稀释10倍

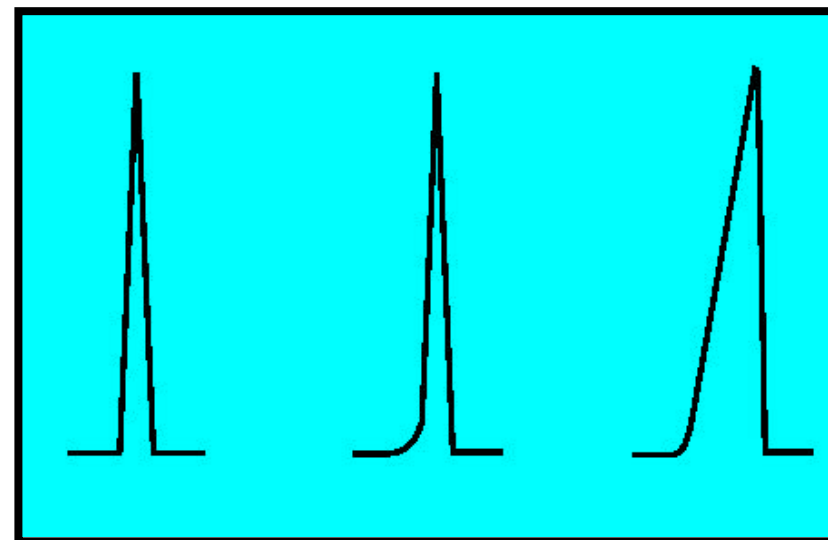


- 尝试换另一种色谱柱, 最好用液膜更厚的色谱柱

前伸峰和拖尾峰通常意味着非线性等温分配---即该色谱柱与样品不匹配, 更换另一种选择性的柱子, 也许会解决这个问题

前伸峰

- 色谱柱安装
- 进样技术
- 组份极易溶解于进样的溶剂
- 混合溶剂
- 共流出



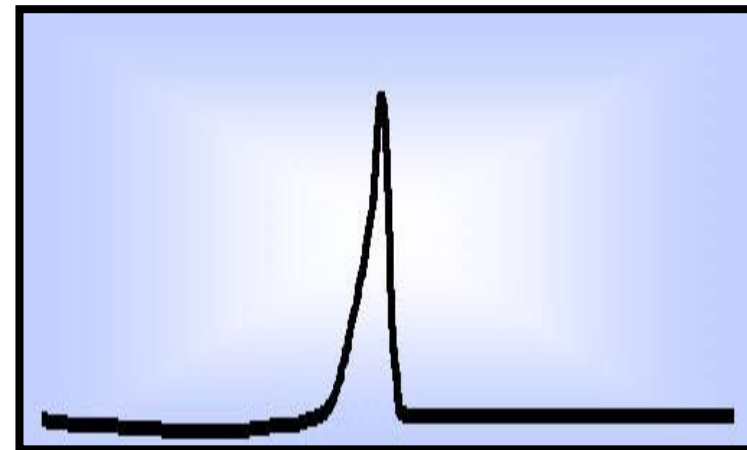
对称

前伸

过载(鱼鳍)

前伸峰

- 柱进样量过多 稀释样品**10**倍然后再进样 用相同固定液但更厚液膜的色谱柱 减少样品量(减少体积或增加分流比)
- 有两个或更多的未分辨峰
降低柱温**20**度然后再进样
 - 若分离说明可能有额外的组份
用更长的柱子 尝试不同的选择性或极性的色谱柱
 - 如果**HP 1**, 尝试**HP 5**
 - 如果**HP 5**, 尝试**HP 35** 或**HP 50 +**



裂分峰

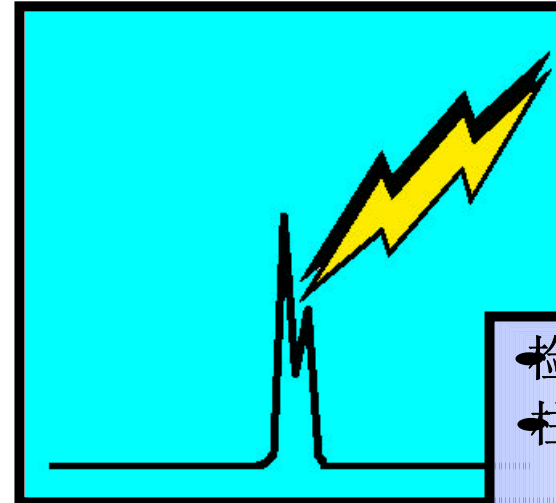
所有峰-裂分峰

- 色谱柱安装
- 进样技术
- 样品在进样针中仍有部分保留
- 混合溶剂
- 溶剂聚焦问题

部分峰-裂分峰

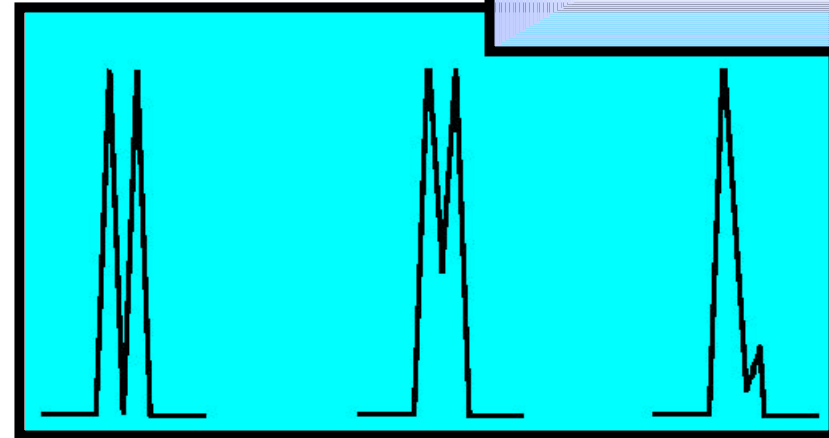
- 样品在进样器中降解
- 混合溶剂
- 进样技术
- 裂分程度 随保留增

加而递减



其他原因

- 检测器过载严重
- 柱温波动严重



裂分峰

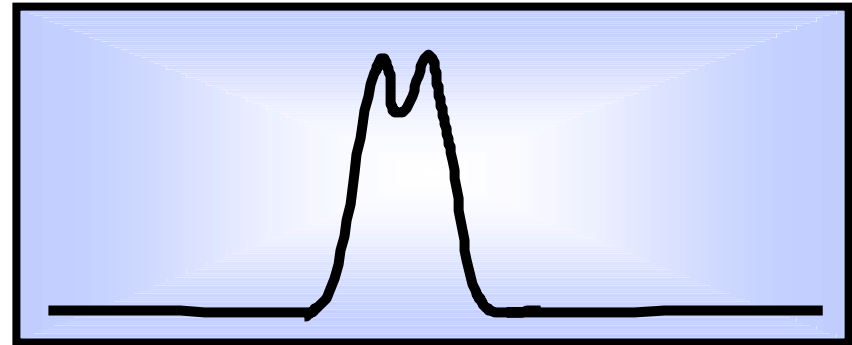
- 裂分峰 降低柱温

20~30°C 增加进

样口温度

- 检查并确认样品和溶剂匹配

极性样品用极性溶剂



鬼峰

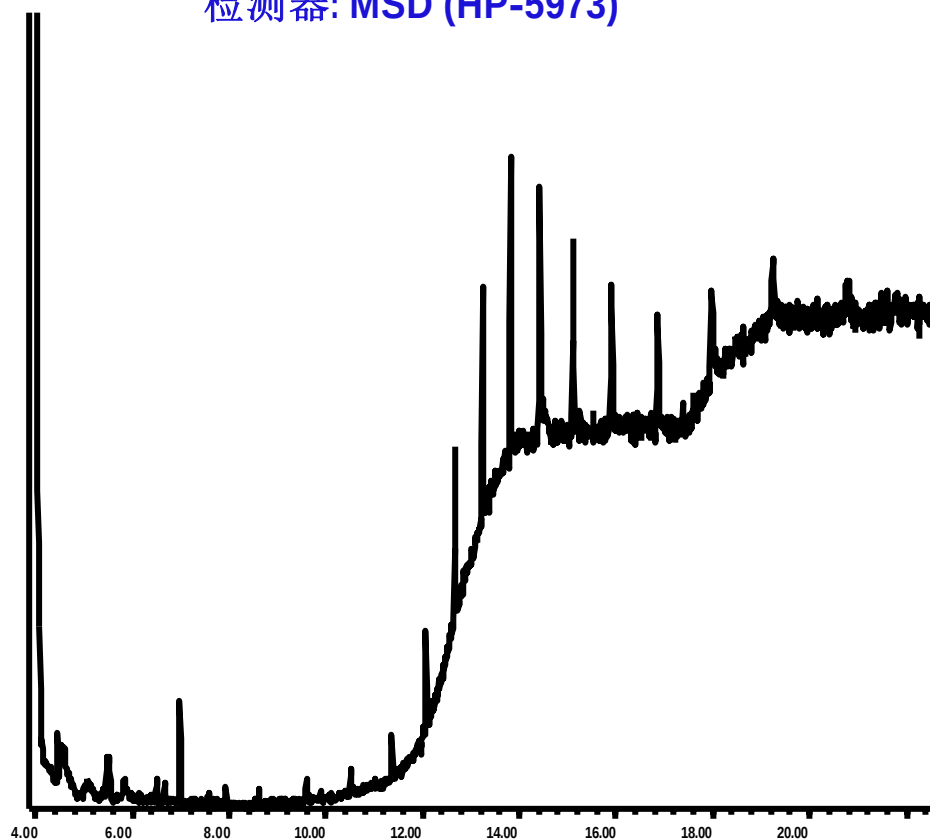
鬼峰

色谱柱: HP-5MS, 30m x 0.25mm x 0.25μm

柱温: 80 to 160 °C at 25 °C/min, 160 to 320 °C at 3 °C/min(4), 320 to 325 °C at 20 °C/min(4)

进样口: split 100:1; 1μl of 100ng/μl

检测器: MSD (HP-5973)

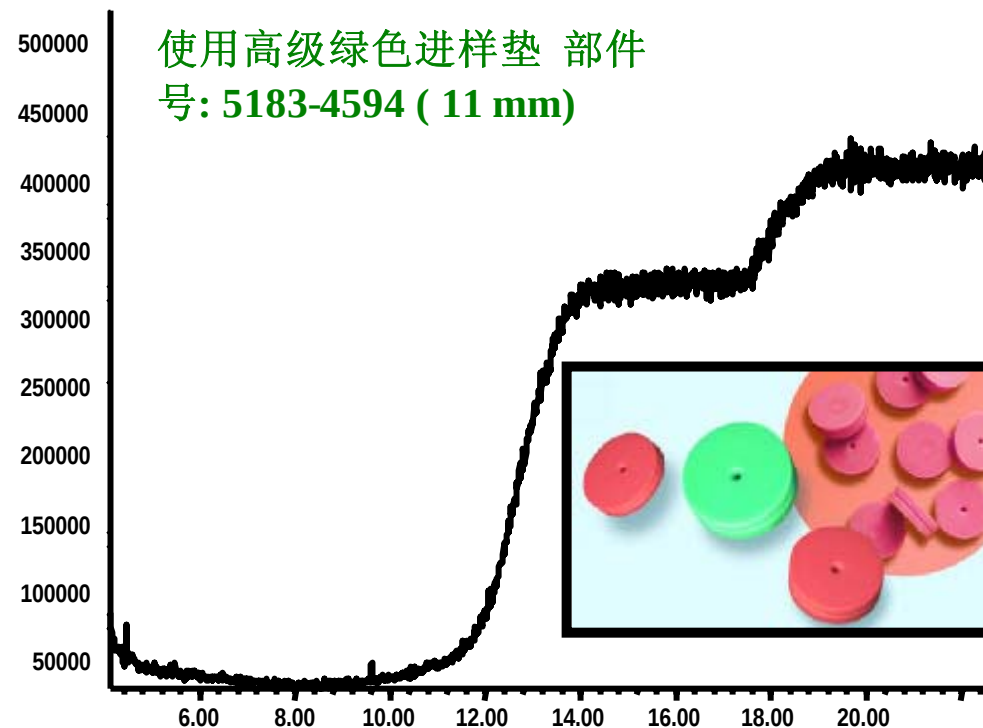


Abundance

Time-->

鬼峰已消除

使用高级绿色进样垫 部件
号: 5183-4594 (11 mm)



鬼峰

即使无样品进样也出现峰，并且有样品进样时出现在真峰当中

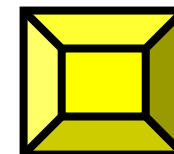
鬼峰

- 柱头有污染物沉积 烘烤柱子然后空运行(无样品)
- 进样垫流失
选用优质进样垫 整夜用将要运行的方法的最高温度烘烤炉箱
- 进样口污染--前次进样在进样口或衬管的残留
- 载气不纯
- 固定相和载气中的污染物发生反应
选用优质气体,使用气体过滤器--定期更换
- 如果用分流/不分流进样 进样口底部密封垫可能会与样品反应 选用镀金的进样口密封垫

谱图中出现 样品峰以外的峰

进纯样品时出现多余的峰

- 进样口过热使样品组分降解
每次降低进样口温度20度观察峰是否消失
- 衬管和样品反应
选用去活衬管
- 衬管填充物有活性 去除填充物或
选用无填充物的衬管
- 样品保留在进样口太久
增加柱流速
- 样品组分不稳定



基线问题---不出峰或峰很小

- ❶ FID火焰是否点燃？
- ❷ 柱内是否有气流？
- ❸ 色谱柱是否与进样口和检测器两端连接？

- ❹ 检查进样口是否漏气？

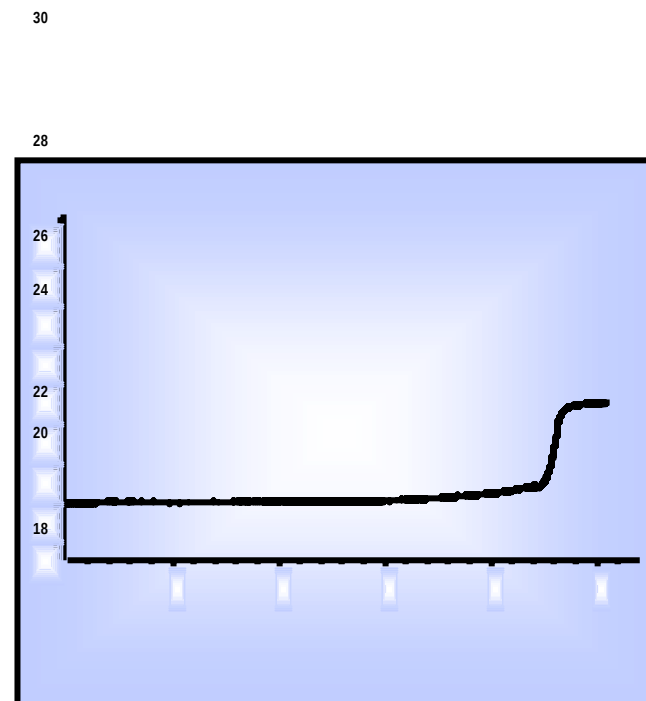
玻璃衬管是否破裂？

- ❺ 进样口与色谱柱的连接是否正确？
- ❻ 如果使用自动进样器 检查针是否弯

曲？ 检查针是否堵塞？

样品瓶中是否有足够的样品以便进样针能够取到样品？

如果用冷柱头进样方式，检查聚四氟乙烯片是否漏气？



基线问题---不出峰或峰很小

●火焰是否点燃?

放一片玻璃在FID出口---有水冷凝OK

检查仪器输出---数值是否大于零---约为16.2 Pico amps OK

●柱中是否有气流? ---有气流OK

断开柱与检测器的连接

用肥皂水或流量计测流速

●观察

火焰已点燃

●柱末端有气流

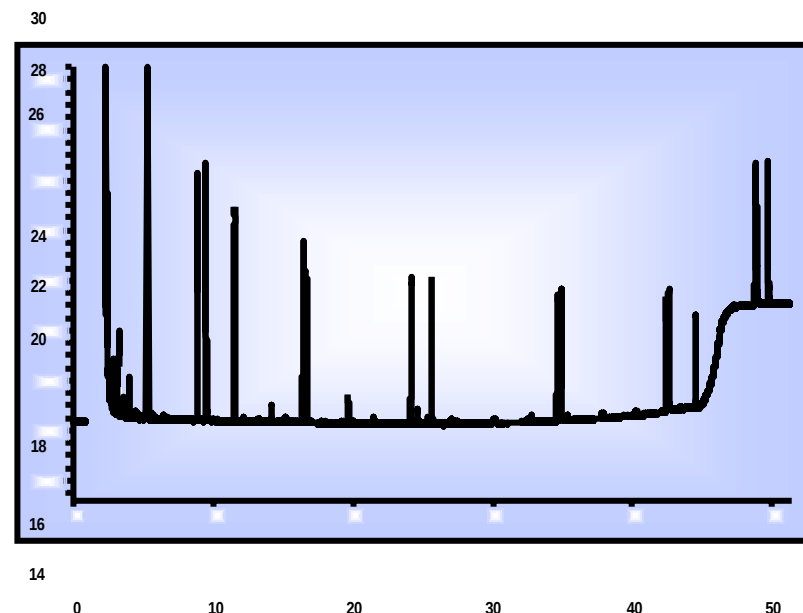
检测器喷嘴可能被堵塞

●拆开FID(注意部件顺序)

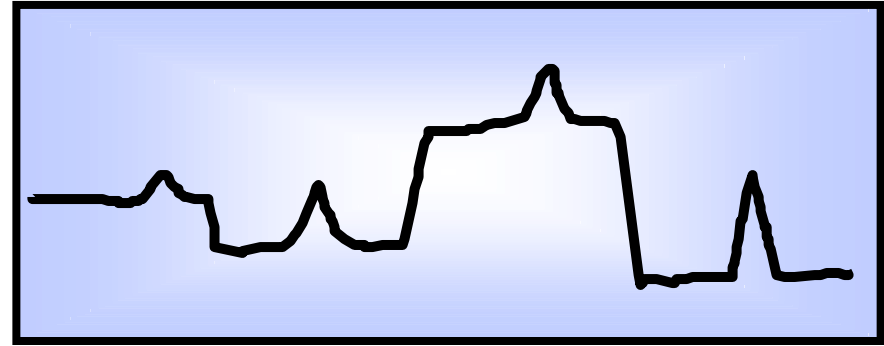
仔细检查喷嘴本身是否被石墨垫碎片堵塞

●用旧进样针捅开喷嘴

●重新进样

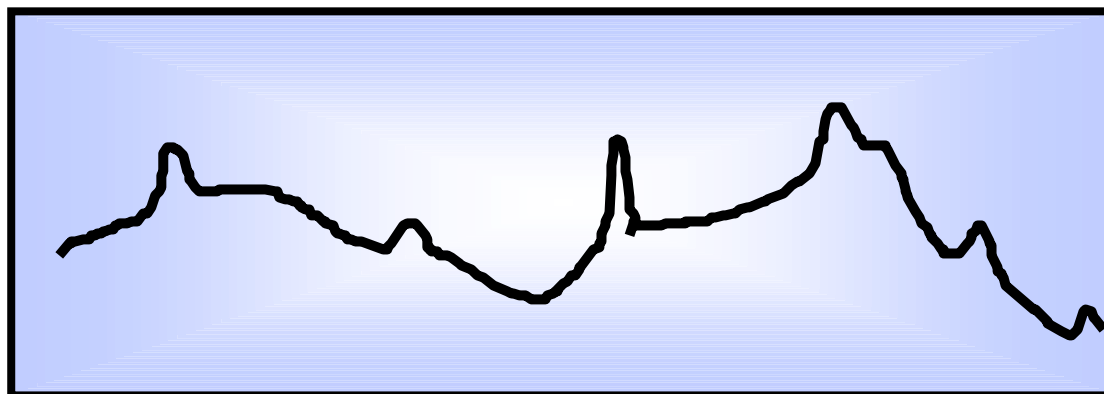


基线问题---基线位置突然变化



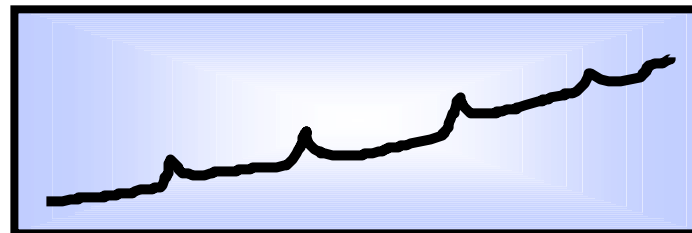
- 如果正在使用定时程序, 检查是否是程序改变了衰减或记录仪的范围
- 检查进样垫是否漏气, 如有则纠正
- 如果使用了阀: 当阀转换时, 会引起基线波动
- GC/MS---**在**SIM**模式下运行时, 每当改变扫描范围时基线几乎都要改变

基线问题---基线漂移



- 基线上下无规律地漂移
- 温度或流速的变化可能产生漂移 确保两次连续进样有足够的时间达到完全平衡
- 检查整个系统有无漏气，主要检查进样口和柱前部分

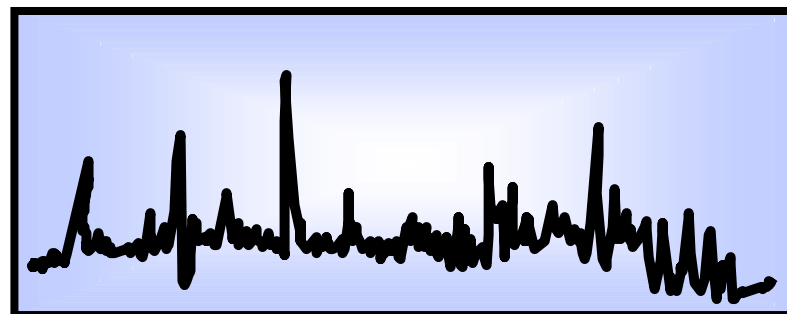
基线问题---基线漂移



- 此漂移是指在整个色谱过程中基线稳定地上移或下移
- 检查载气确保其正确且有足够的纯度
- 确保色谱柱已足够老化
- 检查色谱柱终温不要超过色谱柱的温度上限
- 确保进样口和检测器温度高于色谱柱终温

基线问题---基线噪音

- 进样垫流失
- 密封垫型号错误或已磨损需更换
确保不要使Vespel垫过热（不要高于350度）
- 衬管污染
复杂基体样品每20-50次进样后更换新衬管
- 气源被污染
使用优质载气 使用合适的气体在线过滤器
- 检测器可能被污染
清洗检测器
- 检查实验室空气中是否有异常气体



基线问题---精密度及定量重复性差

- 进样针筒可能磨损

更换进样针

- 检查进样口压力

如果压力低，增加压力

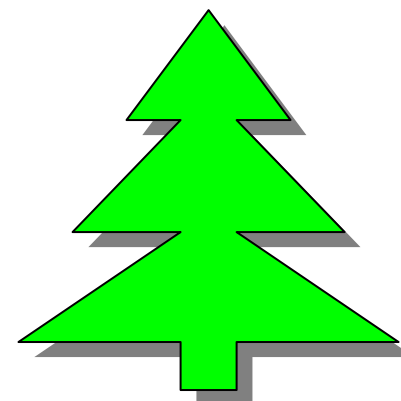
- 如果使用自动进样器(ALS)

检查瓶盖

- 同一个样品瓶是否因重复进样而使得进样垫上针孔太大
重新密封样品瓶
- 进样器针可能会松动
- 确保进样针筒口已拧紧

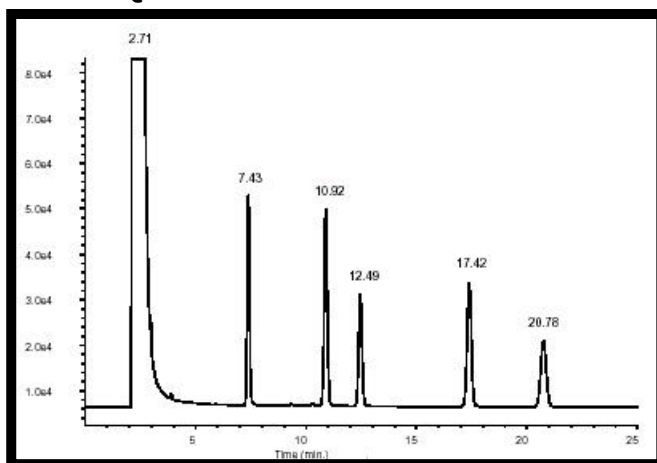
GC 故障排除案例分析

色谱柱污染案例 (一)



色谱柱污染案例(一)

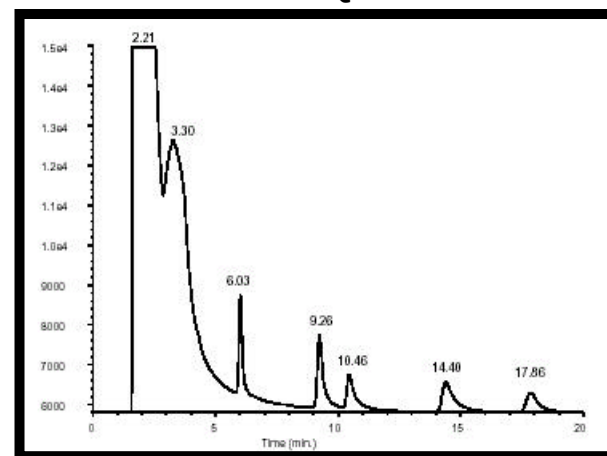
QC测试混合标样



测试条件:

DB-624 30m x 53mm I.D., 3.0 μ m
载气: 35 $^{\circ}$ C氦气40 cm/sec 进样器:
Mega Direct, 260 $^{\circ}$ C 检测器: FID,
300 $^{\circ}$ C
柱箱: 35 $^{\circ}$ C保持1.5分钟, 30 $^{\circ}$ C/分钟
升温至65 $^{\circ}$ C保持10分钟

在75次油样分析后QC测试混合标样

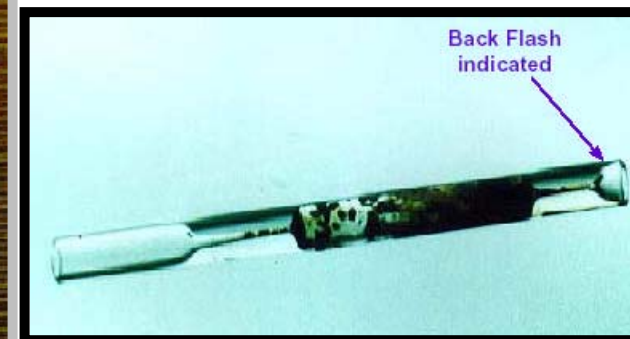
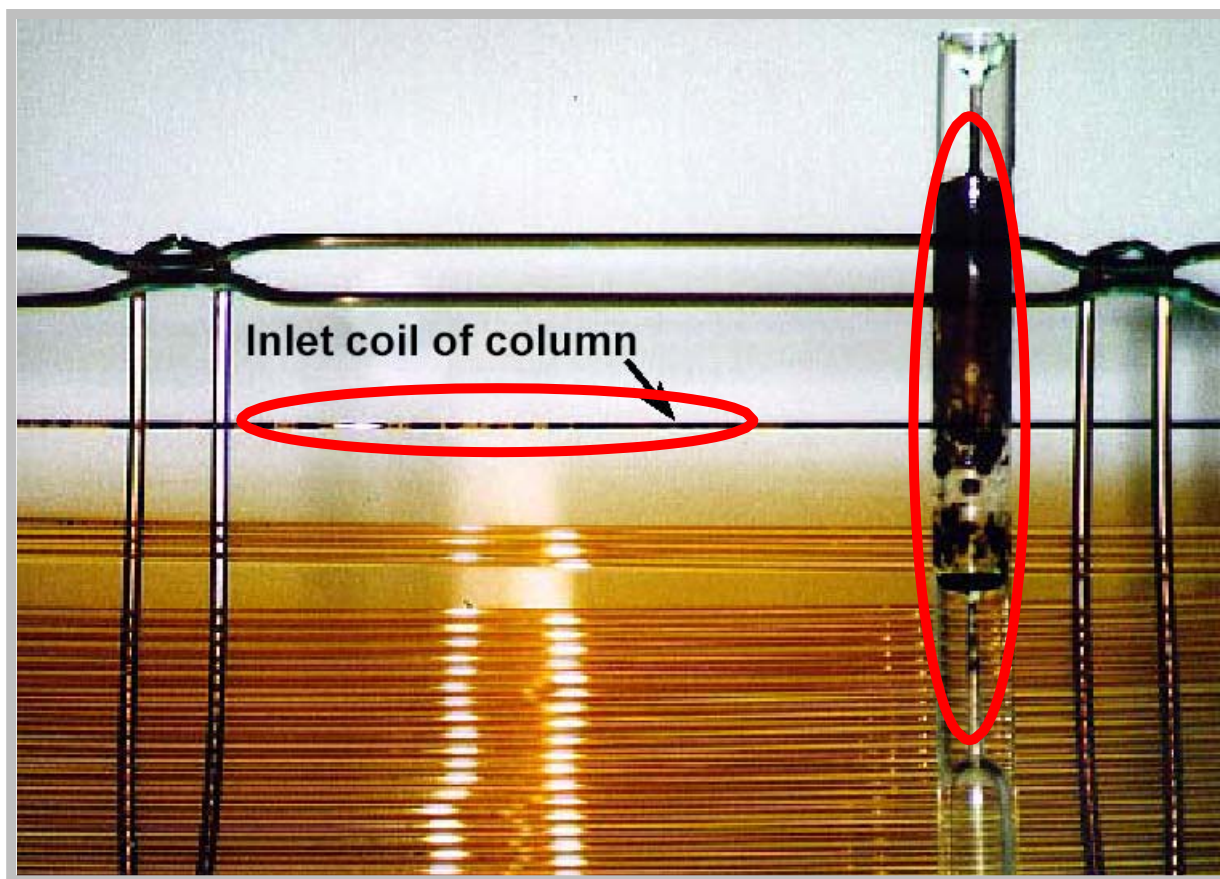


组份

1. 1,2-Dichloropropane
2. Octane
3. Tetrachloroethylene
4. Chlorobenzene
5. Nonane

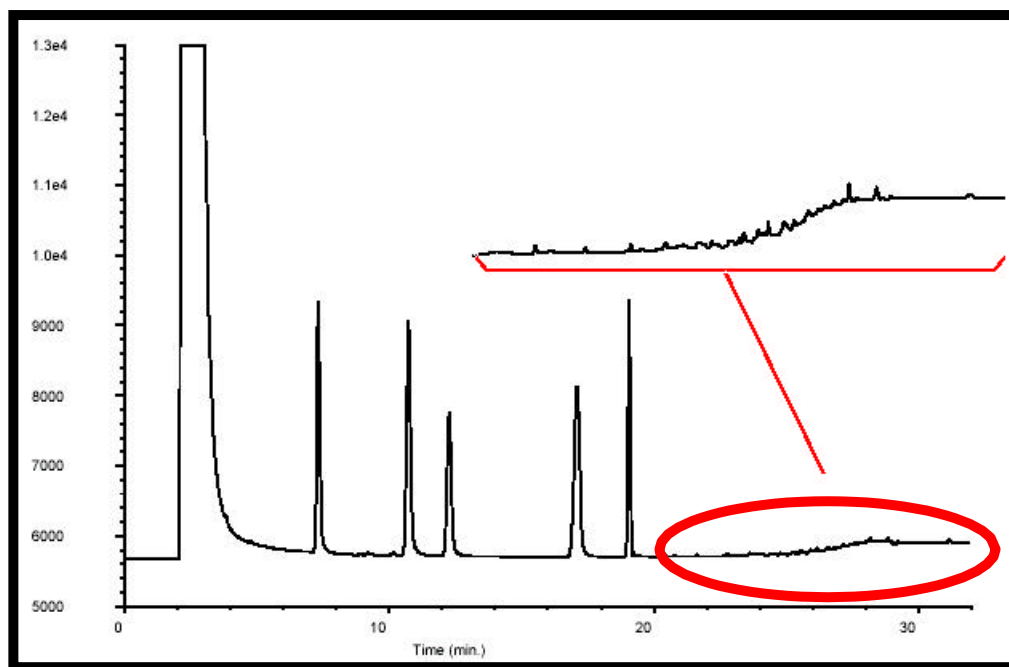
色谱柱污染案例(一)

色谱柱和石英衬管污染



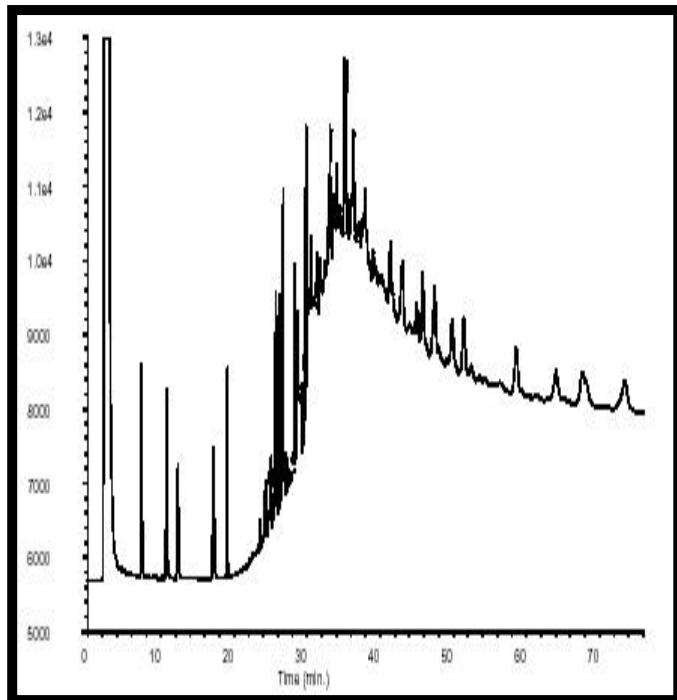
色谱柱污染案例(一)

从色谱柱入口处切除1.5m, 更换石英衬管和隔垫



色谱柱污染案例(一)

在色谱柱温度上限测试混合标样



35°C保持1.5分钟

30°C /分钟

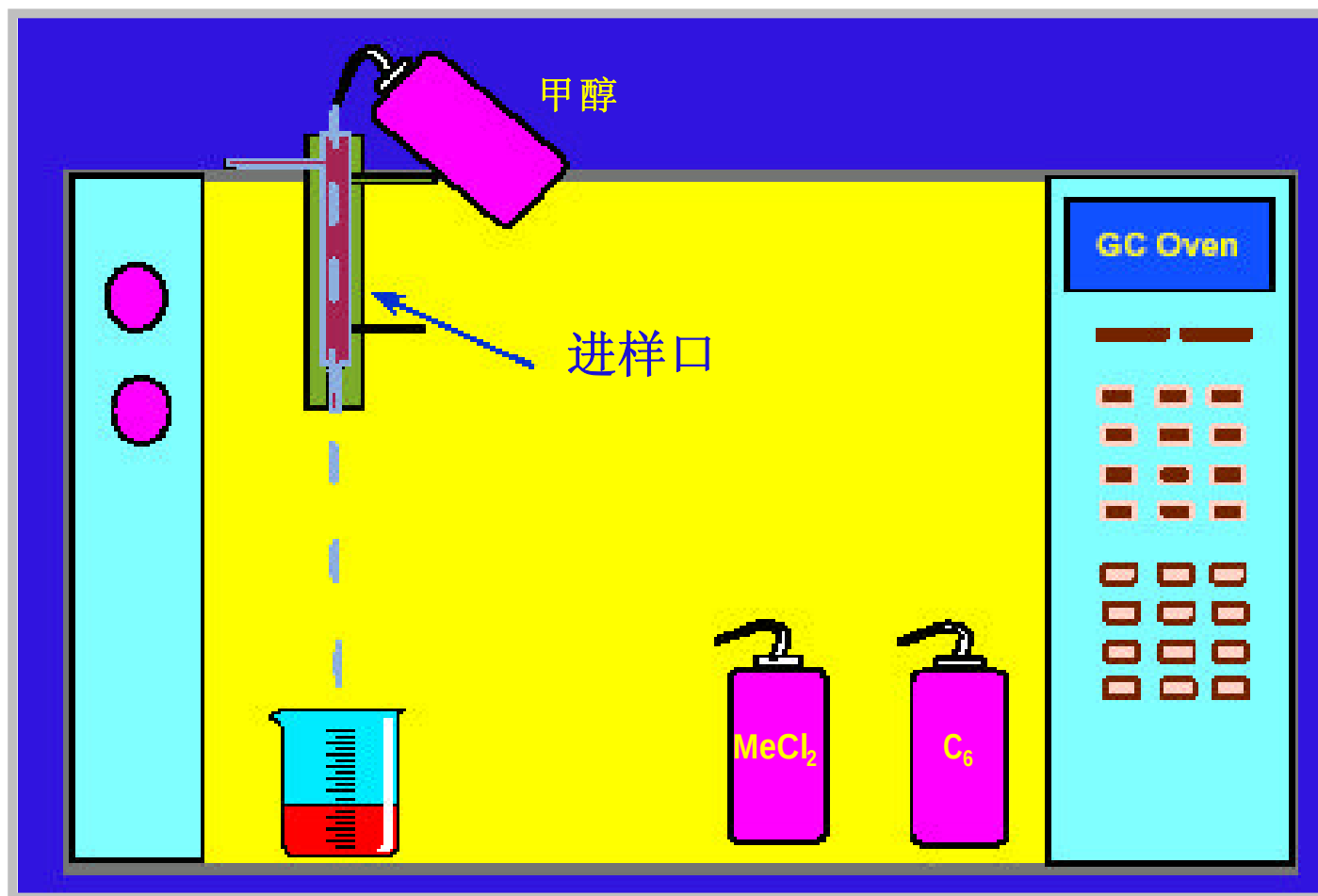
65°C保持15分钟

20°C /分钟

260°C保持50分钟

色谱柱污染案例(一)

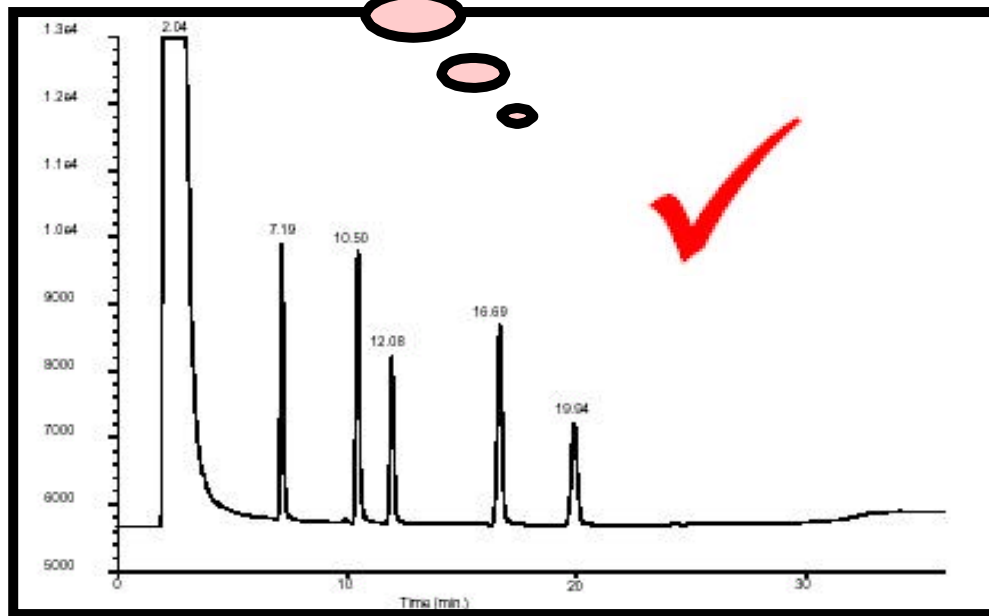
冲洗进样口



色谱柱污染案例(一)

1. 切除1.5m色谱柱
2. 更换新的石英衬管, 隔垫
3. 清洗进样口

QC测试混合标样



35°C保持1.5分钟

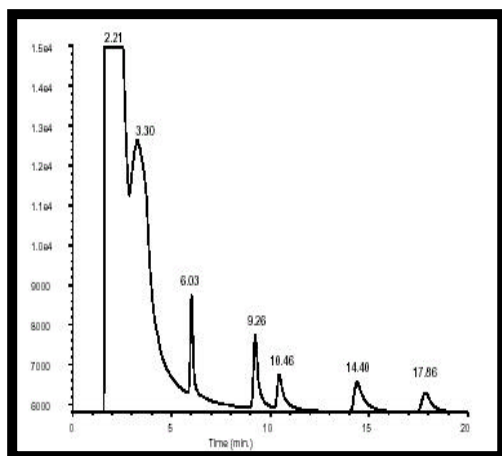
30°C /分钟

65°C保持15分钟

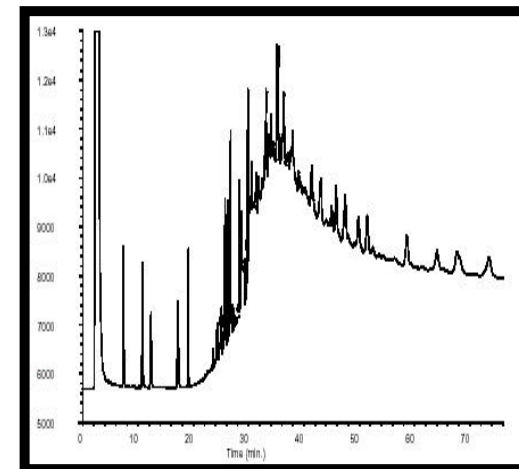
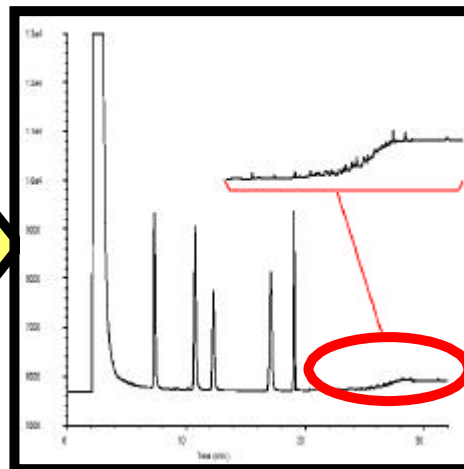
20°C /分钟

260°C保持5分钟

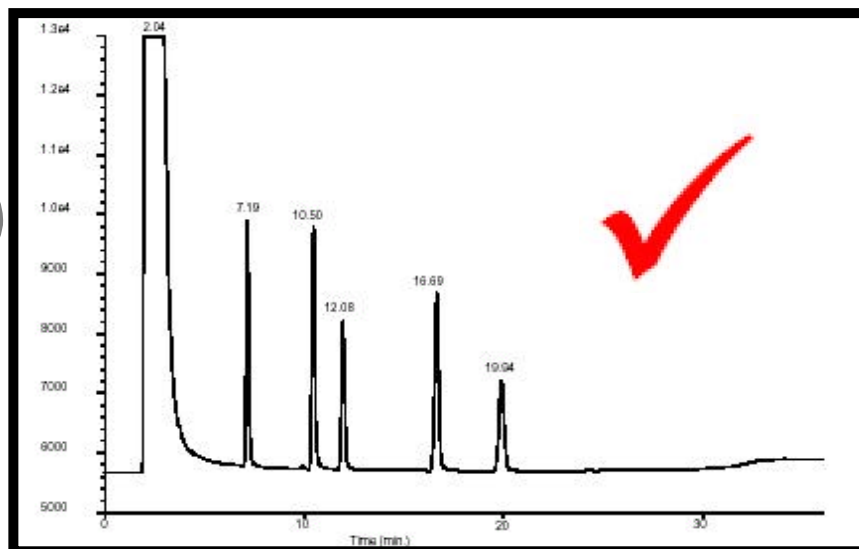
色谱柱污染案例(一)



1. 从色谱柱入口
口处切除15m
2. 更换石英衬
管和隔垫



案例回顾



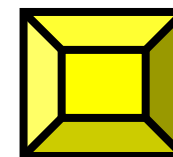
3. 冲洗
进样口

色谱柱污染案例(一)

如果怀疑有更严重的色谱柱污染问题---

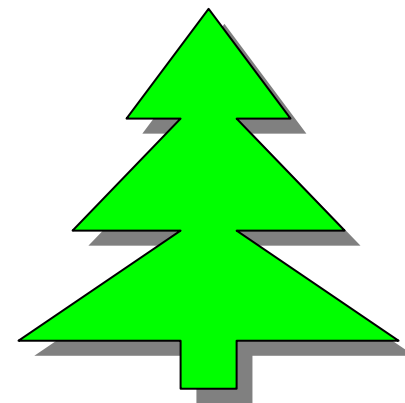


- 在色谱柱最高使用温度(参照色谱柱标注牌)下等温烘烤色谱柱，不超过两小时
- 一次只截去进样口端的一圈色谱柱
- 参照固定相冲洗程序冲洗色谱柱(咨询相关技术支持)
- 反接色谱柱(调换柱头和柱尾)



GC 故障排除案例分析

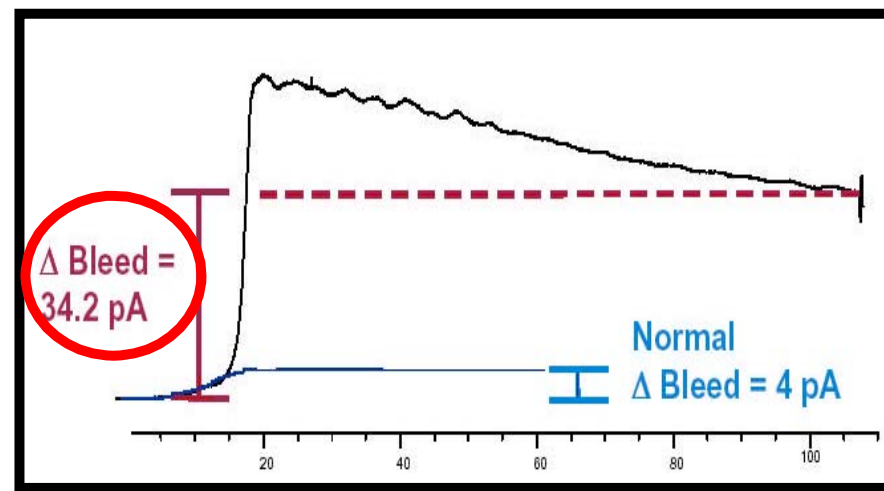
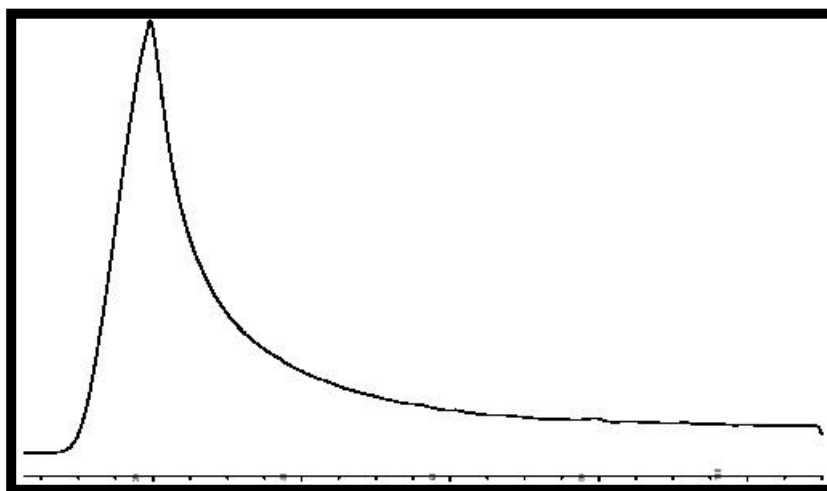
色谱柱污染案例 (二)



色谱柱污染案例(二)

对客户使用1.5月后，专用于分析
人体组织样品中氨基酸衍生化分析
的DB-5ms进行老化检测

第二次老化测柱流失



325°C保持90分钟

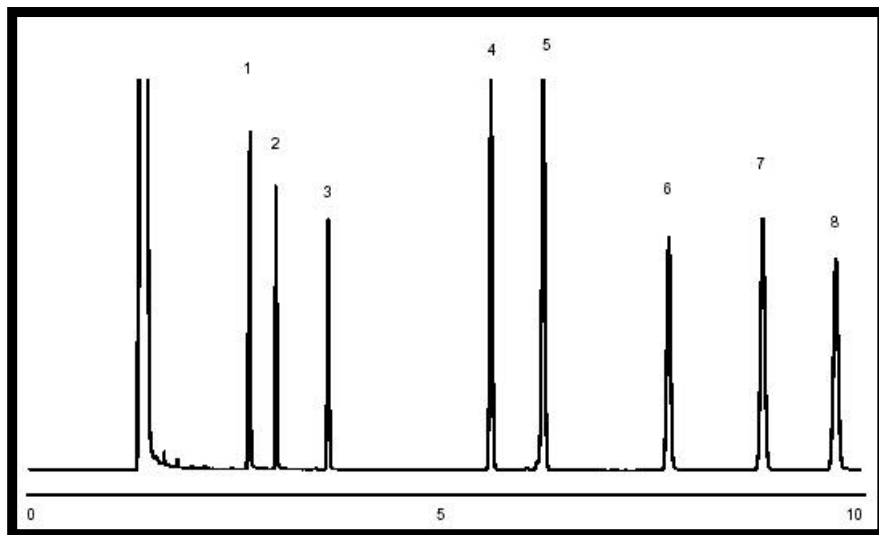
20°C /分钟

35°C保持5分钟

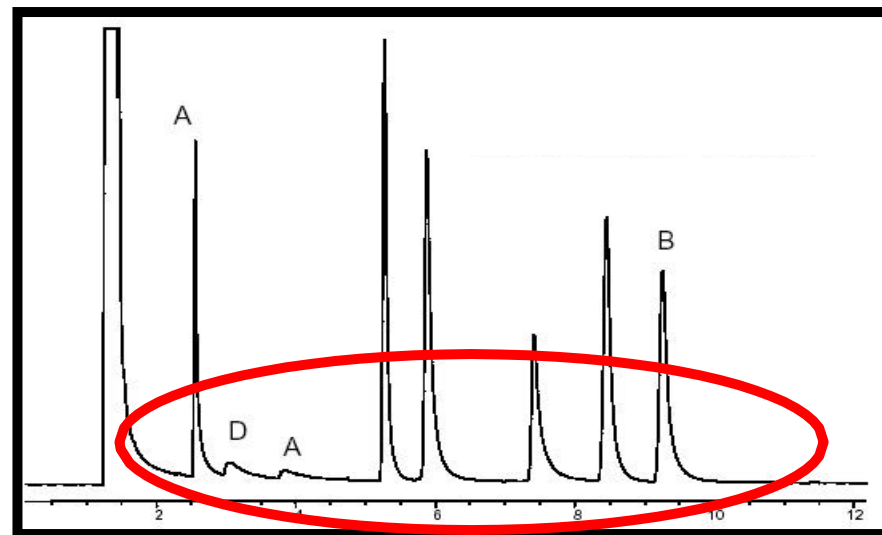
色谱柱污染案例(二)

QC对DB-5ms进行混合标样测试

(新色谱柱)



第二次老化后进行混合标样测试



载气: He 37.2 cm/sec

进样口: Split (1:250) 250° C

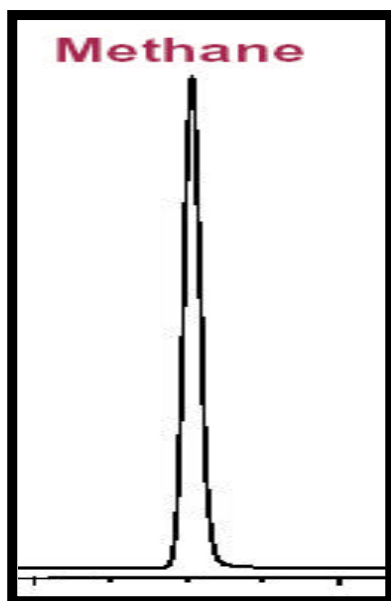
色谱柱: DB-5ms 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m

柱箱温度: 125° C

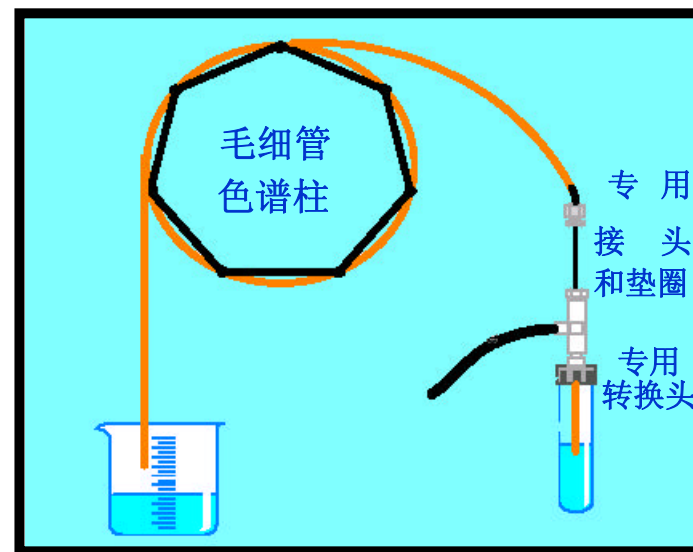
检测器: 320° C, FID

色谱柱污染案例(二)

用甲烷检查流路

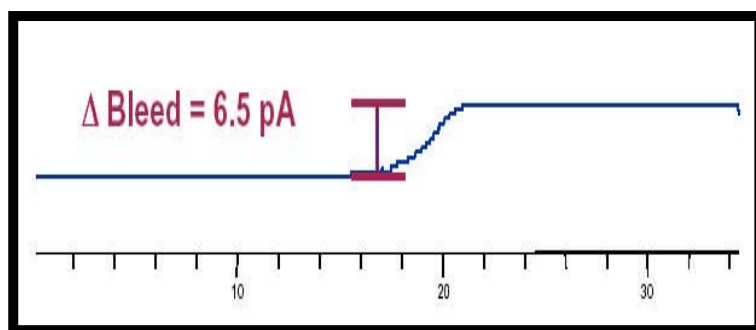


每次10mL溶剂,甲醇,二氯甲烷,己烷
依次反冲色谱柱

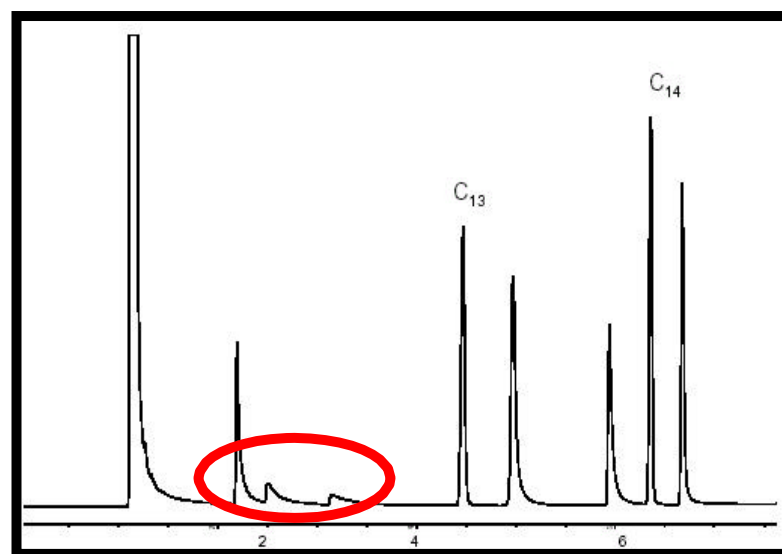


色谱柱污染案例(二)

反冲色谱柱后测柱流失



反冲色谱柱后进行混合标样测试



325°C 保持 90 分钟

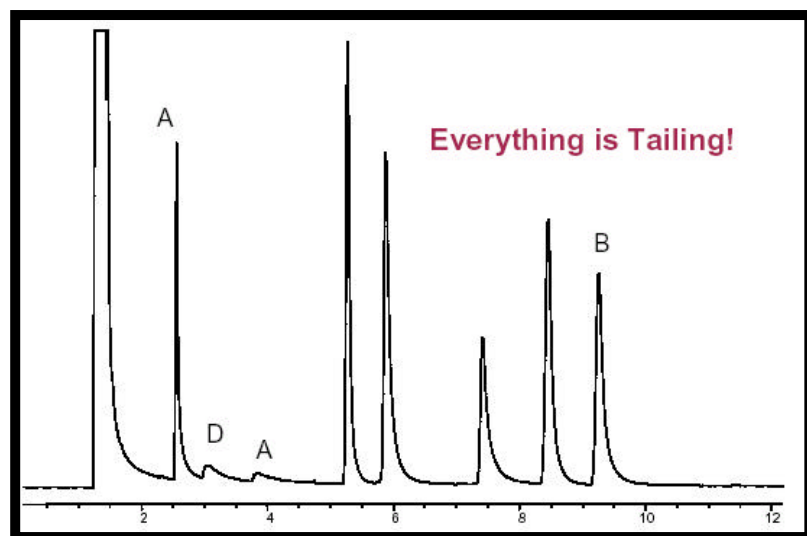
20°C / 分钟

35°C 保持 5 分钟

色谱柱污染案例(二)

反冲色谱柱前后---色谱柱性能比较

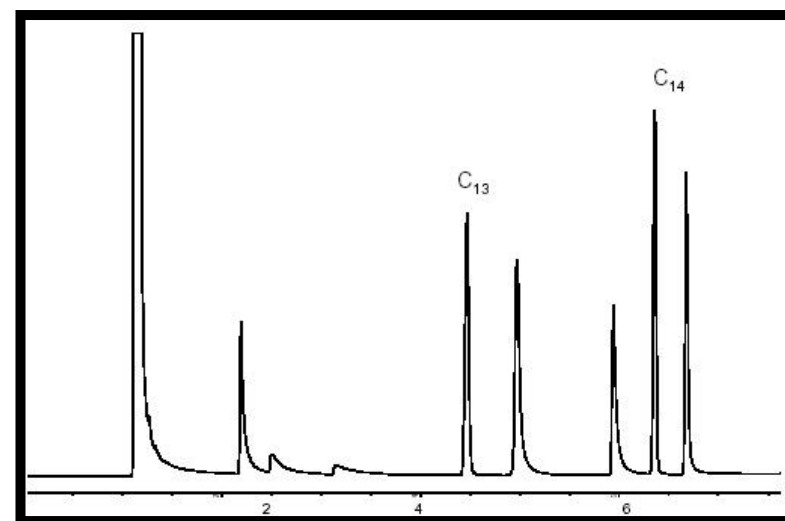
反冲色谱柱前



$N = 39605$

$W_b = 0.17$

反冲色谱柱后



$N = 106309$

$W_b = 0.078$

色谱柱污染案例(二)

如果色谱柱仍有污染情况存在，尝试以下步骤！

- 一次截去进样口端的一或两圈色谱柱，进行再次色谱柱性能评估
- 反接色谱柱(调换柱头和柱尾)

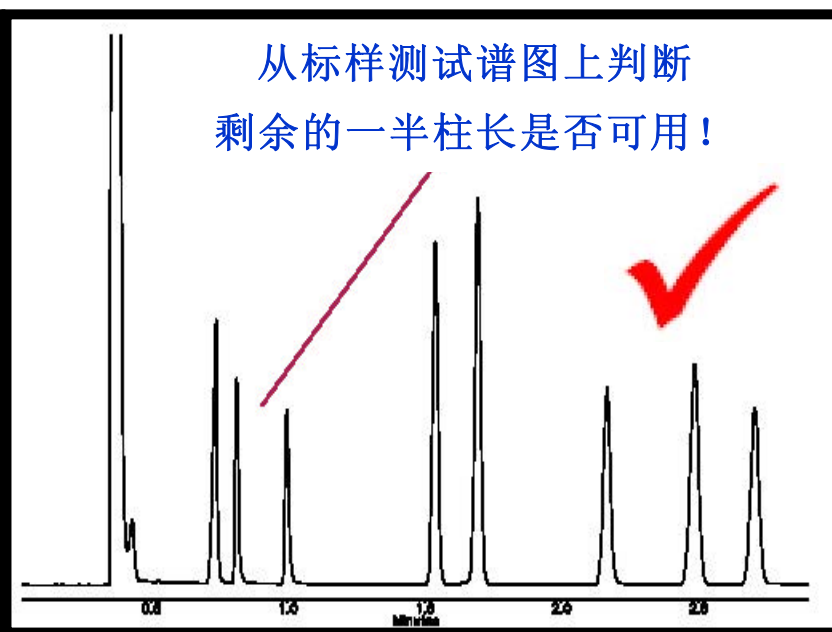
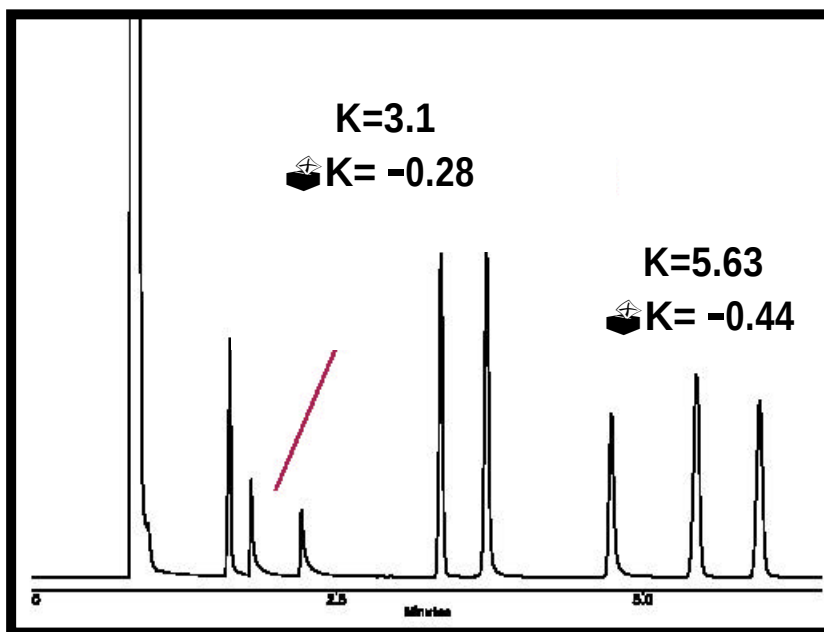


色谱柱污染案例(二)

不得已而为之
下下策

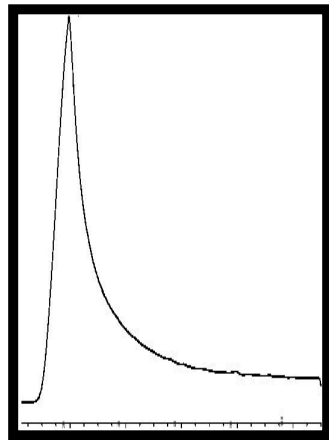
将色谱柱前端切除1m

将色谱柱从前端切除一半柱长
对剩余色谱柱进行混合标样测试

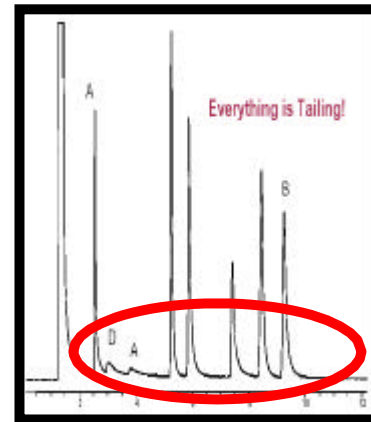
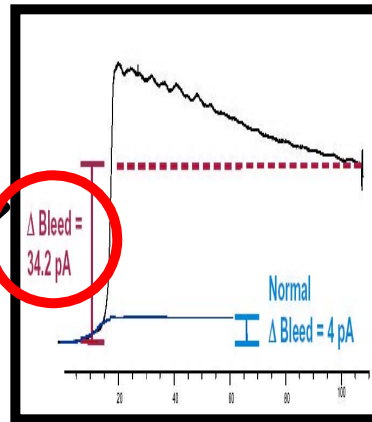


色谱柱污染案例(二)

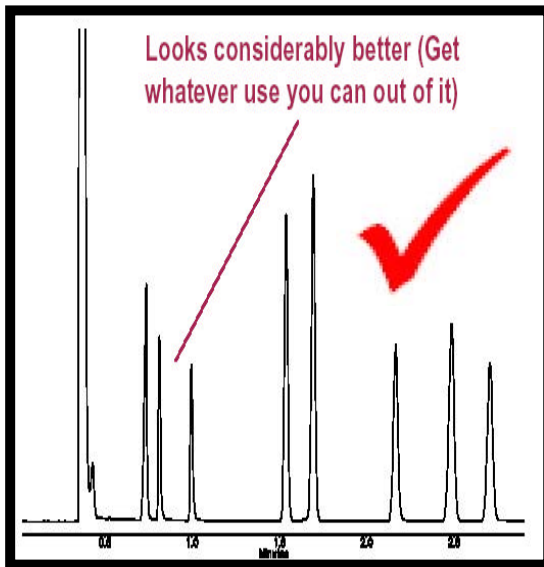
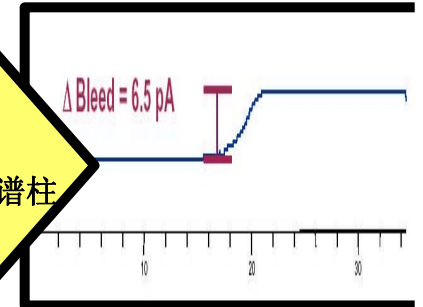
案例回顾



1. 两次老化柱子
后测柱流失



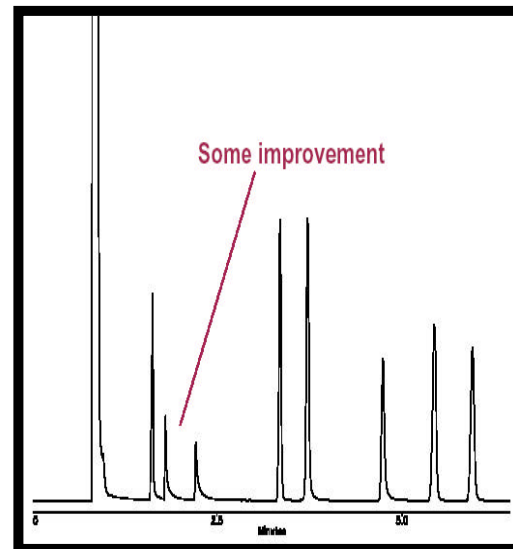
2. 甲烷测流路
3. 溶剂反冲色谱柱



Looks considerably better (Get whatever use you can out of it)

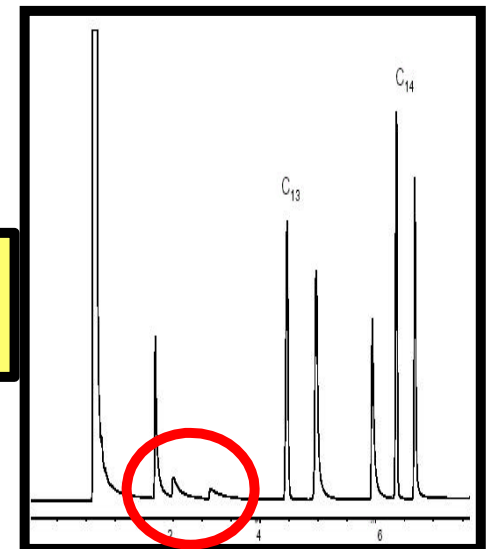


切除一半
色谱柱



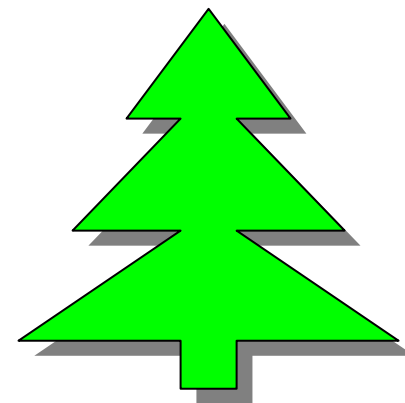
Some improvement

切除1m
色谱柱



GC 故障排除案例分析

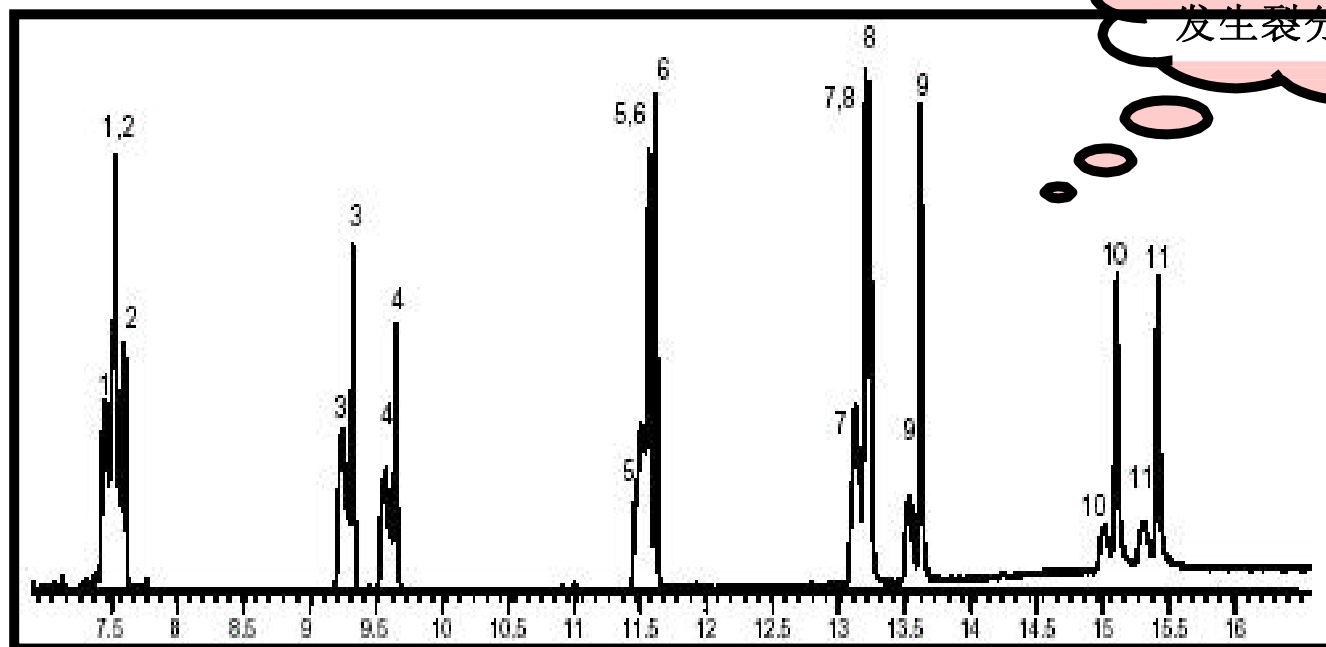
裂分峰案例



裂分峰案例

甲苯中的多环芳烃

DB-1ms 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m



安装色谱柱后立即
发生裂分峰现象

1. Phenanthrene
2. Anthracene
3. Fluoranthene
4. Pyrene
5. Benzo(a)anthracene
6. Chrysene
7. Benzo(b)fluoranthene
8. Benzo(k)fluoranthene
9. Benzo(a)pyrene
10. Dibenzo(a,h)anthracene
11. Benzo(g,h,i)perylene

测试温度: 80° C for 0.8分钟 80-325 °C at 15 °C /分钟

325 °C for 2分钟

载气: Helium at 40 cm/sec

进样: 不分流, purge on at .8分钟, 300 °C

检测: 传输线 325 °C

离子源 200 °C 四极

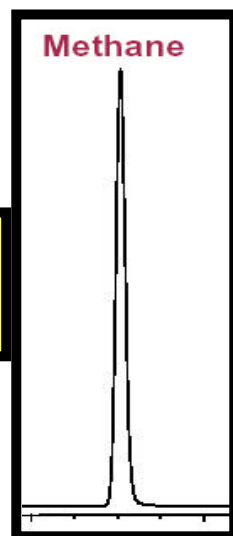
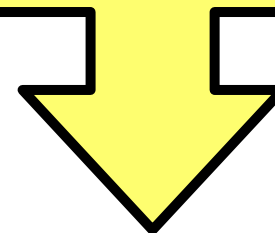
杆 150 °C

裂分峰案例

~~所有峰~~ ~~裂分~~
~~峰~~

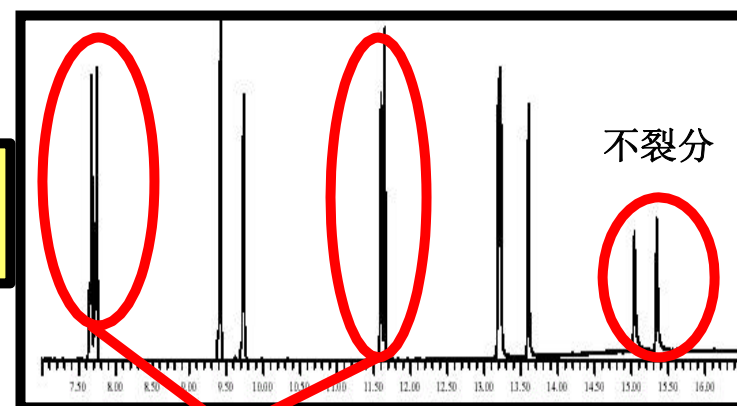
- 色谱柱安装
- 进样技术
- 样品在进样针中仍有部分保留
- 混合溶剂
- 溶剂聚焦不正确

1. 重新安装色谱柱
2. 缩短与进样口的距离



改善样品聚焦

用甲烷检查流路



有改善, 但仍裂分

裂分峰案例

情况更糟

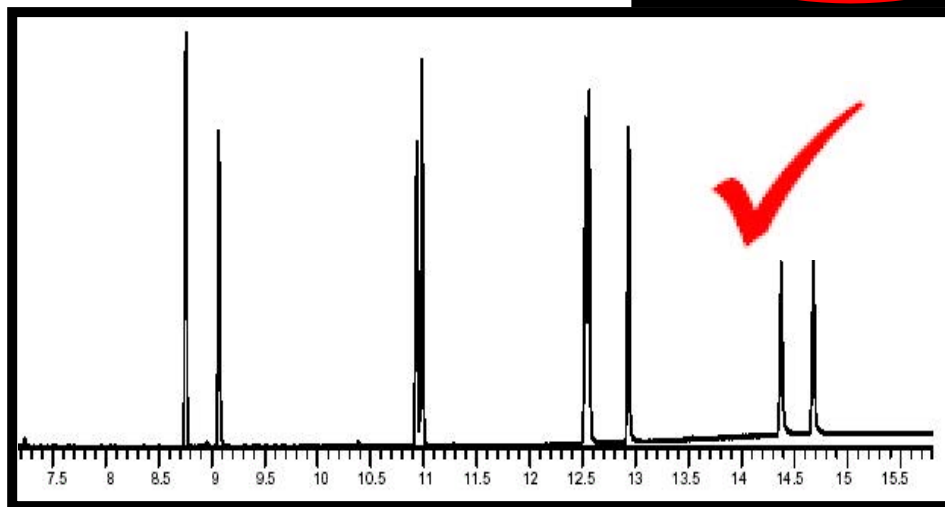
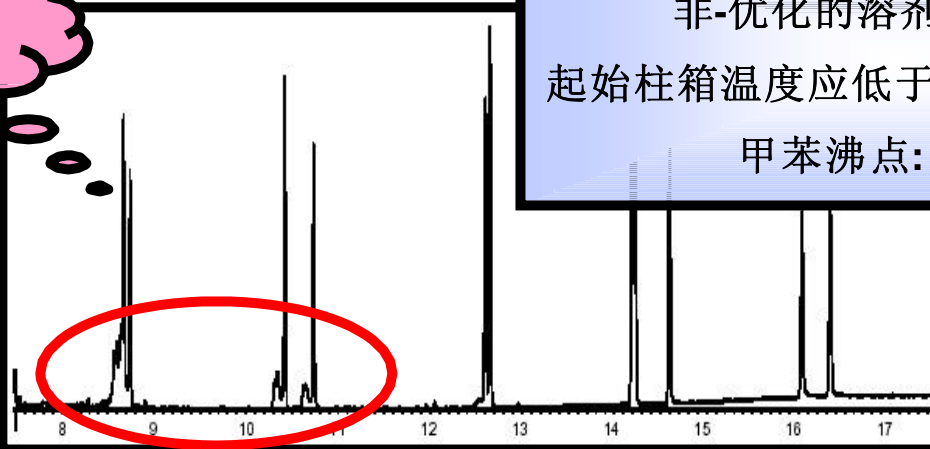
把柱箱温度从80°C降到50°C
以改善样品聚焦

降低温度，为何聚焦更糟糕？

非-优化的溶剂聚焦影响

起始柱箱温度应低于溶剂沸点约10°C

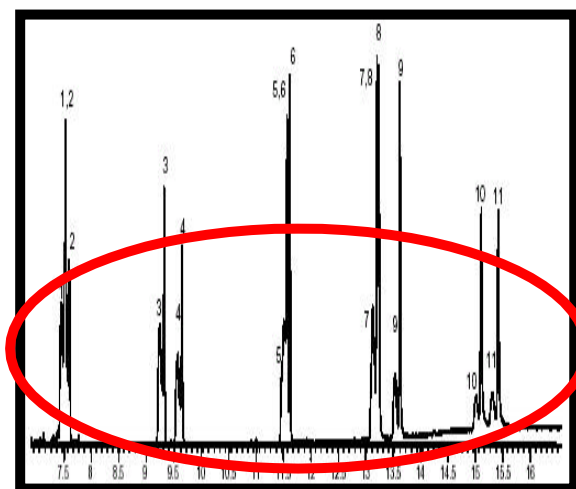
甲苯沸点: 111°C



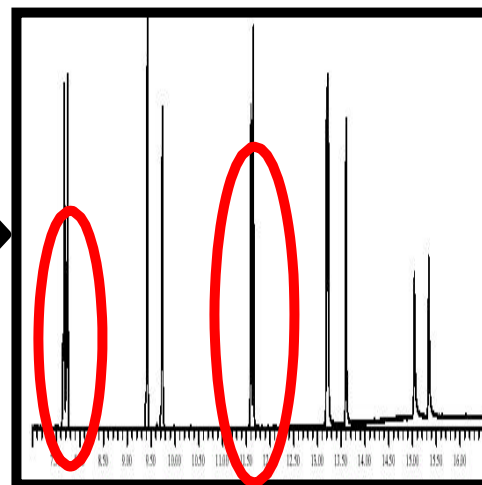
柱箱温度从
50°C升到100°C

裂分峰案例

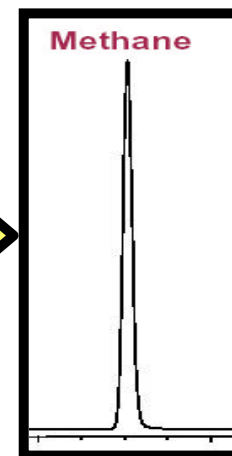
案例回顾



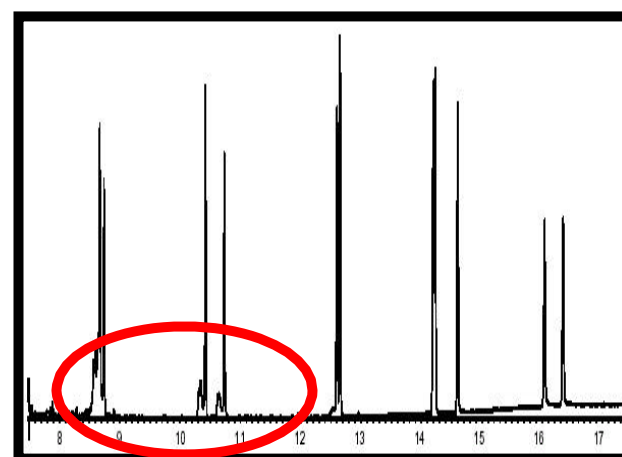
重新安装色谱柱
缩短入口距离



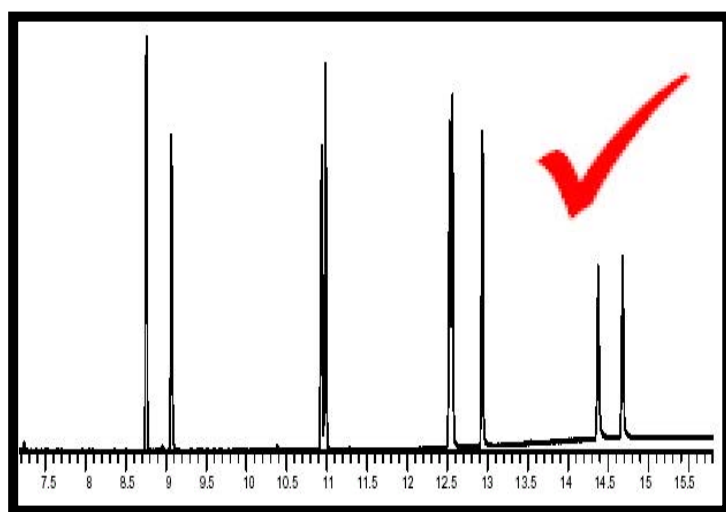
用甲烷检查流路



把柱箱
温度从
80°C 降
到 50°C
以改善
样品聚焦

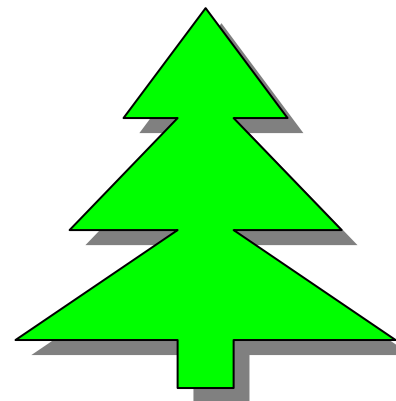


柱箱温度从
50°C升到100°C



GC 故障排除案例分析

色谱峰拖尾案例

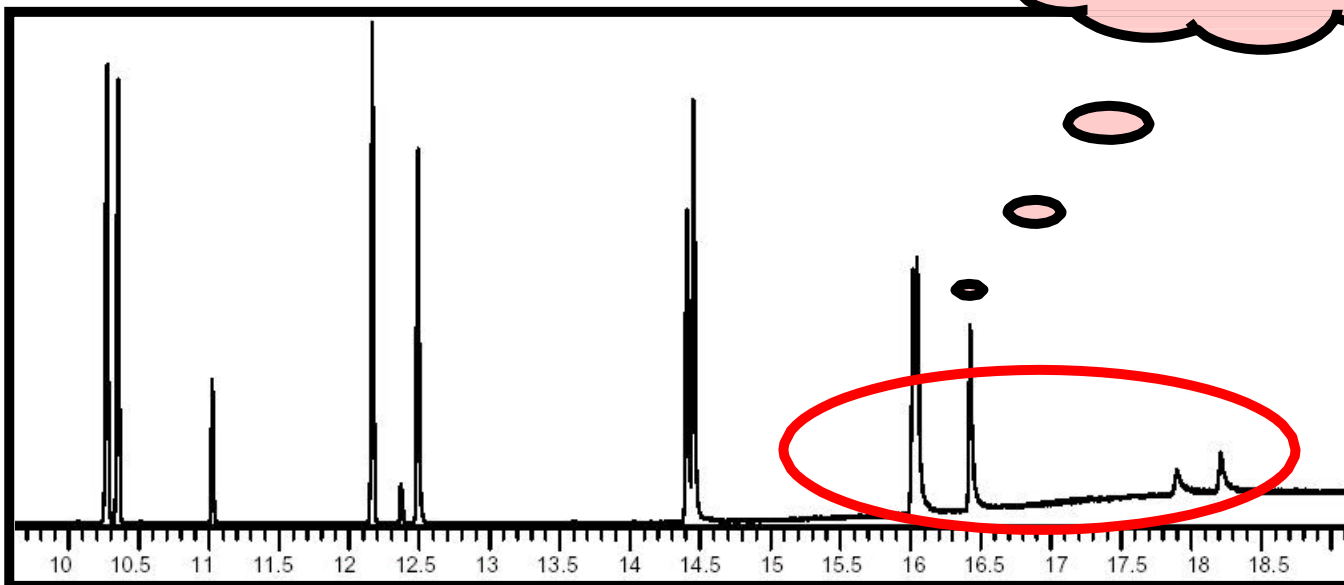


色谱峰拖尾案例

多环芳烃

DB-1ms 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m

峰拖尾程度随
保留时间递增



测试温度: 80° C for 0.8分钟 80-325° C at 15° /分钟

325° C for 2分钟

载气: Helium at 40 cm/sec

进样: 不分流, purge on at .8分钟, 300° C

衬管: 聚焦石英衬管

检测: 传输线 325° C

离子源 200° C 四极

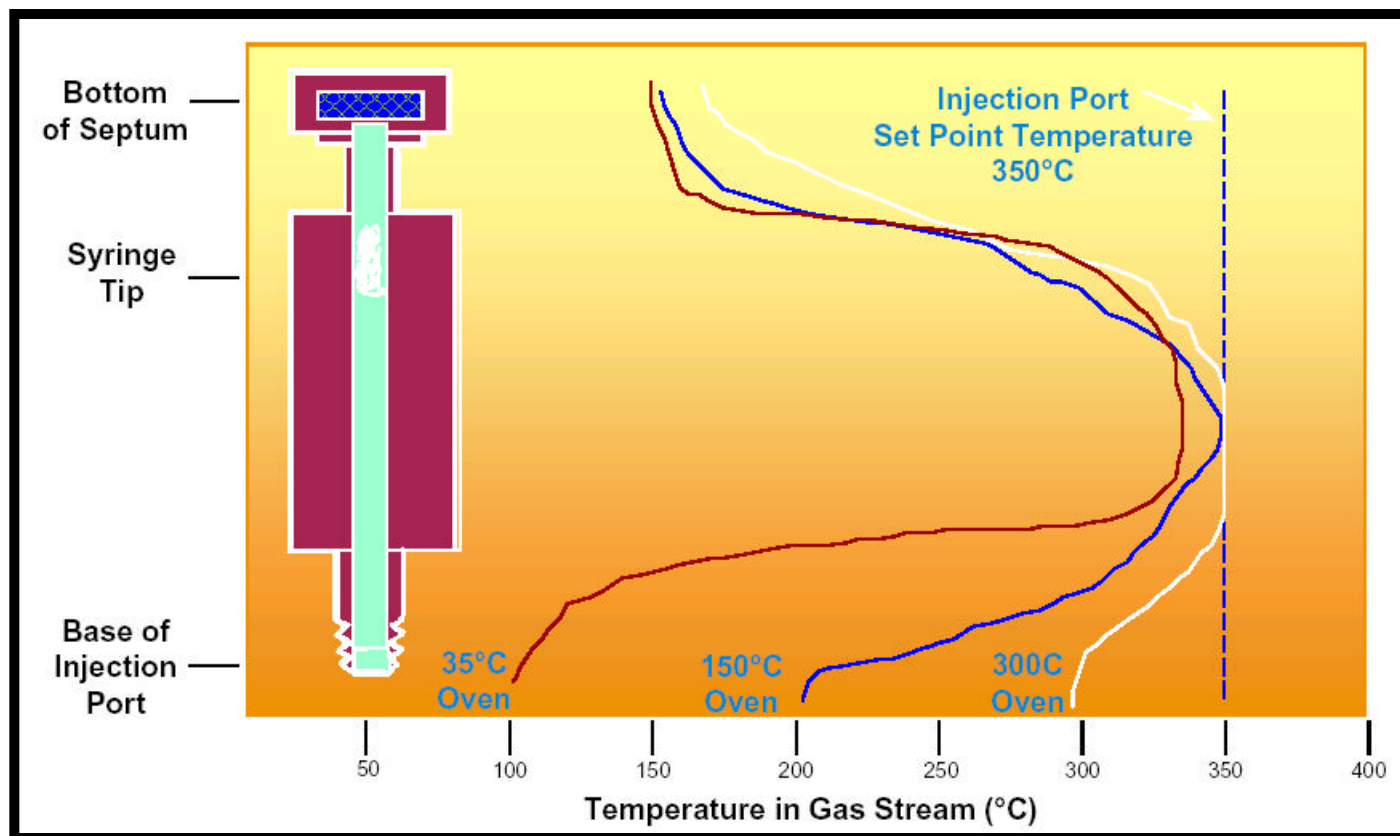
杆 150° C

色谱峰拖尾案例

进样口与柱箱温度间的典型气化现象

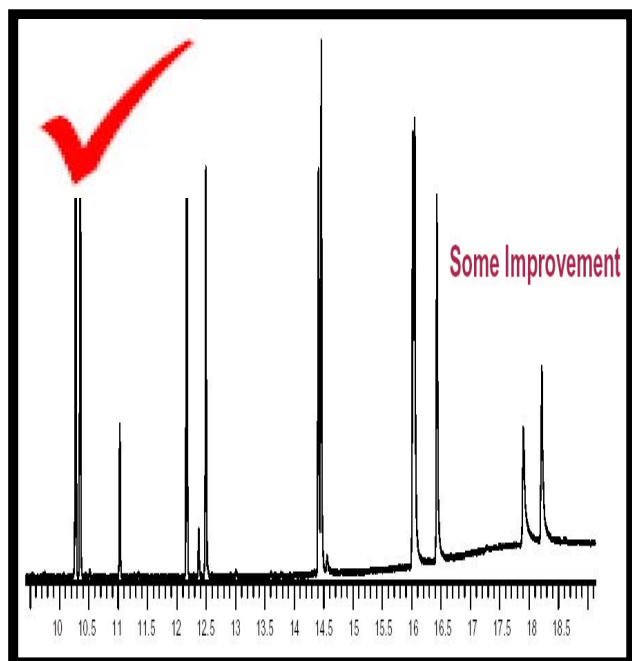
峰拖尾程度随
保留时间递增

- 色谱柱污染
- 存在冷却点（冷凝）
- 进样口温度太低

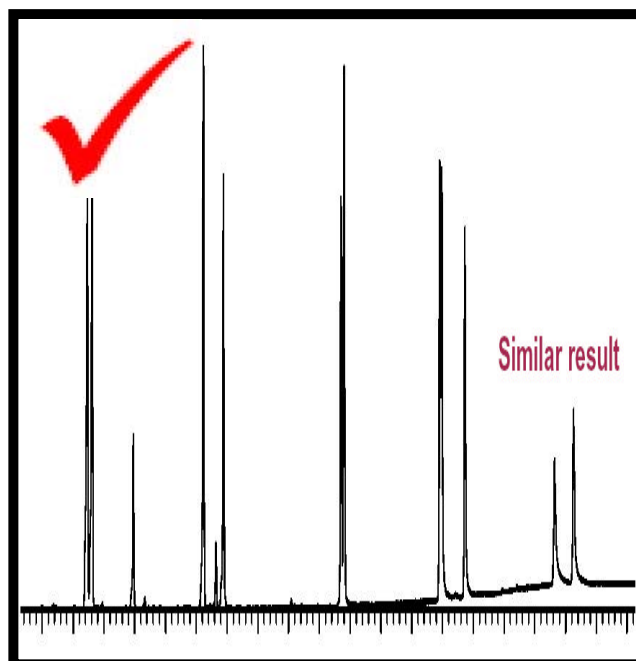


色谱峰拖尾案例

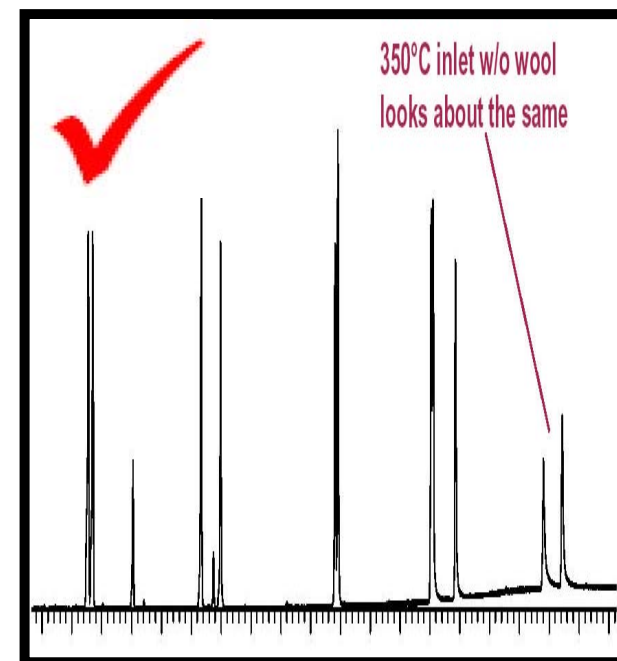
提高进样口
温度300至350°C



进样口温度300°C，取出
石英衬管中的玻璃棉

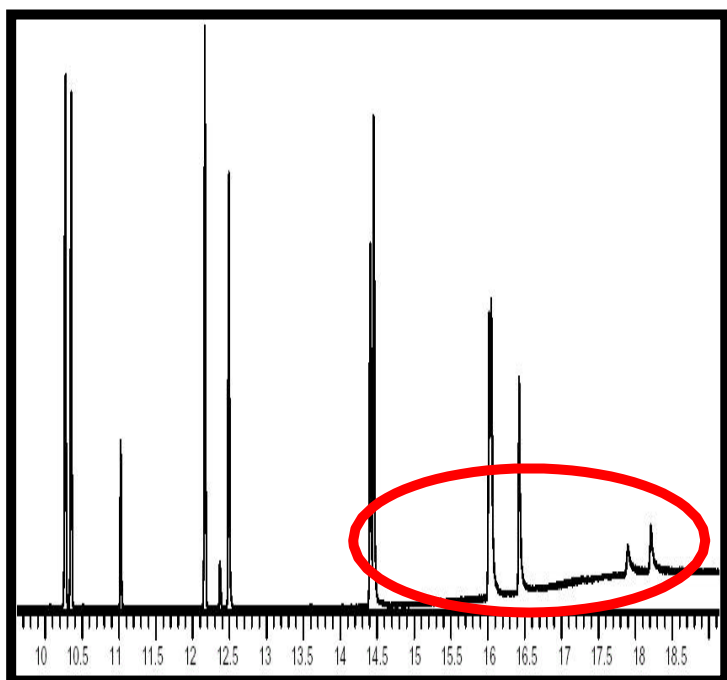


进样口温度350°C，取出
石英衬管中的玻璃棉

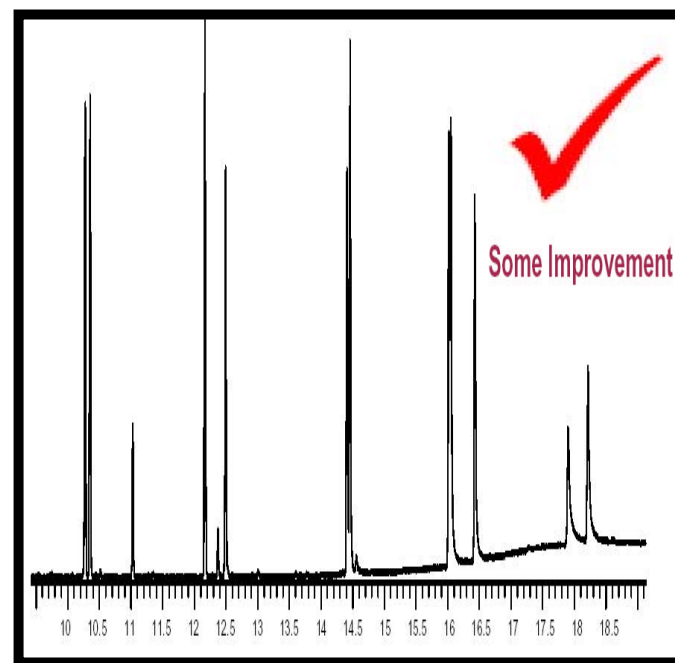


色谱峰拖尾案例

案例回顾

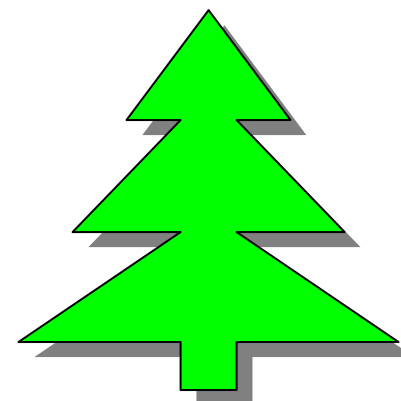


提高进样口 温
度300至350°C

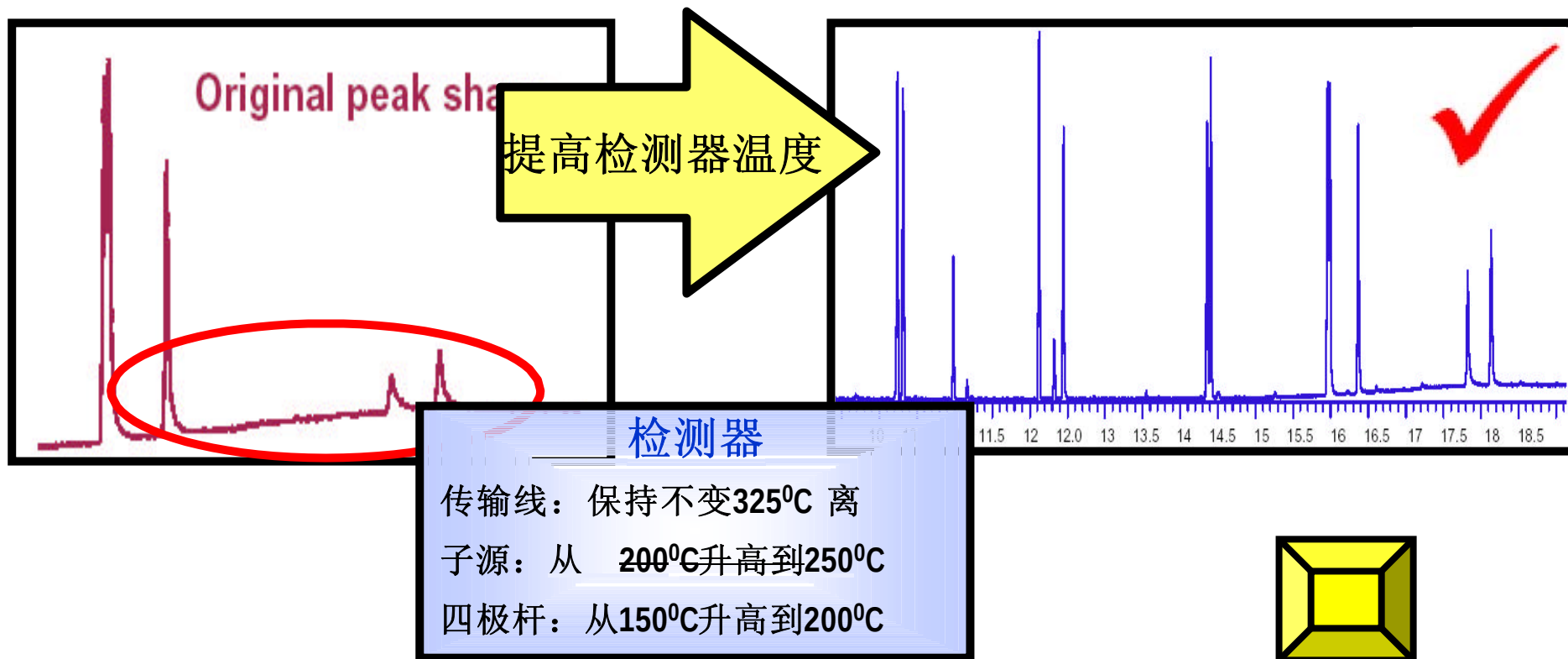


GC 故障排除案例分析

检测器温度设置案例

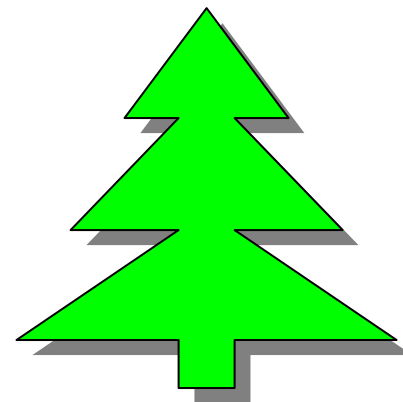


检测器温度设置案例

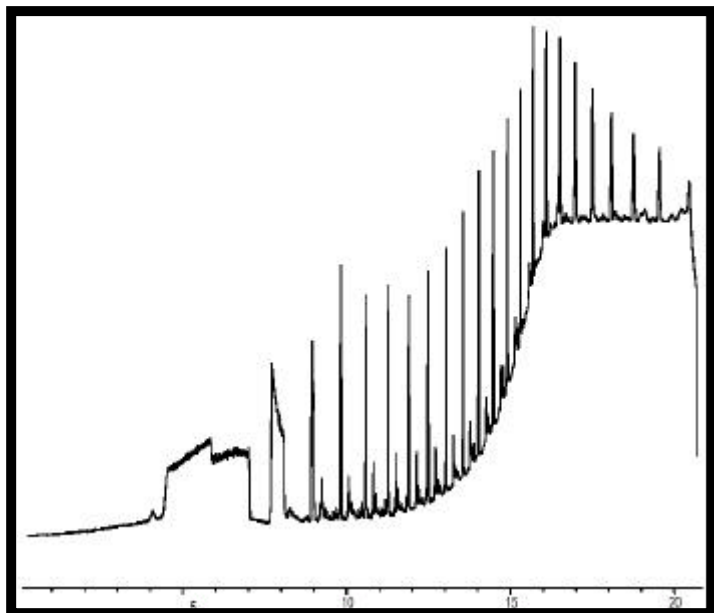


GC 故障排除案例分析

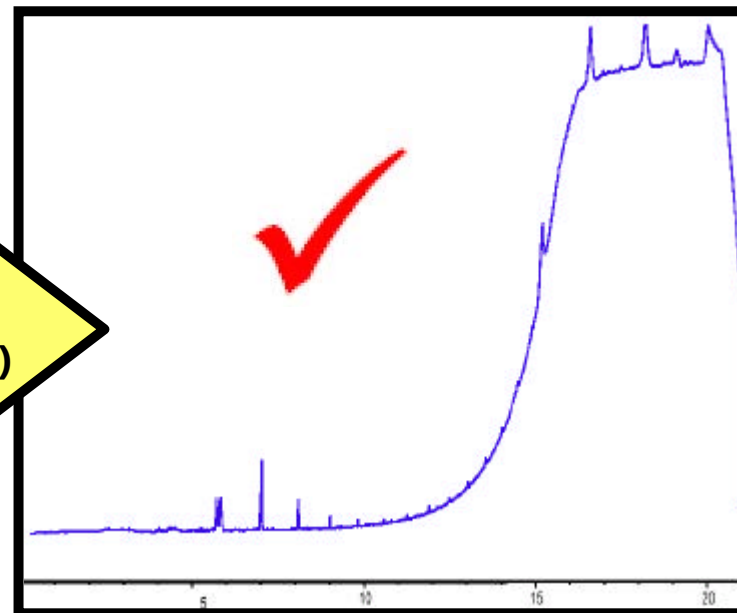
冷凝测试案例



冷凝测试案例



1. 柱箱50°C过夜
2. 不进样进行程序升温(重复)



升温程序 (DB-1ms)

50°C保持2分钟

50°C升温到340°C (20°C/分钟)

340°C保持3.5分钟

