

色谱仪故障诊断的注意事项 —— 基线与检测器本底信号

譙应召

(青岛科技大学山东化工研究院, 山东济南 250014)

摘要: 色谱仪维修工作中, 色谱仪检测器输出信号的本底信号和基线状态的评估比较重要, 表征仪器的硬件工作状态、气源的清洁程度、色谱仪工作环境的稳定程度。本底信号可能与色谱仪电气故障、流动相或者检测器不良有关, 电平过高的本底信号, 噪声过大的基线, 最终都会导致分析检出限的变劣, 导致最终分析结果不良。本文对色谱系统本底信号和基线的评价方法、可能导致基线和本底信号不良的原因和解决方法予以简单说明, 希望对色谱工作者和色谱维修工作者给予一定程度的帮助。

关键词: 气相色谱仪; 液相色谱仪; 方向控制阀; 两位五通阀

中图分类号: O657.7+1

文献标识码: B

基线是色谱系统在正常工作条件下, 仅有流动相通过系统时输出的时间——检测器响应强度曲线。基线的稳定情况影响色谱分析方法的检出限与线性范围, 色谱工作者在进行色谱系统故障诊断和维修时, 需要谨慎考察其基线的状况。

某些色谱仪的检测器系统可以在无流动相通过的状态下工作, 此时检测器输出的时间——检测器响应曲线为检测器本底信号。色谱工作者在诊断和维修基线不良故障时, 色谱本底信号的确认比较重要, 可以显著的提高故障诊断工作的效率。

1 基线

色谱系统仅有流动相通过时, 输出的时间——强度曲线为基线, 理想情况下是一条平行于时间轴的水平线, 如图 1 所示。

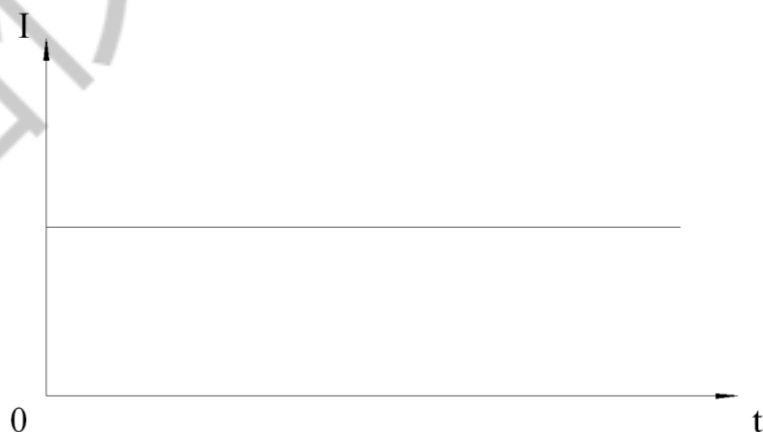


图1 基线

色谱系统的基线状态与色谱检测器、色谱柱与色谱分析环境的稳定和洁净程度有关，基线不良会导致色谱分析方法的检出能力以及线性范围劣化，是色谱工作者日常操作中经常遇到的问题。

色谱系统基线状态的评价，主要通过基线噪声、漂移和基线强度这几个参数来进行。

2 基线噪声

由于电气特性、色谱仪工作环境、检测器原理等原因，色谱系统在实际工作中采集到的基线，总是存在一定幅度基线扰动。一般将较短时间内（几秒至几十秒）的基线扰动称之为基线噪声，如图2所示。

基线噪声幅度较大，会导致色谱分析方法的检出限和线性范围劣化。

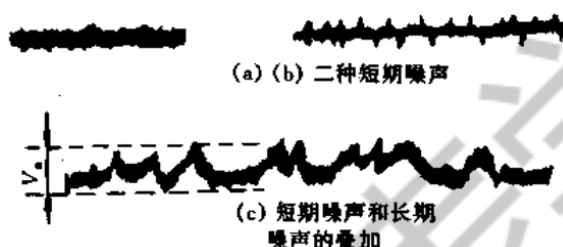


图2 基线噪声

3 基线漂移

一般情况下，色谱系统基线随时间的缓慢变化称为基线漂移，如图2所示。基线漂移一般表征色谱仪工作环境或者色谱系统工作状态的不稳定。

基线如果发生负向的漂移，与色谱系统尚未达到稳定状态或者色谱系统逐渐“自清洁”有关。例如气相色谱仪的ECD、TCD检测器，液相色谱的示差检测器，因其工作原理基线稳定需要较长时间，在此期间往往会观察到负向漂移的基线。

气相色谱仪高温灼烧检测器或用更加清洁的流动相冲洗液相色谱仪检测器时，也会观察到类似的向下漂移的基线。此种状态下表征色谱系统存在一定污染，但是污染情况正在减弱。可以老化清洗检测器以缩短此“自清洁”过程。

基线的正向漂移需要分情况考虑，如果色谱系统配置有双极性检测器（例如TCD、双FID检测器），正向漂移也可能与检测器未充分平衡有关，未必存在异常情况。其他情况下基线正向与检测器污染或者流动相不良有关，需要进行检查和处理，可能需要维护流动相、辅助气源或者清洁老化检测器。

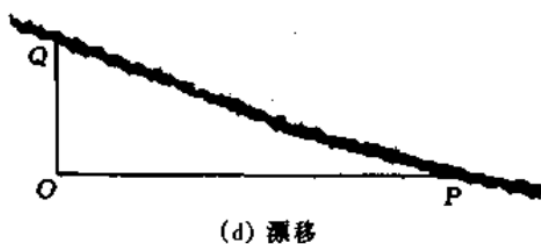


图3 基线漂移

4 基线强度

水平基线在色谱系统输出强度轴上的截距,称为基线强度(或基线水平),如图4所示,基线水平的幅度将影响色谱分析的检出限。



图4 基线强度

对于一般的单极性输出检测器而言(如FID、FPD、ECD检测器),检测器最终输出的信号为检测器全部输出信号强度与基线强度的差值。基线强度越高,检测器最终输出信号越低。

例如使用同一台色谱仪,使用相同条件采用两根色谱柱分析同一样品时,可能出现峰面积差异较大的情况,一般情况下可能与色谱柱本底信号不同有关,此时基线强度较高的色谱柱,获得的色谱峰面积较小。当使用液体固定相的填充柱时,尤其是固定相沸点较低,流失较明显的情况下,这种现象较为明显。

例如某根色谱柱发生污染,基线强度增大时,出现色谱峰强度降低的情况。将色谱柱充分老化之后再次进样,出现基线强度降低,色谱峰强度明显增加的现象,也是基线强度变化对色谱峰高的影响。

气相色谱仪的TCD和ECD检测器、液相色谱仪的示差检测器需要较长时间稳定,如果在检测器尚未达到平衡状态下进样,此时峰面积较小。随着检测器逐渐达到稳定状态,再次进样,峰面积增大。

气相色谱仪FPD的基线强度极为重要,表征气源和检测器的洁净程度,显著影响色谱

分析灵敏度和检出限，如果基线强度过高，会造成色谱分析灵敏度下降，甚至不出峰或者出现倒峰现象。

5 检测器本底信号

色谱系统基线的状态，与检测器状态、色谱仪工作环境（如仪器电源稳定性、实验室温湿度稳定性、实验室空气状态、流动相稳定和洁净程度）与色谱柱情况有关。基线噪声、漂移状态不良，是色谱系统运行中常见的故障，基线不良故障的诊断，一般情况下建议简化系统，首先考察检测器的本底信号。一般情况下，检测器本底信号状态较差，那么色谱系统的基线状态就不会良好。如果检测器本底信号状态良好（噪声、漂移和基线强度较低），那么故障与检测器一般无关。

色谱系统某些型号的检测器（例如气相色谱仪的 FID、FPD 检测器，液相色谱仪的紫外检测器、示差检测器、荧光检测器）可以工作在没有流动相通过的状态下，此时检测器输出的信号为检测器本底信号。

检测器的本底信号与基线不同，一般仅与色谱仪器电气环境或者检测器本身电气或污染状态有关，而与色谱仪器工作参数无明显相关。例如色谱系统温度、流动相流速等参数的修改，一般不会影响检测器本底信号的噪声幅度、漂移或者强度水平。

例如气相色谱的 FID 和 FPD 检测器如果发生基线噪声较大，基线强度较大，分析灵敏度较低的情况时，建议首先熄灭检测器火焰，并且切断燃气助燃器和尾吹气供应，以考察检测器的本底信号。

如果此时基线噪声幅度较大，故障一般与色谱电气环境、检测器硬件故障或者严重污染有关。如果此时基线噪声幅度较低，那么故障一般与色谱仪工作环境（流动相、实验室温湿度）或色谱柱有关。

液相色谱的紫外检测器、示差检测器、蒸发光检测器，也可以考虑将检测器流动相排空，考察检测器本底信号，用以排除流动相的因素。此外通过对紫外检测器光路能量的考察，也可以对色谱实验室的空气环境予以评估，如果此时光路能量值衰减较快，一般表征实验室空气环境较差，空气中存在较多的有机物质。

检测器本底信号一般与色谱系统的电气环境（电源质量、色谱仪系统接地情况、外围电气干扰、实验室空气环境、电气接触不良、机械振动）、检测器本身电气故障、电脑或者色谱数据工作站相关。

其中来自电气环境的本底信号噪声，往往与检测器工作参数的设置无关。例如修改检测

器量程、衰减或波长等参数时，如果检测器本底信号的噪声幅度无明显变化，那么噪声一般与色谱系统的电气环境有关，例如电源不良、接地不良、其他电气设备干扰、电气接触不良或存在机械振动。

6 小结

简述色谱系统基线和检测器本底信号的特点。

基线水平，应该高于检测器本底信号。

检测器本底信号如果较高，一般是硬件故障。

FPD 和 FID 点火的过程。 检测器关闭-- 检测器开启- 点火开启。

NPD 的基线变化情况。 检测器关闭- 检测器开启- 老化铷珠。

背景电流调整。