

# GCMSsolution 工作站数据平滑参数设置不良造成色谱峰分离度情况发生变化的案例

谯应召

(青岛科技大学, 山东 济南 250014)

**摘要:** 色谱或者质谱数据处理的过程中, 对原始数据采用适合的平滑参数, 会提高信噪比, 降低检出限, 对分析方法是有益的。但是平滑参数的强度选择过度, 会造成色谱峰形状的改变。色谱峰宽度增加, 柱效降低, 分离度降低甚至发生色谱峰信号的丢失。平滑参数并不会影响原始数据的真实性, 取消平滑参数之后, 数据点可以恢复原状, 色谱-质谱图的细节不会丢失。适当的降低原始数据的采样速率, 同样可以达到提高色谱-质谱图信噪比的效果, 但是会影响原始数据的真实性, 可能会丢失谱图中的细节。

**关键词:** 工作站;数据平滑;色谱峰分离度

## 1 案例介绍

某用户使用 Shimadzu 的气相色谱-质谱联用仪 GCMS-TQ8040, 主要开展食品中农药残留检测和环境检测等项目。仪器使用频率较高, 之前未出现较严重的硬件故障。

用户开发农药残留项目分析方法时, 在不分流方式下进样 100ng/ml 的氯氰菊酯标液, 采集得到如下色谱图 (MRM 模式), 氯氰菊酯的四个异构体完全不能辨识, 如图 1 所示。

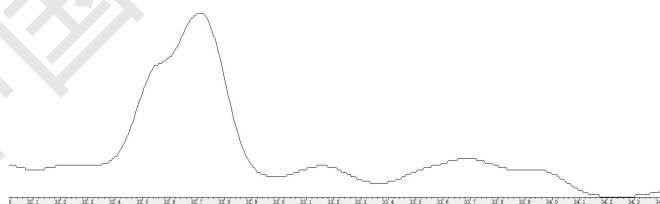


图 1 MRM 方式下的 TIC 色谱图

并且用户自述在 Scan 方式下采集到的 10ug/ml 标准样品数据, 异构体出峰比较正常, 可以清晰的识别氯氰菊酯的四个异构体, 如图 2 所示。

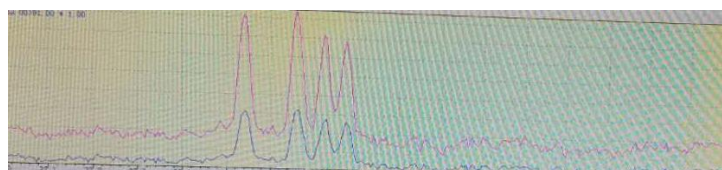


图 2 Scan 方式下的 TIC 色谱图

## 2 故障处理

根据故障现象，怀疑问题在于数据处理的平滑参数设定值不良。

打开用户数据文件，检查色谱图定性积分参数，发现该数据定性参数中的“平滑方法”选择了较大的平滑强度（双边法，强度为 1000，平滑半峰宽 5 秒），如图 3 所示：



图 3 定性积分参数

将平滑方法改为“无”之后，再次处理数据，色谱图恢复正常，如图 4 所示：

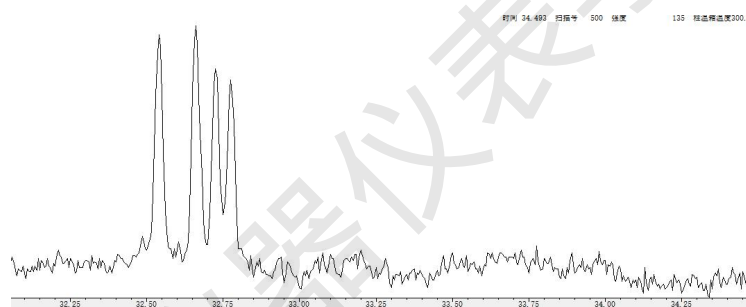


图 4 去除平滑参数的谱图

## 3 原理解析

数据平滑是提高色谱峰响应信噪比的工作站手段。

我们总是希望得到高质量的色谱信号——良好的色谱分离度，较大的信噪比。然而在分析条件一定的情况下，并不总是能够得到，那么工作站的平滑技术（主要是抑制噪声），就显现出其必要性了。

常见的平滑技术是基于经典数字滤波理论的。根据数学理论，任何一个满足一定条件的信号，都可以被看成是由无限个正弦波叠加而成。或者说，色谱信号可以看作是由不同频率的多个信号叠加而成。

噪声信号大多分布在高频率段，有用的色谱峰信号，大部分分布在较低频率段。那么就可以采取一定的数学算法，将高频段的噪声信号加以滤出或者抑制。从而得到较好的信噪比，即为滤波。

如图 5 所示，图中黑色实线表示的谱图是由红色、绿色、蓝色三条虚线所示谱图叠加而成。红色的信号，可以视为噪声信号。图 6 为该信号的频域图。

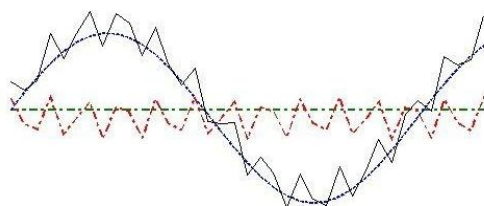


图 5 原始信号时域图

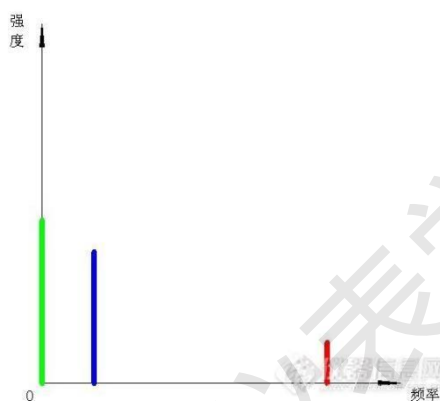


图 6 原始信号频域图

假设我们采用滤波的办法，抑制红色的高频信号，那么就可以得到如图 7 所示的平滑谱图。

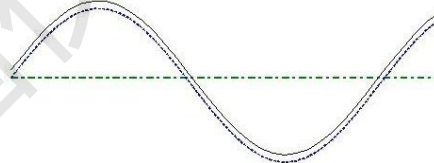


图 7 平滑之后的信号

当然，实际的情况要远比图示中的例子复杂，噪声和信号的频率范围也是比较宽的。