

不分流进样导致气相色谱分析重复性不良的案例

譙应召

(山东化工研究院, 山东 济南 250014)

摘要: 不分流进样时, 实际进入到色谱柱的溶剂量较大, 可能会造成色谱柱固定相的流失程度增大。某些分析情况下, 固定相的流失会影响分析结果。

关键词: 气相色谱; 不分流进样

1 故障现象

某用户使用 Shimadzu GCMS-QP2020 气相色谱-质谱联用仪, 分析某医药包装材料中的多甲基环硅氧烷类的物质残留, 实验结果出现某些组分的定量重复性不良。

实验分析条件如下所示:

仪器型号:	GCMS-QP2020 气质联用仪
进样口温度:	280°C
色谱柱:	Rtx-5MS 30m*0.25mm*0.25um
程序升温:	50°C (1min) -20°C/min - 150°C (0min) -10°C/min -300°C (5min)
进样量:	1ul, 不分流进样
检测器:	230°C, scan 方式采集

用户反映待测物质中的六甲基环三硅氧烷定量结果重复性较差, 重复进样过程中峰面积 RSD 大于 2%。

2 故障预判

GC 或者 GCMS 重复性不良的常见原因主要是系统存在泄漏、系统工作状况不稳定、系统安装状态不标准或者样品不良等原因。最常见的故障原因与进样口相关，准备好进样口的相关部件，赶往用户。

3 故障处理

首先对用户的多个分析数据进行了考察，发现用户样品中参与定量的多个硅氧烷组分的重复性表现不同。

六甲基环三硅氧烷目标峰的重复性较差，而八甲基四环硅氧烷、十二甲基环流硅氧烷等目标组分的重复性良好，如图 1 所示。既然不同的组分重复性表现不同，那么故障的原因并非来自硬件的共性问题，应当与样品自身性质或者样品的分析方法有关。此外，六甲基三氯硅烷的色谱峰形状也存在不良的问题，色谱峰的底部存在异常的基线扰动。

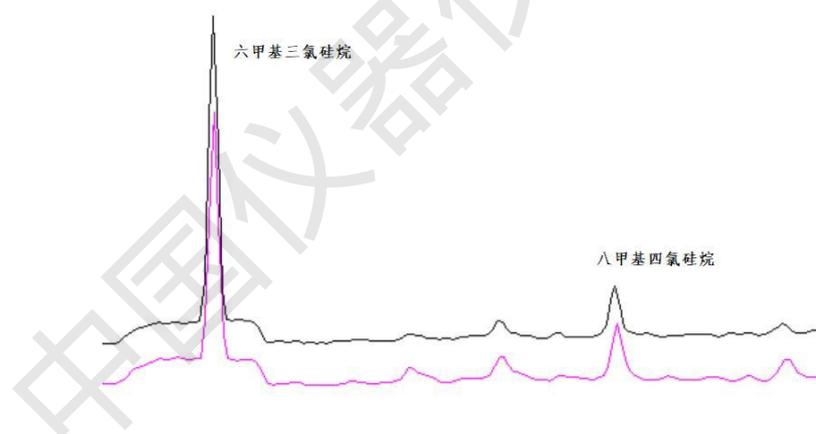


图 1 两次实验谱图比较

检查色谱柱安装情况，石英棉填充状态，进样口的泄漏情况均未见异常。进样 GCMS 出厂验收的标准样品，数据重复性结果良好，确认 GCMS 系统硬件无异常。

考虑到本分析案例中，目标物质为甲基环硅氧烷类，与色谱柱或者进样隔垫等耗材的流失特征峰一致。再次考察了 GCMS 的程序升温空白，重复采集空白数据，比较所有数据中的柱流失峰，发现重现性良好。排除分析系统本底信号不稳定的问题。

该谱图中六甲基三氯硅烷的色谱峰明显不良，色谱峰底部存在明显的平台状态干扰。借

鉴顶空和 VOC 等弱保留物质分析的经验（弱保留组分分析时，一般需要避免使用不分流方式，否则容易产生峰形异常），将进样方式改为分流，连续进样多次，数据重复性良好，六甲基三氯硅氧烷的峰形状也得到了改善，峰强度同时降低。

4 原因剖析

在不分流状态下，大体积溶剂的进样对固定相进行冲刷，使固定相的流失发生了不稳定的增加。但改用分流进样后，进入色谱柱的溶剂量显著减少，减弱了固定相的流失。

5 小结

本案例较为特殊，溶剂会影响重复性，会冲刷色谱柱的固定相，如果分析方法的目标物为甲基硅氧烷类物质，可能会造成定量误差。

不分流进样时，溶剂对色谱柱的清洗，会造成定量结果的不稳定。

中国仪器仪表杂志