

# 关于液相色谱拖尾峰解决方法的探讨

张素霞

(山西兰花科技创业股份有限公司新材料分公司)

**摘 要:** 本文简要阐述液相色谱出现峰型异常时采取的排查方法和解决办法,通过各种试验,找到问题的根源,有效解决了拖尾峰的问题,提高了分析结果的准确度。

**关键词:** 液相色谱;拖尾峰;拖尾因子;准确度

## 前 言

液相色谱广泛应用于现代分析技术,液相色谱系统的许多问题都能在谱图上反映出来,其中有一些问题可以通过改变设备参数得到解决;而有些问题必须通过修改操作程序来解决。我们在分析工作中常会遇到拖尾峰、前沿峰、分叉峰、峰展宽、鬼峰等异常峰型,会影响我们的分析结果。本文就双氧水工作液蒽醌分析中遇到的拖尾峰问题,来谈一谈是如何进行排查、判断和解决拖

尾峰问题的。

## 1 什么是拖尾峰? 如何评价色谱峰的拖尾呢?

前沿陡峭,后沿较前沿平缓的不对称峰,称为拖尾峰。下图1就是一个拖尾峰,我们会发现这个峰的右半边峰宽是大于左半边峰宽的,尤其在基线处更加明显。

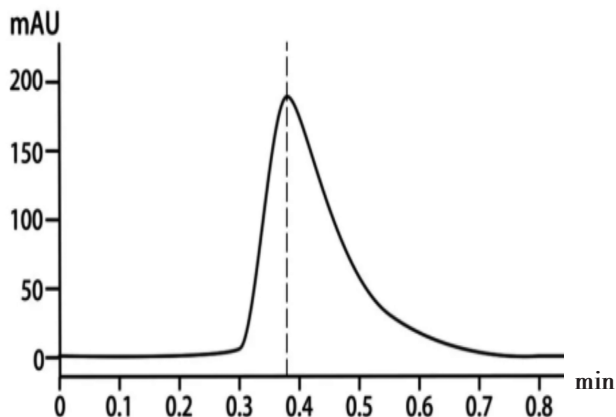


图1

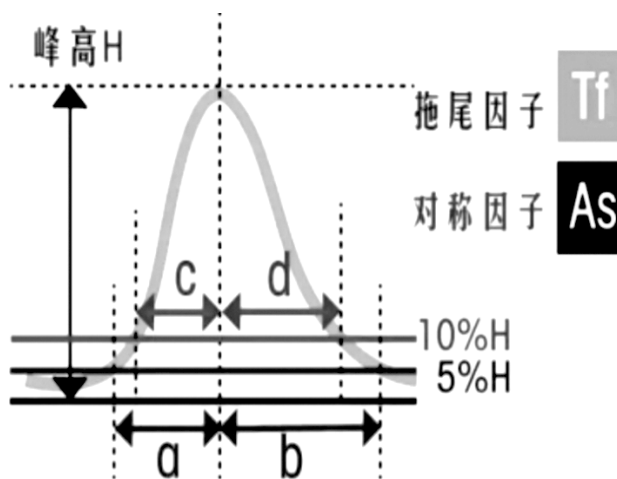


图2

我们通常用拖尾因子(Tf)或对称因子(As)来评价:如图2。

下面是关于这两个因子的计算:

$$\text{拖尾因子 } T_f = (a+b)/2a$$

其中:a和b分别是5%峰高处的左右半峰宽,如图2。

$$\text{对称因子 } A_s = d/c$$

其中:c和d分别是10%峰高处的左右半峰宽,如图2。

如果 $a=b, c=d$ , 即5%和10%处的左右峰宽一样,那么拖尾因子和对称因子的数值都等于1,也就是该峰不拖尾。

实际工作中,当拖尾因子和对称因子小于2时,

这两个值是非常接近的,如下图3所示。

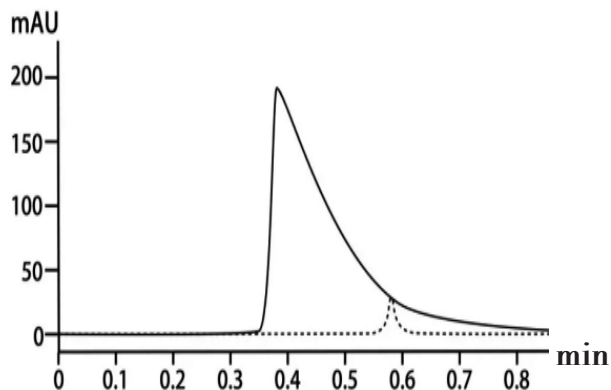


图3

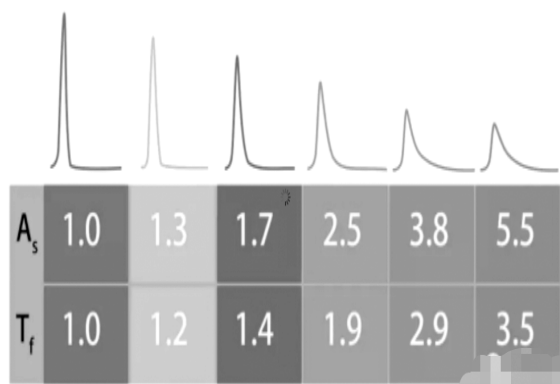


图4

其实在平时的色谱分析工作中,我们会发现几乎每一个色谱峰都会有一定程度的拖尾现象,但当拖尾严重到一定程度,就会影响分析结果。

## 2 拖尾峰会对工作造成怎样的影响

### 2.1 影响分析结果的定量

先来看上图3,拖尾因子( $T_f=1.0$ )的峰和( $T_f=3.5$ )的峰,它们的峰面积虽然是相同的,但是由于( $T_f=3.5$ )的峰拖尾很严重,所以它们的峰高相差三倍。当我们使用峰高来计算最低检出限时拖尾峰的影响就会比较明显。

当我们以峰面积作为定量依据时,峰的起点和终点通常情况下通过色谱峰的斜率来确定。色谱峰

越拖尾,它的尾部基线越平缓终点就越难确认。这一点在基线波动较大时体现的更加突出,那么它就会影响我们积分得到的峰面积。

### 2.2 影响对某些痕量组分的确认

在对纯物质的定量分析中,一些痕量组分峰面积达到主峰面积0.1%的组分都要参与计算。那么当一些小峰和前面的峰分离度不是很好时,就会容易被隐藏在前面峰的拖尾处从而无法参与计算,如图4。

综上所述,拖尾峰会对色谱分析的定性定量结果都会产生影响。

## 3 分析工作中拖尾峰实例

### 3.1 问题的产生

下图5是双氧水工作液中蒽醌分析的一个正常的谱图,峰型对称,两个目标峰的拖尾因子分别为1.065、1.062。

该液相色谱仪运行1年后,峰型逐渐发生变化,拖尾因子逐渐增大。从下图6可看到目标峰型变宽,两个目标峰的拖尾因子分别为1.338、1.343。从图7可看到峰形拖尾明显,两个目标峰拖尾因子分别为1.755、1.824。图8两个目标峰拖尾因子达2.626、3.152。

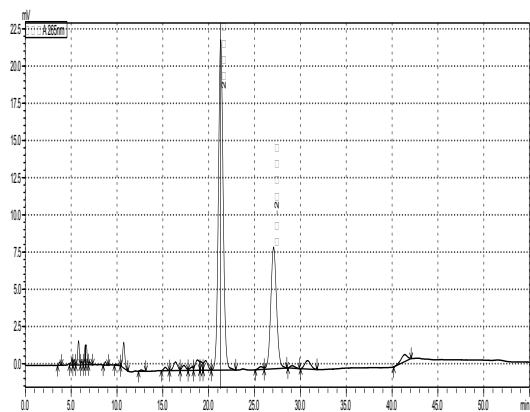


图5

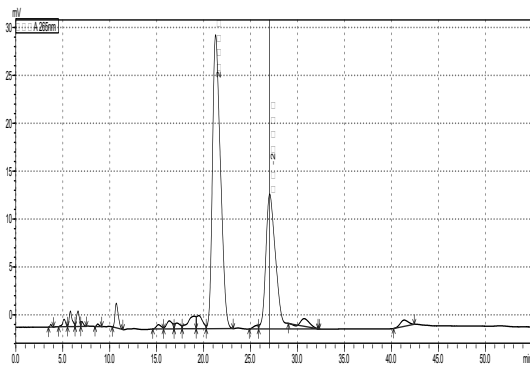


图6

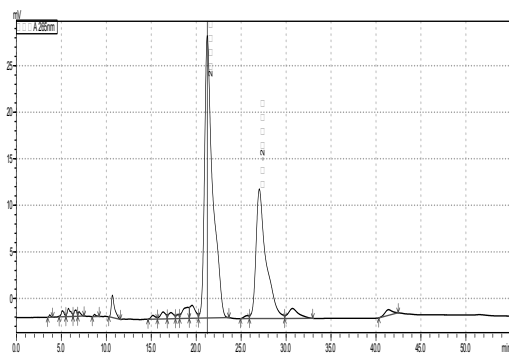


图7

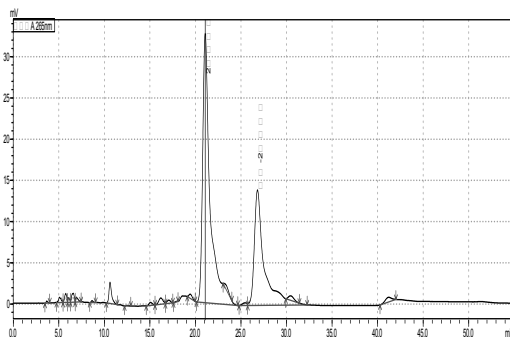


图8

从图5、6、8三个谱图的数据比较中可以看到,两个目标峰峰型变宽、峰高变低。

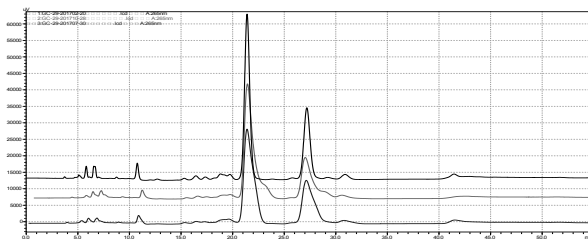


图9

### 3.2 解决方案

那么产生拖尾峰的原因是什么呢?为改善拖尾峰问题,笔者主要采取了以下措施:

(1)首先是对柱子进行了连续6个小时的冲洗,峰形有所改善,但拖尾依然存在。

(2)考虑到该液相色谱已运行了1年多,为排除柱效下降引起峰拖尾,故更换了一根新的C18柱进行试验,试验结果如下图10,可以看到峰型没有改善,两个目标峰的拖尾因子分别为1.871、1.961;图11为新旧C18柱的谱图对比。通过以上排查,初步判断不是色谱柱的问题。

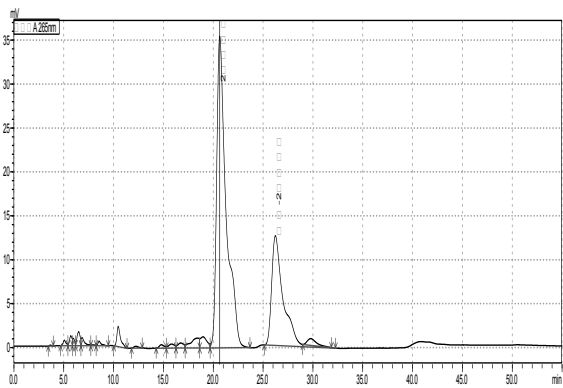


图 10

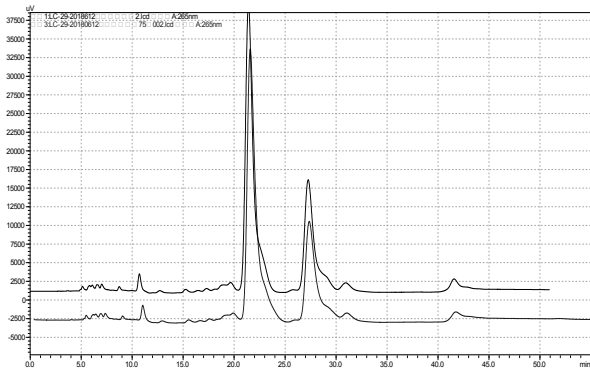


图 11

(3)因双氧水装置工作液也运行了一年多,怀疑是工作液组分发生了变化,产生降解物,导致的杂质峰被包在峰尾没有分开。特从两个方面进行了验证:

①在仪器参数不变的情况下,先用标准样品进

行了验证,标准样品的谱图12如下,拖尾依然存在。

②调整方法参数。改变溶剂比,提高分离度,检查峰尾是否有隐藏的杂质峰,改变溶剂比例的谱图如图13,从中可看到无杂峰被分离出来。

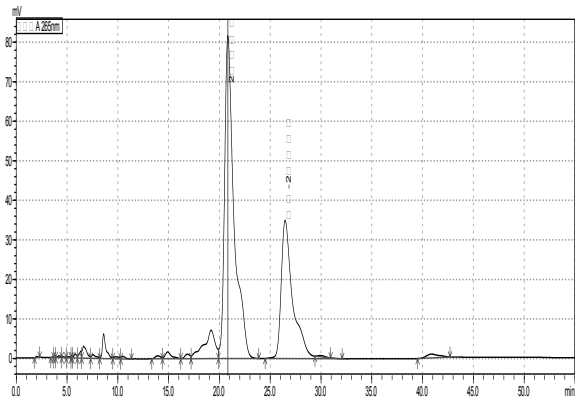


图 12

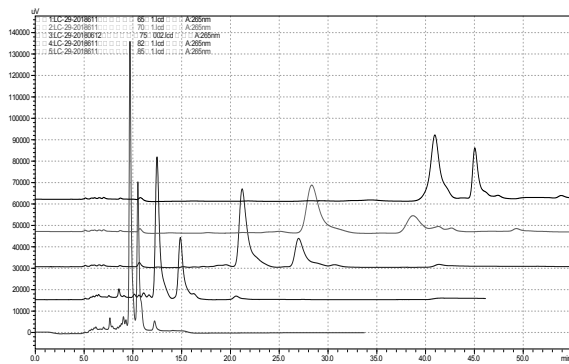


图 13

通过以上用标样和改变溶剂比的方法检查,判断不是工作液组分变化,引起的峰拖尾。

(4)接下来,我们开始从排查柱外死体积变化的各个方面查找原因,去除保护柱,对色谱柱接口进行重新处理。

①取掉保护柱,直接连接色谱柱。下图14是不使用保护柱的谱图,可看到峰型明显得到改善,两个目标峰的拖尾因子分别为1.175、1.243。从而判断是保护柱出现了问题!

②更换新的保护柱后峰型正常,如图15。两个目标峰的拖尾因子分别为1.181、1.260。

由于在双氧水工作液蒽醌分析中,目标物为常

量级,故该拖尾因子为可接受范围。

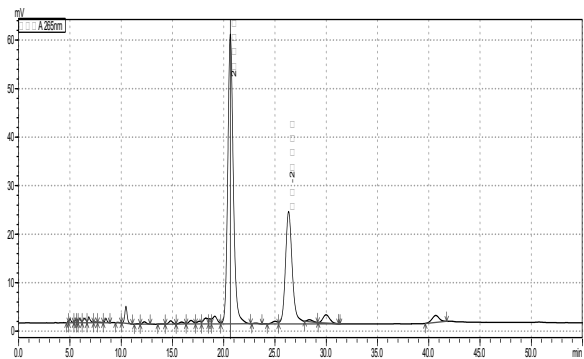


图 14

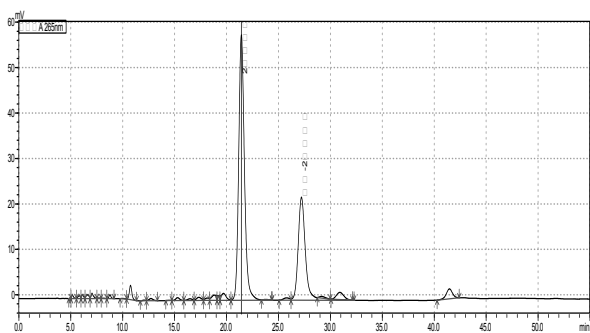


图 15

### 3.3 结论

通过以上检查,判断双氧水工作液蒽醌分析中的两个目标峰的拖尾是保护柱污染导致的。又通过液相色谱《使用和维护记录》,查找到在三个月前该液相色谱曾因泵压过高,更换过色谱保护柱。此次更换的保护柱虽没有因堵塞造成泵压上涨,但也在运行三个月后出现了峰拖尾的现象,可能是保护柱被污染所致;同时查到上一个保护柱用了4个月,因堵塞造成泵压上涨被更换。

## 4 经验总结

现将峰拖尾开形成的原因和解决方法总结如下:

(1)色谱柱被污染:如果色谱柱开始使用时峰形

正常,使用一段时间后逐渐出现峰拖尾,则色谱被污染的可能性很大。这时需要对色谱柱加强冲洗。建议做好样品处量,但如果前处理后依然比较脏,建议配置保护柱,一旦峰形变差,柱效下降,应及时更换保护柱芯。

(2)柱外死体积:拖尾峰的形成也有可能是因为柱外的死体积较多,导致样品在死体积处发生了滞留和扩散。建议仔细检查样品经过的所有管路和各连接部位,使用合适的管线和接头。

(3)样品过载:减少进样体积或稀释样品。

(4)当样品中出现了碱性化合物,碱性基团更容易与色谱柱中的硅羟基发生作用形成拖尾峰,可通过调整流动相PH值来解决。对于碱性化合物,低PH值更有利于得到对称峰。

(5)组分共流出:当有杂质峰出现,没有被分离出来,小峰包含在大峰尾处。需优化色谱条件,可调整流动相比例以获得更好的分离。

## 5 结束语

保护柱的使用是为了防止样品污染色谱柱而采取的一种保护措施。堵和漏是液相色谱的常见故障,色谱柱污染后也会导致筛板堵塞、柱效下降、泵压上涨、漏液、峰形异常等现象,所以在今后的仪器维护中,除了做好流动相的过滤和泵头的清洗工作外,要考虑到保护柱的使用寿命约为3-4个月,做好备件计划,及时更换。做好仪器的日常维护保养,能极大降低故障率,减少维修成本和停机成本。

