

热导检测器 (TCD)

TCD 检测器的结构原理

TCD 检测器有悠久的发展历史。早在气相色谱仪发明以前就被应用于作气体分析了。TCD 灵敏度高、结构简单、操作方便几乎对所有物质都能产生信号,所以 TCD 在气相色谱仪中作为一种最常用的检测器,得到了最广泛的应用。

TCD 检测器的载气一般用氢气或氦气,也可以用氮气。TCD 检测器为一不锈钢块体,内部加工成对称的两个腔室,两个腔室内安装一组热敏元件(钨丝),并组成惠斯顿电桥,电桥上加有恒定的电流。两个腔室其一为参比池,另一为测量池。参比池仅通过载气气流,从色谱柱溜出的样品组份,由载气携带进入测量池。

参比池和测量池仅流过载气时,由于热敏钨丝的电阻值相等,并且热敏钨丝上的电流也相同,所以惠斯顿电桥处于平衡状态,这时输出电压差为零。记录仪或积分仪上画出一条零位直线,这条直线称为基线。

进样时,样品经色谱柱分离后,由载气携带进入测量池。由于样品组分的导热系数与载气的导热系数不同,使测量池热敏原件的温度、电阻值发生变化。由于电流恒定,所以参比池的钨丝电压与测量池的钨丝电压就会产生一个电压差值,此差值由记录仪或积分仪进行记录,在记录纸上就画出了相应的峰形曲线,这就是由 TCD 检测器检测到的样品色谱峰。

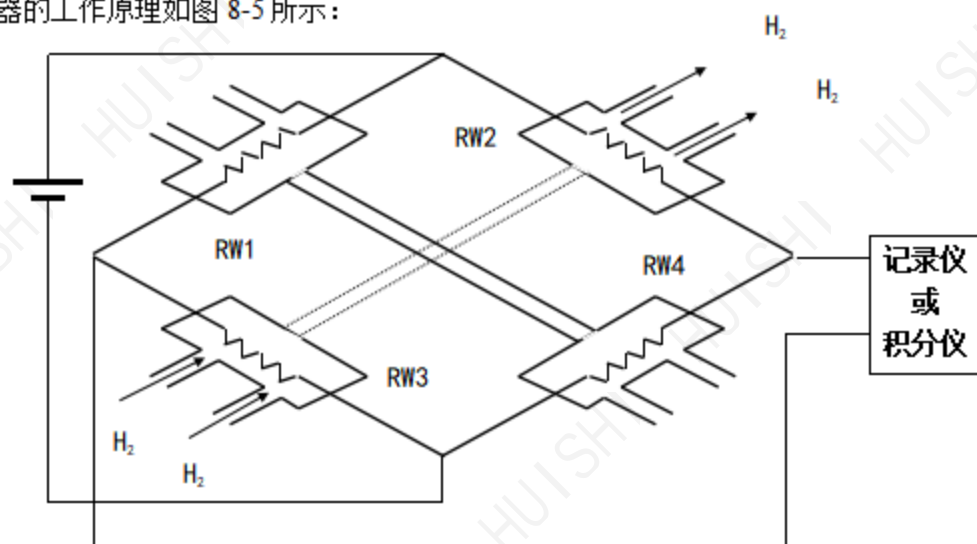
载气的热导系数与被测组分的热导系数相差越大,被测组分的响应值就越大。几种化合物的热导率和响应值参见下表:

化合物	在 100℃时的热导率 (卡/cm·sec) (数字×105)	He=100 的热导率	克分子 响 应
载气			
氦	5.2	12.5	
二氧化碳	5.3	12.7	
氮	41.6	100.0	
氢	53.4	128.0	
氖	7.5	18.0	
样品			
乙烷	7.3	17.5	51
正丁烷	5.6	13.5	85
正壬烷	4.5	10.8	177
1-丁烷	5.8	14.0	82
环己烷	4.2	10.1	114
苯	4.1	9.9	100
丙酮	4.0	9.6	86
乙醇	5.3	12.7	72
氯仿	2.5	6.0	108
甲基碘	1.9	4.6	96
乙酸乙酯	4.1	9.9	111

从表中可以看出，对大多数样品来讲，选择氢气或氦气作载气时，TCD 检测器的灵敏度较高。但是如果检测氢气或氦气时，选择氮气作载气，TCD 检测器的灵敏度较高。

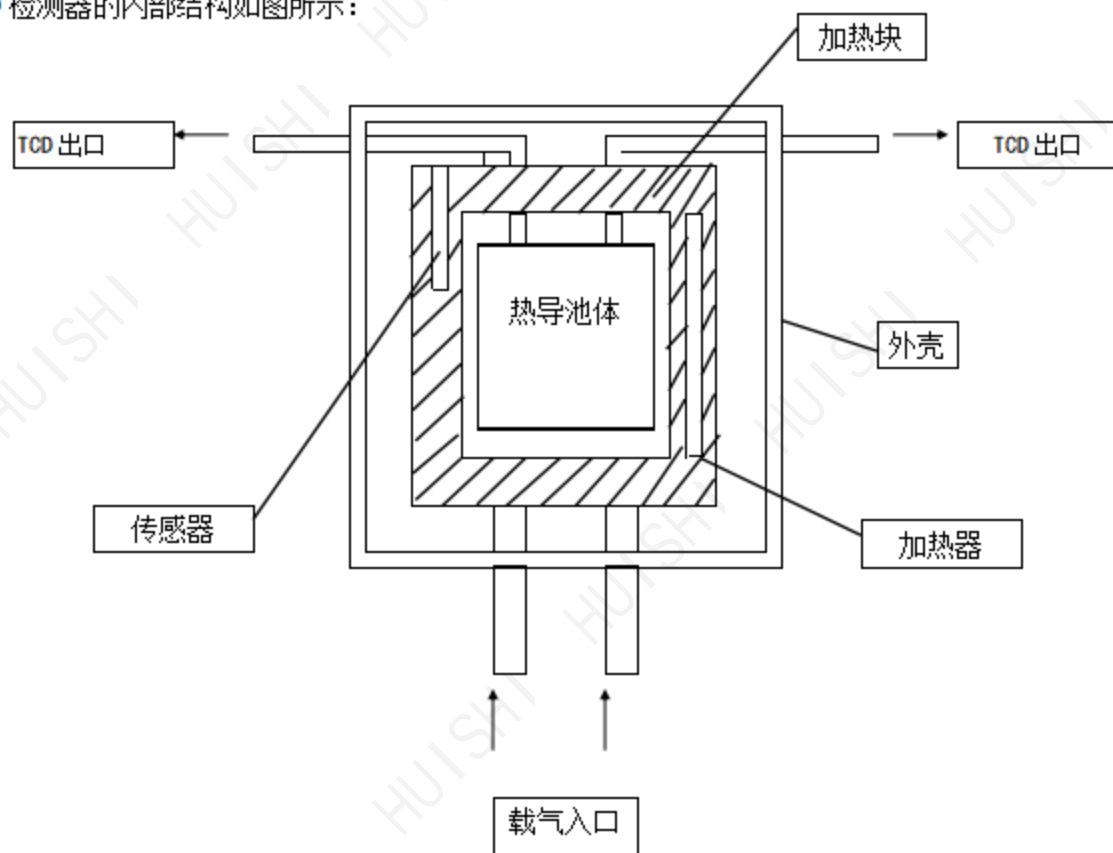
TCD 检测器为浓度型和通用型检测器，不破坏样品，可串联其它检测器一起使用。TCD 线性范围为 10^4 ，它的检测上限是目前所有检测器中最高的。

TCD 检测器的工作原理如图 8-5 所示：



TCD 检测器工作原理示意图

TCD 检测器的内部结构如图所示：



TCD 检测器内部结构

TCD 检测器的操作使用

TCD 检测器的操作步骤（双流路 TCD 检测器）：

1. 按照所用色谱柱的老化条件充分老化色谱柱。
2. 将色谱柱安装到 TCD 检测器上。
3. 打开净化器上的载气开关阀，然后用检漏液检漏，保证气密性良好。
4. 调节两路载气的稳流阀到适当值（根据刻度～流量表或用皂膜流量计实际测定），并使两路载气的流量相等。
5. 打开电源开关，根据分析需要设置柱温、进样器温度、TCD 检测器温度。

确认载气流入 TCD 检测器的前提下，设置 TCD 检测器电流。TCD 电流设置范围为 50mA～250mA，增量为 10mA。

6. 将信号线与积分仪连接，即将仪器所附的信号线插到信号插座上，将信号线另一头的叉形焊片与积分仪连接。
7. 调节调零电位器使 TCD 检测器的输出信号在积分仪的零位附近。

8.3.3 TCD 检测器的敏感度测试

1. 测试条件

色谱柱：内径为 $\Phi 2\text{mm}$ ，长 0.6M，OV-101 不锈钢柱

柱温：120～160℃

进样器温度：180～220℃

TCD 温度：180～220℃

载气：氢气，经分子筛净化，纯度不低于 99.95%，流量为 15ml/min～50ml/min

桥路电流：190mA～210mA

样品：正十五烷，正十六烷，溶剂为正辛烷

进样量：0.3 μl ～1 μl

2. 计算方法（以正十六烷计算）：

$$S = 1.065 \times \frac{h \times W_{h/2} \times F_o}{V \times C} \times \frac{T_{\text{室}}}{T_{\text{池}}}$$

式中：

h—峰高(A)

$W_{h/2}$ —半峰宽度(S)

V—进样体积(μl)

C—样品浓度(mg/ μl)

F_o —柱后体积流速(ml/min)

$T_{\text{池}}$ —池体温度(K)

$T_{\text{室}}$ —室温(K)

注意事项：

TCD 检测器在结束日常的分析工作后，应当先将检测器的电流设置为零，再将柱箱、进样器和检测器的温度降低到 80℃以下才能关闭载气及电源开关。

▲注意：TCD 检测器用氢气作载气，因此必需进行严格的探漏试验，防止氢气泄漏造成危险。在载气未打开的情况下，不能设置电流，否则可能烧断钨丝。