



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115836220 B

(45) 授权公告日 2025. 01. 17

(21) 申请号 202180049657.5

(22) 申请日 2021.04.27

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115836220 A

(43) 申请公布日 2023.03.21

(30) 优先权数据  
2020-120450 2020.07.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2023.01.10

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2021/016773 2021.04.27

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02022/014119 JA 2022.01.20

(73) 专利权人 株式会社岛津制作所  
地址 日本国京都府

(72) 发明人 原田茂捻

(74) 专利代理机构 上海立群专利代理事务所  
(普通合伙) 31291  
专利代理师 杨楷 毛立群

(51) Int.Cl.  
G01N 27/62 (2021.01)  
H01J 49/26 (2006.01)  
H01J 49/14 (2006.01)  
H01J 49/10 (2006.01)  
G01N 30/72 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 2002329475 A, 2002.11.15  
US 2009090862 A1, 2009.04.09  
审查员 李培凤

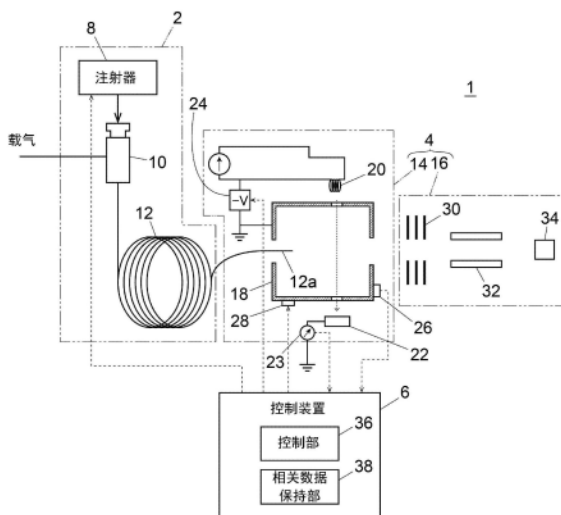
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

气相色谱质量分析装置

(57) 摘要

本发明涉及气相色谱质量分析装置(1),具备:气相色谱部(2),将试样气体中的成分通过分离色谱柱(12)分离;质量分析部(4),具有将从分离色谱柱的出口(12a)出来的成分离子化的离子化部(14)及检测由离子化部离子化的成分的检测部(16);控制部(36),至少控制离子化部,离子化部(14)具备:离子源盒(18),内部具有将从出口(12a)出来的成分离子化的空间;加热器(28),用于调节离子源盒(18)的温度;灯丝(20),配置在离子源盒(18)外侧,生成将上述成分离子化的电子,控制部(36)构成为,在向灯丝(20)施加电压后,与灯丝(20)的发热的大小相关联地控制加热器(28)的输出,将离子源盒(18)的温度调节到规定温度。



1. 一种气相色谱质量分析装置,其特征在于,具备:

气相色谱部,从注入的试样生成试样气体,将所述试样气体中的成分通过分离色谱柱分离;

质量分析部,具有用于将从所述气相色谱部的所述分离色谱柱的出口出来的成分离子化的离子化部、以及用于检测由所述离子化部离子化的成分的检测部;

控制部,至少进行所述离子化部的控制,

所述质量分析部的所述离子化部具备:

离子源盒,在内部具有用于将从所述分离色谱柱的出口出来的成分离子化的空间;

加热器,用于调节所述离子源盒的温度;

灯丝,配置在所述离子源盒的外侧,生成用于将从所述分离色谱柱的出口出来的成分离子化的电子,

所述气相色谱质量分析装置进一步具备:

相关数据保持部,保持有向所述灯丝施加的电压的大小、流经所述灯丝的电流的大小以及从所述灯丝发出的电子量即发射电流的大小中的任一个与为了消除所述离子源盒的温度从所述灯丝受到的影响而所需的所述加热器的输出的修正量的相关数据,

所述控制部构成为,若开始分析并开始向所述灯丝施加电压,则使用所述相关数据保持部中保持的所述相关数据修正所述加热器的输出,以消除所述离子源盒的温度从所述灯丝受到的影响。

2. 如权利要求1所述的气相色谱质量分析装置,其特征在于,

所述控制部构成为,在来自所述分离色谱柱的所述出口的溶剂的流出结束后,开始向所述灯丝施加电压。

3. 如权利要求2所述的气相色谱质量分析装置,其特征在于,

所述控制部构成为,基于在所述气相色谱部中进行试样的注入后的经过时间,检测从所述分离色谱柱的所述出口的溶剂的流出已结束的情况。

## 气相色谱质量分析装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种气相色谱质量分析装置。

### 背景技术

[0002] 气相色谱质量分析装置是一种具备下述部分的装置：气相色谱部，将试样气体中的成分通过分离色谱柱进行分离；质量分析部，将由气相色谱部分离出的成分离子化，使用离子化成分的质量 $m$ 与电荷 $z$ 之比 $m/z$ 进行分析（参照专利文献1）。

[0003] 作为用于将由气相色谱部分离出的成分离子化的方式之一，已知有E I (E l e c t r o n I o n i z a t i o n:电子离子化)法。E I法是使热电子与来自气相色谱部的成分碰撞从而进行离子化的方法。在采用EI法的离子化部中，设置有被称为离子源盒的金属制的盒子，在离子源盒的外侧夹着离子源盒而配置有灯丝与发射电极。如果向灯丝施加电压，则由灯丝生成热电子，该热电子以横穿离子源盒的内部而朝向发射电极的方式移动。此时，通过热电子与放出至离子源盒内的来自气相色谱部的成分碰撞，使来自气相色谱部的成分离子化。

[0004] 但是，注入至气相色谱部的试样中包含有溶剂，溶剂成分先于分析对象的成分从气相色谱部出来。可知若在来自气相色谱部的溶剂成分被放出至离子源盒内的期间向灯丝施加电压，则灯丝会受到损伤。因此，一般从气相色谱部向离子源盒内的溶剂成分的放出结束后，再开始向灯丝施加电压。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特开2019-007927号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的技术问题

[0009] 离子源盒的温度对离子源盒内的离子化效率产生影响。因此，在离子源盒中安装有加热器与温度传感器，以使离子源盒的温度被维持在设定温度的方式进行反馈控制等控制。

[0010] 若从气相色谱部向离子源盒内的溶剂成分的放出结束后开始向灯丝施加电压，则离子源盒的温度受到从灯丝发出的热的影响而上升。即使在离子源盒的温度被反馈控制的情况下，离子源盒的温度也不可避免地暂时上升到比设定温度更高的温度，在此期间存在离子化效率发生变动这样的问题。

[0011] 本发明是鉴于上述问题而完成的，其目的在于提高离子源盒的温度稳定性。

[0012] 用于解决上述技术问题的方案

[0013] 本发明的气相色谱质量分析装置具备：气相色谱部，从注入的试样生成试样气体，将所述试样气体中的成分通过分离色谱柱分离；质量分析部，具有用于将从所述气相色谱部的所述分离色谱柱的出口出来的成分离子化的离子化部、以及用于检测由所述离子化部

离子化的成分的检测部;控制部,至少进行所述离子化部的控制,所述质量分析部的所述离子化部具备:离子源盒,在内部具有用于将从所述分离色谱柱的出口出来的成分离子化的空间;加热器,用于调节所述离子源盒的温度;灯丝,配置在所述离子源盒的外侧,将用于使成分离子化的电子朝向所述空间放出,所述控制部构成为,在向所述灯丝施加电压后,通过与所述灯丝的发热的大小相关联地控制所述加热器的输出,将受到从所述灯丝发出的热的影响的所述离子源盒的温度调节到规定温度。

[0014] 此处,“与所述灯丝的发热的大小相关联地”控制所述加热器的输出包括基于向所述灯丝施加的电压的大小、流经所述灯丝的电流的大小以及发射电流的大小中的任一个,对所述加热器的输出进行控制。

[0015] 发明效果

[0016] 根据本发明的气相色谱质量分析装置,在向灯丝施加电压后,通过与所述灯丝的发热的大小相关联地控制加热器的输出,将受到从所述灯丝发出的热的影响的离子源盒的温度调节到规定温度,因此离子源盒的温度稳定性得以提高。

## 附图说明

[0017] 图1是示出气相色谱质量分析装置的一实施例的概略构成图。

[0018] 图2是示出该实施例的分析时的离子源盒的温度控制的一例的流程图。

## 具体实施方式

[0019] 以下参照附图对本发明的气相色谱质量分析装置的实施方式进行说明。

[0020] 如图1所示,气相色谱质量分析装置1具备气相色谱部2、质量分析部4以及控制装置6。质量分析部4由离子化部14以及检测部16构成。另外,气相色谱部2以及质量分析部4收纳在未图示的壳体的内部,至少质量分析部4置于真空状态。

[0021] 气相色谱部2具备注射器8、试样气化部10以及分离色谱柱12。注射器8从未图示的试样瓶采集试样,并向试样气化部10注入。试样气化部10使由注射器8注入的试样气化而生成试样气体,并通过载气将试样气体运送到分离色谱柱12。在分离色谱柱12中,试样气体中的成分被分离。分离色谱柱12的出口12a配置在后述的离子化部14的离子源盒18,在分离色谱柱12中分离的成分被放出至离子源盒18内的空间。

[0022] 质量分析部4的离子化部14具备离子源盒18、灯丝20、发射电极22、电流计23、离子化电源24、温度传感器26以及加热器28。离子源盒18为金属制的盒子,将来自分离色谱柱12的出口12a的成分放出至离子源盒18的内部空间。灯丝20与发射电极22以在离子源盒18的外部将离子源盒18夹在彼此之间的方式进行配置。离子化电源24用于向灯丝20施加电压。温度传感器26以及加热器28安装在离子源盒18,用于调节离子源盒18的温度。

[0023] 灯丝20用于生成用于将从分离色谱柱12的出口12a放出的成分分子离子化的电子。由灯丝20生成的电子朝向发射电极22而通过离子源盒18内的空间,并与从分离色谱柱12的出口12a放出的成分分子碰撞,从而将成分分子离子化。电流计23用于将到达发射电极22的电子量作为发射电流进行检测。一般情况下,将通过离子化电源24向灯丝20施加的电压控制为使得由电流计23检测的发射电流恒定为规定值。

[0024] 质量分析部4的检测部16具备离子透镜30、四极滤质器32以及离子检测器34。在离

子化部14的离子源盒18内被离子化的成分经过离子透镜30而被导入至四极滤质器32,仅具有与对四极滤质器32施加的电压相对应的质荷比的离子穿过四极滤质器32而被离子检测器34检测到。

[0025] 控制装置6用于进行对气相色谱部2以及质量分析部4的动作控制,通过具备CPU(中央运算装置)以及信息存储装置的计算机电路而实现。控制装置6具备控制部36以及相关数据保持部38。控制部36是通过由CPU执行程序而得到的功能,相关数据保持部38是通过信息存储装置的一部分的存储区域而实现的功能。

[0026] 控制部36构成为,考虑到从灯丝20发出的热的影响,通过控制加热器28的输出,从而将离子源盒18的温度维持在规定温度。在该实施例中,流经灯丝20的电流的大小、与为了消除离子源盒18的温度从灯丝20受到的影响而所需的加热器28的输出的修正量的相关由预先进行的实验进行定义,其相关数据保持在相关数据保持部38。

[0027] 使用图2的流程图并连同图1对通过控制部36实现的分析时的离子源盒18的温度控制进行说明。

[0028] 在开始分析前的阶段,控制部36控制加热器28的输出而使离子源盒18的温度成为设定的温度,并且,控制离子化电源24而使得不向灯丝20施加电压。另外,加热器28的输出的控制通过调节施加到加热器28的有效电压而进行。

[0029] 若开始分析,则从控制装置6对注射器8发送应该注入试样的指示,注射器8向试样气化室10注入试样(步骤101)。控制部36在执行试样注入后,经过规定时间后开始向灯丝20施加电压(步骤102、103)。执行试样注入后到开始向灯丝20施加电压为止的时间,是注入的试样中包含的溶剂成分全部从分离色谱柱12的出口12a放出为止的时间,其由从试样气化室10到分离色谱柱12的出口12a的内部容量与载气的流量而决定。

[0030] 开始向灯丝20施加电压后,控制部36监视流经灯丝20的电流的大小,使用流经灯丝20的电流的大小与保持在相关数据保持部38的相关数据,求出为了消除由灯丝20发出的热引起的离子源盒18的上升温度而所需的离子源盒18的温度控制的修正量(步骤104)。然后,控制部36使用求出的修正量修正离子源盒18的温度控制的控制量(加热器28的输出)(步骤105)。实际上,开始向灯丝20施加电压后的一定时间,离子源盒18的温度逐渐上升。因此,控制部36使用根据流经灯丝20的电流的大小求出的修正量,逐渐降低施加到加热器28的有效电压,从而消除离子源盒18的温度上升。

[0031] 另外,离子源盒18的温度变动与灯丝20的发热量相关联而产生,因此加热器28的输出的修正也能够基于与灯丝20的发热量相关联的向灯丝20施加的电压的大小或发射电流的大小而进行。特别是流经灯丝20的电流以从灯丝20放出的电子量即发射电流为恒定的方式被控制,因此能够将由电流计23检测出的发射电流用于加热器28的输出的修正。在该情况下,在相关数据保持部38中,保持有预先由实验获取的发射电流的大小与为了消除离子源盒18受到的影响而所需的温度控制的修正量的相关数据。

[0032] 根据本发明人进行的实验可知,开始向灯丝20施加电压后的离子源盒18的温度变化的方式具有再现性。因此,通过预先测量向灯丝20施加的电压的大小与离子源盒18的温度变化的模式,能够预测实际开始向灯丝20施加电压后,离子源盒18的温度如何变化。

[0033] 一般来说,为了将离子源盒18的温度维持在设定温度,需要进行基于温度传感器26的信号的加热器28的输出的反馈控制。但是,若在向灯丝20施加电压后也进行基于温度

传感器26的信号的加热器28的输出的反馈控制,则离子源盒18的温度示出暂时上升后又返回设定温度的行为,即使是暂时的也会发生离子化效率的变动。与此相对,在该实施例的气相色谱质量分析装置1中,预先预测对离子化部14的灯丝20施加电压后离子源盒18的温度如何变化,并在离子源盒18的温度实际上升前降低加热器28的输出,因此与对加热器28的输出的简单的反馈控制相比,能够提高离子源盒18的温度稳定性。

[0034] 另外,停止向灯丝20施加电压时,与开始向灯丝20施加电压时相反,离子源盒18的温度降低。此时,也与开始向灯丝20施加电压时同样,通过预测离子源盒18的温度降低并修正加热器28的输出,能够将离子源盒18的温度保持为恒定。在该情况下,在相关数据保持部38中,预先保持有即将停止向灯丝20施加电压之前向灯丝20施加的电压的大小、流经灯丝20的电流的大小以及发射电流的大小中的任一个与加热器28的输出的修正量的相关,在停止向灯丝20施加电压时,使用即将停止之前向灯丝20施加的电压的大小、流经灯丝20的电流的大小以及发射电流的大小中的任一个与相关数据保持部38中保持的相关,来修正加热器28的输出。

[0035] 以上说明的实施例仅示出了本发明的实施方式的一例。本发明的气相色谱质量分析装置的实施方式如下所示。

[0036] 本发明的气相色谱质量分析装置的一实施方式具备:气相色谱部,从注入的试样生成试样气体,将所述试样气体中的成分通过分离色谱柱分离;质量分析部,具有用于将从所述气相色谱部的所述分离色谱柱的出口出来的成分离子化的离子化部、以及用于检测由所述离子化部离子化的成分的检测部;控制部,至少进行所述离子化部的控制,所述质量分析部的所述离子化部具备:离子源盒,在内部具有用于将从所述分离色谱柱的出口出来的成分离子化的空间;加热器,用于调节所述离子源盒的温度;灯丝,配置在所述离子源盒的外侧,生成用于将从所述分离色谱柱的出口出来的成分离子化的电子,所述控制部构成为,在向所述灯丝施加电压后,通过与所述灯丝的发热的大小相关联地控制所述加热器的输出,将受到从所述灯丝发出的热的影响的所述离子源盒的温度调节到规定温度。

[0037] 在上述一实施方式的第1方案中,具备:

[0038] 相关数据保持部,保持有向所述灯丝施加的电压的大小、流经所述灯丝的电流的大小以及从所述灯丝发出的电子量即发射电流中的任一个与为了消除所述离子源盒的温度从所述灯丝受到的影响而所需的所述加热器的输出的修正量的相关数据,

[0039] 所述控制部构成为,使用所述相关数据保持部中保持的所述相关数据修正所述加热器的输出,以消除所述离子源盒的温度从所述灯丝受到的影响。根据该方案,在所述离子源盒的温度实际变化之前修正所述加热器的输出,因此所述离子源盒的温度稳定性得以提高。

[0040] 在上述一实施方式的第2方案中,所述控制部构成为,在来自所述分离色谱柱的所述出口的溶剂的流出结束后,开始向所述灯丝施加电压。根据该方案,能够防止由于气化的溶剂而导致所述灯丝劣化。另外,该第2方案能够与上述第1方案组合。

[0041] 在上述第2方案中,也可以是,所述控制部构成为,基于在所述气相色谱部中进行试样的注入后的经过时间,检测从所述分离色谱柱的所述出口的溶剂的流出已结束的情况。

[0042] 附图标记说明

- [0043] 1气相色谱质量分析装置
- [0044] 2气相色谱部
- [0045] 4质量分析部
- [0046] 6控制装置
- [0047] 8注射器
- [0048] 10试样气化室
- [0049] 12分离色谱柱
- [0050] 14离子化部
- [0051] 16检测部
- [0052] 18离子源盒
- [0053] 20灯丝
- [0054] 22发射电极
- [0055] 23电流计
- [0056] 24离子化电源
- [0057] 26温度传感器
- [0058] 28加热器
- [0059] 30离子透镜
- [0060] 32四极滤质器
- [0061] 34离子检测器
- [0062] 36控制部
- [0063] 38相关数据保持部。

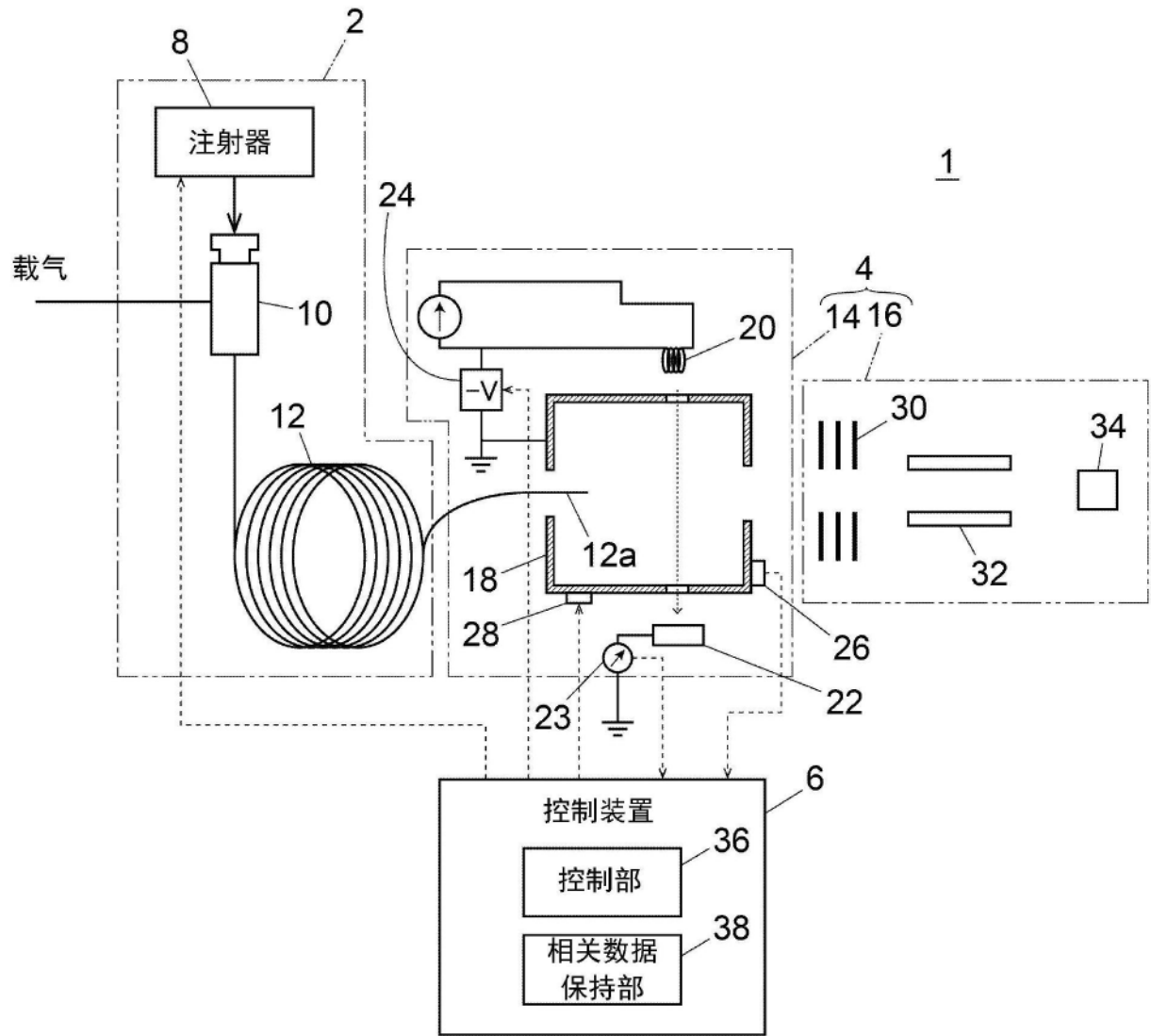


图1

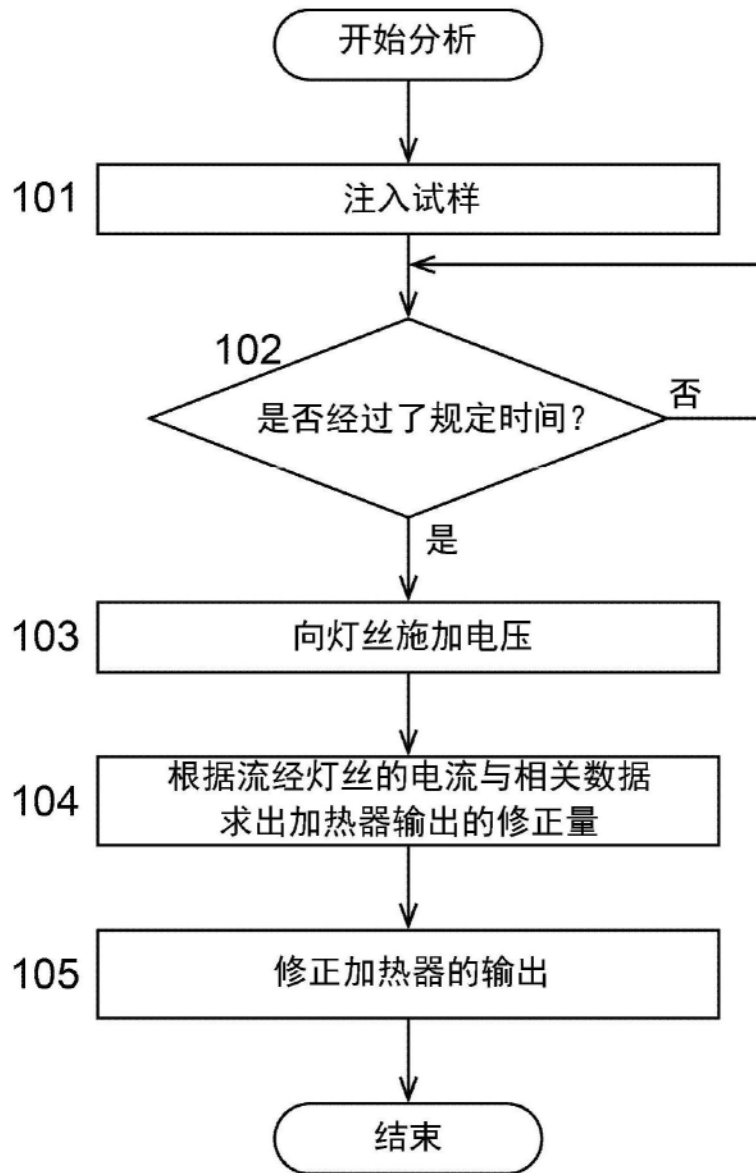


图2