



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107807196 B

(45)授权公告日 2020.03.31

(21)申请号 201710798500.8

(51)Int.CI.

(22)申请日 2017.09.07

G01N 30/64(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

G01N 27/70(2006.01)

申请公布号 CN 107807196 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2018.03.16

CN 102087255 A, 2011.06.08,

(30)优先权数据

EP 0505216 A2, 1992.09.23,

2016-175501 2016.09.08 JP

US 20140117222 A1, 2014.05.01,

(73)专利权人 株式会社岛津制作所

审查员 熊翠娥

地址 日本国京都府

专利权人 国立大学法人大阪大学

(72)发明人 品田惠 北野胜久

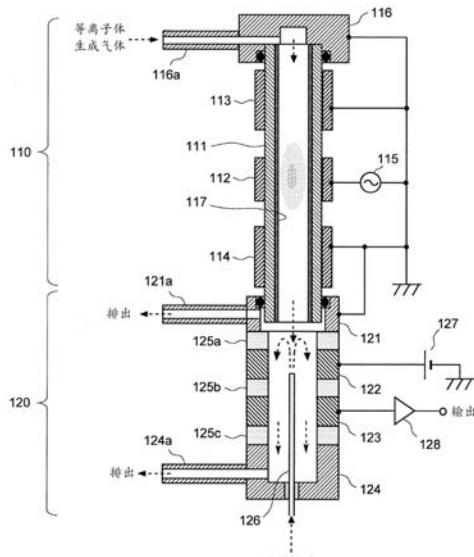
(74)专利代理机构 上海立群专利代理事务所

权利要求书2页 说明书14页 附图7页

(57)摘要

电介质阻挡放电离子化检测器

提供能够实现高SN比的氩气-BID。在电介质阻挡放电离子化检测器中具有：电介质圆筒管(111)；高压电极(112)，围绕设置于电介质圆筒管(111)的外壁并连接于交流电源；上游侧接地电极(113)以及下游侧接地电极(114)，围绕设置于高压电极(112)，通过在放电部(110)内的放电而从包含氩气的气体生成等离子体，通过等离子体的作用，使被供给至电荷收集部(120)的试料气体中的成分离子化，检测该离子化后成分的离子电流，在电介质圆筒管(111)的内周面形成半导体膜(117)，并且使上游侧接地电极(113)以及下游侧接地电极(114)的长度分别比高压电极(112)与管路前端部件(116)之间以及高压电极(112)与电荷收集部(120)之间的沿面放电的开始距离长。



1. 一种电介质阻挡放电离子化检测器，利用等离子体使试料气体中的试料成分离子化而进行检测，所述等离子体是通过在含有氩气的等离子体生成气体流动的气体流路中进行放电而产生的，其特征在于，

所述电介质阻挡放电离子化检测器具有：

a) 电介质管，所述电介质管是由电介质构成的管并对所述气体流路的上游侧的一部分进行容纳；

b) 高压电极，安装于所述电介质管的外壁；

c) 接地电极，所述接地电极是电气地接地并以面向所述气体流路的方式配置的电极，面向该气体流路的表面被电介质包覆，并且该表面的至少一部分在所述等离子体生成气体的流动方向上位于所述高压电极的下游侧；

d) 交流电源，连接于所述高压电极，在所述高压电极与所述接地电极之间施加交流电压，使得在所述气体流路中产生电介质阻挡放电并生成等离子体；

e) 电荷收集部，所述电荷收集部为所述气体流路的下游侧的一部分，位于所述接地电极的下游，具备：试料气体导入装置，将试料导入至该部分；收集电极，收集因从所述等离子体发出的光而从所述试料气体中的试料成分生成的离子，

在所述电介质管的、安装有所述高压电极的区域以及/或者该区域的下游且所述电荷收集部的上游的区域的内壁，形成有半导体膜，

并且，将在所述接地电极存在于所述高压电极与所述电荷收集部之间的状态下，该高压电极与该电荷收集部之间能够产生沿面放电的所述接地电极的长度的最大值设为所述高压电极与所述电荷收集部之间的沿面放电的开始距离，所述高压电极的下游的所述接地电极的长度，比所述高压电极与所述电荷收集部之间的沿面放电的开始距离长。

2. 一种电介质阻挡放电离子化检测器，利用等离子体使试料气体中的试料成分离子化而进行检测，所述等离子体是通过在含有氩气的等离子体生成气体流动的气体流路中进行放电而产生的，其特征在于，

所述电介质阻挡放电离子化检测器具有：

a) 电介质管，所述电介质管是由电介质构成的管并对所述气体流路的上游侧的一部分进行容纳；

b) 管路前端部件，将所述等离子体生成气体导入至所述电介质管，由金属构成且电气地接地；

c) 高压电极，安装于所述电介质管的外壁；

d) 上游侧接地电极，电气地接地并且安装于所述电介质管的外壁，在所述等离子体生成气体的流动方向上位于所述高压电极的上游且所述管路前端部件的下游；

e) 下游侧接地电极，电气地接地并且安装于所述电介质管的外壁，在所述流动方向上位于所述高压电极的下游；

f) 交流电源，连接于所述高压电极，在所述高压电极与所述上游侧接地电极之间以及所述高压电极与所述下游侧接地电极之间施加交流电压，使得在所述气体流路中产生电介质阻挡放电并生成等离子体；

g) 电荷收集部，所述电荷收集部为所述气体流路的下游侧的一部分，位于所述下游侧接地电极的下游，具备：试料气体导入装置，将试料导入至该部分；收集电极，收集因从所述

等离子体发出的光而从所述试料气体中的试料成分生成的离子，

在所述电介质管的、安装有所述高压电极的区域以及/或者该区域的上游且所述电荷收集部的下游的区域的内壁,形成有半导体膜,

并且,将在所述下游侧接地电极存在于所述高压电极与所述电荷收集部之间的状态下,该高压电极与该电荷收集部之间能够产生沿面放电的所述下游侧接地电极的长度的最大值设为所述高压电极与所述电荷收集部之间的沿面放电的开始距离,所述流动方向上的所述下游侧接地电极的长度,比所述高压电极与所述电荷收集部之间的沿面放电的开始距离长。

3.一种电介质阻挡放电离子化检测器,利用等离子体使试料气体中的试料成分分离子化而进行检测,所述等离子体是通过在含有氩气的等离子体生成气体流动的气体流路中进行放电而产生的,其特征在于,

所述电介质阻挡放电离子化检测器具有:

a)电介质管,所述电介质管是由电介质构成的管并对所述气体流路的上游侧的一部分进行容纳;

b)管路前端部件,将所述等离子体生成气体导入至所述电介质管,由金属构成且电气地接地;

c)高压电极,安装于所述电介质管的外壁;

d)上游侧接地电极,电气地接地并且安装于所述电介质管的外壁,在所述等离子体生成气体的流动方向上位于所述高压电极的上游并且所述管路前端部件的下游;

e)下游侧接地电极,电气地接地并且安装于所述电介质管的外壁,在所述流动方向上位于所述高压电极的下游;

f)交流电源,连接于所述高压电极,在所述高压电极与所述上游侧接地电极之间以及所述高压电极与所述下游侧接地电极之间施加交流电压,使得在所述气体流路中产生电介质阻挡放电并生成等离子体;

g)电荷收集部,所述电荷收集部为所述气体流路的下游侧的一部分,位于所述下游侧接地电极的下游,具备:试料气体导入装置,将试料导入至该部分;收集电极,收集因从所述等离子体发出的光而从所述试料气体中的试料成分生成的离子,

在所述电介质管的、安装有所述高压电极的区域以及/或者该区域的上游且所述管路前端部件的下游的区域的内壁,形成有半导体膜,

并且,将在所述上游侧接地电极存在于所述高压电极与所述管路前端部件之间的状态下,该高压电极与该管路前端部件之间能够产生沿面放电的所述上游侧接地电极的长度的最大值设为所述高压电极与所述管路前端部件之间的沿面放电的开始距离,所述流动方向上的所述上游侧接地电极的长度,比所述高压电极与所述管路前端部件之间的沿面放电的开始距离长。

4.如权利要求1~3中的任一项所述的电介质阻挡放电离子化检测器,其特征在于,所述半导体膜为类金刚石碳膜或者氧化钛膜。

电介质阻挡放电离子化检测器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电介质阻挡放电离子化检测器，主要优选作为气相色谱仪(GC)用的检测器。

背景技术

[0002] 近年来，将利用由电介质阻挡放电等离子体实现的离子化的电介质阻挡放电离子化检测器(Dielectric Barrier Discharge Ionization Detector，以下简称为“BID”)实际用作GC用的新的检测器(参照专利文献1、2以及非专利文献1等)。

[0003] 上述文献所述的BID大致由放电部与设置在其下方的电荷收集部构成。在放电部中，通过将低频的交流高电压施加至围绕由石英玻璃等的电介质构成的管(电介质管)而设置的等离子体生成用电极，使被供给至该电介质管的管路内的惰性气体电离而形成大气压非平衡等离子体。而且，通过从该等离子体发出的光(真空紫外光)或激发物等的作用，使被导入至电荷收集部内的试料气体中的试料成分离子化，并通过收集电极收集生成的该离子，生成与离子的量即试料成分的量相对应的检测信号。

[0004] 图4示出所述BID中的放电部周边的构成。放电部410具备如上述那样的石英等的电介质构成的电介质圆筒管411，其内部成为作为等离子体生成气体的惰性气体的流路。在电介质圆筒管411的外壁面围绕设置有3个环状的电极，所述环状电极由金属(例如SUS、铜等)构成且分别隔开规定的距离。这些3个电极之中，在中央的电极412中连接有产生低频的高压交流电压的激发用高压交流电源415，配置于该电极上下的电极413、414都接地。以下，将所述中央的电极称为高压电极412，上下的电极分别称为接地电极413、414，将这些统称为等离子体生成用电极。因为电介质圆筒管411的壁面存在于等离子体生成用电极与所述惰性气体的流路之间，所以电介质即该壁面本身作为包覆电极412、413、414的表面的电介质包覆层起作用，能够进行电介质阻挡放电。在惰性气体在电介质圆筒管411内流动的状态下，若驱动激发用高压交流电源415，则低频的高压交流电压被施加至高压电极412与配置于其上下的接地电极413、414之间。由此，在由所述2个接地电极413、414夹着的区域产生放电。因为该放电通过电介质包覆层(电介质圆筒管411的壁面)而进行的，所以是电介质阻挡放电，由此在电介质圆筒管411中流动的等离子体生成气体被大范围电离而产生等离子体(大气压非平衡等离子体)。

[0005] 另外，通过像上述那样地，使高压电极412构成为由2个接地电极413、414夹着，能够抑制因放电产生的等离子体扩散至电介质圆筒管411的上游侧以及下游侧，能够将实质的等离子体生成区域限制在2个接地电极413、414之间。

[0006] 在BID中，因为等离子体生成用电极的表面如上所述地被电介质覆盖，所以能够抑制来自金属电极表面的热电子或二次电子的放出。此外，通过电介质阻挡放电产生的是包含低温的中性气体的非平衡等离子体，所以能够抑制因放电部的温度变动或加热导致气体从石英管内壁的放出等的、等离子体的变动因素。其结果是因为能够在BID中稳定地维持等离子体，所以能够实现比作为GC用检测器而最常使用的火焰离子化型检测器(Flame

Ionization Detector,FID) 高的SN比。

[0007] 另外,一般在“电介质阻挡放电”中,包括构成为仅高压电极与接地电极的一个被电介质覆盖的放电(以下称为“单侧阻挡放电”)与构成为高压电极与接地电极两者都被电介质覆盖的放电(以下成为“双侧阻挡放电”)。在非专利文献1中示出,分别制作两种构成的放电部,以与BID几乎相同的结构对检测器输出进行比较,其结果是,双侧阻挡放电与单侧阻挡放电相比,能够实现更高的SN比。

[0008] 作为这样的BID中的等离子体生成用的惰性气体,实际上较多地使用特别是氦(He)气或者氩(Ar)气(或者添加了微量的氩气的氦气)。其理由分别如下:

[0009] (1) 氦气:因为氦气的放电光的能量大约为17.7eV,非常大,所以能够使氖(Ne)以及氦以外的大部分原子以及分子离子化而进行检测。因为FID无法使无机物质离子化(因此也无法检测),所以对无机物质的检测特别有用。

[0010] (2) 氩气(或者添加了微量的氩气的氦气):因为氩气的放电光的能量大约为11.7eV,所以与FID同样地无法使无机物质离子化。该特性在对于专门地检测有机物的情况有用。即,例如在对水溶液中的微量有机物进行检测的情况下,因为不能检测溶剂即水,所以容易检测目标即微量有机物。

[0011] 因为放电特性因气体的种类而不同,所以BID的放电部中的最合适的电极配置(各电极的宽度或电极彼此的间隔等)因使用氦气还是使用氩气作为所述惰性气体而不同。因此,在BID中构成为,例如预先准备电极配置不同的多个电介质圆筒管,而能够选择地使用与使用的气体对应的种类电极配置的电介质圆筒管。另外,以下将使用氩气(或者添加了微量的氩气的氦气)作为等离子体生成气体的BID记为“氩气-BID”,将使用氦气作为等离子体生成气体的BID记为“氦气-BID”。

[0012] 如图5所示,基于涉及火花放电的放电电压的实验规则即帕申定律,相对于电极间距离进行大气压中的氦气与氩气的放电开始电压的绘制。从该图可知,在电极间距离相同的情况下,氩气的放电开始电压大约是氦气的放电开始电压的2倍。换而言之,为了在相同的放电开始电压下进行工作,需要使氩气中的电极间距离为氦气的情况下的1/2以下。虽然BID所使用的电介质阻挡放电也与电介质的材质、气体纯度、放电电源频率以及电源波形等的参数有关,因此难以从与火花放电有关的实验规则即帕申定律预测最合适的电极配置或放电条件,但是可知需要如上述所述那样地至少在氩气-BID中,使等离子体产生用电极的电极间距离比氦气-BID中的短(或者使放电电压变高)。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本特开2010-60354号公报

[0016] 专利文献2:国际公开第2012/169419号公报

[0017] 专利文献3:日本特开2013-125022号公报

[0018] 非专利文献

[0019] 非专利文献1:品田等5人、“应用了电介质阻挡放电的气相色谱仪用新离子化检测器的开发”、《岛津评论》、第69卷、第3・4期、2013年3月29日发行

发明内容

[0020] 发明要解决的技术问题

[0021] 从上述的理由可知,虽然在以往的氩气-BID中,使邻接的电极间的距离比氦气-BID短,但是与氦气-BID相比,在像这样的构成的氩气-BID中存在SN比明显地降低的这样的问题。

[0022] 对这样的氩气-BID中的SN比降低的原因进行调查,结果是经实验能够确认在氩气中的放电中,尽管能够放电的电极间距离如上述那样地较短,但是一旦开始放电,则等离子体生成区域扩大至电介质圆筒管411整体,结果能够到达连接于电介质圆筒管411的上端的管路前端部件416以及连接于电介质圆筒管411的下端的电荷收集部的连接部件421。能够想到这是因为这些的管路前端部件416以及连接部件421都由金属构成并且电气地接地,所以此时电介质圆筒管411内的放电变为被电介质包覆的高压电极412与未被电介质包覆的管路前端部件416或者连接部件421之间的单侧阻挡放电,其结果是与两侧阻挡放电的情况相比,SN比降低。

[0023] 本发明是鉴于这样的问题点而提出的,其目的在于抑制氩气-BID中的单侧阻挡放电,实现高SN比。

[0024] 用于解决上述技术问题的方案

[0025] 本申请发明人预测因为在电介质圆筒管411的内壁与氩气的界面产生了沿面放电,所以导致上述那样地等离子体生成区域扩大,从而比帕申定律推定的范围大。沿面放电是沿着不同的电介质的边界产生的放电现象,认为是在氩气-BID中,沿面放电从高压电极412朝向上下方向推进,最终引发在高压电极412与管路前端部件416之间以及高压电极412与电荷收集部之间的气体放电。即,因为在上述的氩气-BID中,管路前端部件416或设置于电荷收集部的上端附近的金属性部件(连接部件421)电气地接地,所以产生从高压电极412朝向这些部件416、421的电位梯度。此时,如果设置于高压电极412与所述各部件416、421之间的接地电极413、414足够长,则因为高压电极412与所述各部件416、421之间分别为较宽范围的基准电位,所以能够阻止沿面放电的推进。但是认为因为在上述以往的氩气-BID中,这些接地电极413、414的长度不够,所以沿面放电从高压电极412超过配置有接地电极413、414的区域,而推进到管路前端部件416或者电荷收集部,这会引起上述那样的等离子体生成区域的扩大。基于这样的预测,本申请发明人将氩气中与氦气中的沿面放电的开始距离进行比较,确认了前者的沿面放电开始距离较长(即、即便高压电极412与所述各部件416、421远离也能够产生沿面放电)。

[0026] 因此,仅使设置于高压电极412上下的接地电极413、414的一个的长度比以往的长度大,而分别测量了SN比,确认了在使下游侧的接地电极414的长度变大时,特别是能够较大地改善了SN。认为这是因为:在等离子体生成气体的流动方向的下游侧、即电荷收集部附近一侧产生沿面放电,而等离子体生成区域扩散到下游侧的情况下,相对于设置于电荷收集部的离子电流检测用的收集电极,因高电压引起电磁噪声的混入或产生来自等离子体的带电粒子的入射。

[0027] 由此认为,为了在氩气-BID中抑制沿面放电,有效做法是使所述接地电极的长度、特别是高压电极的下游侧的接地电极的长度比氩气-BID中的沿面放电的开始距离长。但是,如图6所示,为了使接地电极的长度变长,也需要使安装该接地电极514的电介质管

511变长,结果是导致检测器整体的尺寸增大。在BID中,为了保持试料气体的气化状态,电荷收集部通常被加热到200℃以上,因此存在以下这样的问题:检测器尺寸的增大会导致电介质管内的温度的不均匀性增大,成为输出不稳定的原因。

[0028] 因此,为了解决上述技术问题而完成的本发明的电介质阻挡放电离子化检测器利用等离子体使试料气体中的试料成分离子化而进行检测,所述等离子体是通过在含有氩气的等离子体生成气体流动的气体流路中进行放电而产生的,其特征在于,所述电介质阻挡放电离子化检测器具有:

[0029] a)电介质管,所述电介质管是由电介质构成的管并对所述气体流路的上游侧的一部分进行容纳;

[0030] b)高压电极,安装于所述电介质管的外壁;

[0031] c)接地电极,所述接地电极是电气地接地并以面向所述气体流路的方式配置的电极,面向该气体流路的表面被电介质包覆,并且该表面的至少一部分在所述等离子体生成气体的流动方向上位于所述高压电极的下游侧;

[0032] d)交流电源,连接于所述高压电极,在所述高压电极与所述接地电极之间施加交流电压,使得在所述气体流路中产生电介质阻挡放电并生成等离子体;

[0033] e)电荷收集部,所述电荷收集部为所述气体流路的下游侧的一部分,位于所述接地电极的下游,具备:试料气体导入装置,将试料导入至该部分;收集电极,收集因从所述等离子体发出的光而从所述试料气体中的试料成分生成的离子,

[0034] 在所述电介质管的、安装有所述高压电极的区域以及/或者该区域的下游且所述电荷收集部的上游的区域的内壁,形成有半导体膜,

[0035] 并且所述高压电极的下游的所述接地电极的长度,比所述高压电极与所述电荷收集部之间的沿面放电的开始距离长。

[0036] 另外,此处的“所述高压电极与所述电荷收集部之间的沿面放电的开始距离”是指在被电介质包覆的接地电极存在于所述高压电极与所述电荷收集部之间的状态下,在该高压电极与该电荷收集部之间能够产生沿面放电的接地电极的长度的最大值(以下相同)。例如,在具有如图4所示的放电部410的氩气-BID中,在将接地电极414配置在位于放电部410的下游的电荷收集部与高压电极412之间的状态下,驱动激发用高压交流电源415,并测量高压电极412与电荷收集部(例如连接部件421)之间的电流值,若逐渐地使接地电极414的长度变短,则在某一长度产生沿面放电,所述电流值急剧增加。在该电流值急增时的接地电极414的长度为所述沿面放电的开始距离。

[0037] 在沿面放电在电介质表面推进时,其最前端引起较多的电离,由此,在其后方形成导电性良好的路径。但是,若此时在电介质的表面形成半导体膜,则通过所述电离产生的电荷在该半导体膜内迅速地扩散,因此无法形成如上述那样的导电性良好的路径,沿面放电难以推进。因此,如上述本发明那样地,在电介质管的、安装有所述高压电极的区域以及/或者该区域的下游且所述电荷收集部的上游的区域的内壁,形成有半导体膜,由此能够难以引起沿面放电从该高压电极朝向电荷收集部的推进。由此,因为高压电极与该电荷收集部之间的沿面放电开始距离变得比以往短,所以即使使所述接地电极的长度比该沿面放电开始距离大,也难以引起检测器尺寸的大幅度增大。即,根据本发明的电介质阻挡放电离子化检测器,能够将检测器尺寸的增大控制在最小限度,并且抑制沿面放电的产生。

[0038] 此处,虽然构成所述半导体膜的半导体的种类没有特别地限定,但优选是使用容易向电介质管内壁形成膜、并且形成的膜难以溅射而反应性较低的物质。作为具有这样的特性的半导体,能够列举例如类金刚石碳或氧化钛。

[0039] 另外,所述沿面放电的开始距离,除了依赖于构成所述半导体膜的半导体的种类、该半导体膜的厚度以及面积等之外,还依赖于低频交流电压的频率、电压振幅、电源波形、气体特性(气体纯度)以及电介质材料等的参数。因此,能够根据氩气-BID的使用时的所述各参数决定本发明中的“所述高压电极的下游的所述接地电极的长度”。

[0040] 上述本发明的电介质阻挡放电离子化检测器,并不限定于图4所示那样地、将高压电极412与2个接地电极413、414围绕设置于电介质圆筒管411的外周的构成,能够应用于各种的结构的电介质阻挡放电离子化检测器。例如,也能够同样地将本发明应用于如专利文献3所述的电介质阻挡放电离子化检测器(在图7中示出概略构成)的构成的检测器中:在外部电介质管611的外周围绕设置高压电极612,并且将包含被内部电介质管631包覆的、并且电气地接地的金属管632(对应于本发明中的接地电极)的电极结构体634插入至外部电介质管611(详细内容如后所述)。

[0041] 在将上述本发明应用于图4所示那样的电介质阻挡放电离子化检测器的情况下,电介质圆筒管411对应于本发明中的“电介质管”与包覆接地电极的“电介质”两者。即,成为这些电介质管以及电介质一体地形成的检测器。此外,在将上述本发明应用于图7所示那样的电介质阻挡放电离子化检测器的情况下,外部电介质管611对应于所述本发明中的“电介质管”,内部电介质管631对应于本发明中的包覆接地电极的“电介质”。即,成为这些电介质管以及电介质分别地形成的检测器。

[0042] 此外,本发明的电介质阻挡放电离子化检测器利用等离子体使试料气体中的试料成分离子化而进行检测,所述等离子体是通过在含有氩气的等离子体生成气体流动的气体流路中进行放电而产生的,其特征在于,所述电介质阻挡放电离子化检测器具有:

[0043] a) 电介质管,所述电介质管是由电介质构成的管并对所述气体流路的上游侧的一部分进行容纳;

[0044] b) 管路前端部件,将所述等离子体生成气体导入至所述电介质管,由金属构成且电气地接地;

[0045] c) 高压电极,安装于所述电介质管的外壁;

[0046] d) 上游侧接地电极,电气地接地并且安装于所述电介质管的外壁,在所述等离子体生成气体的流动方向上位于所述高压电极的上游且所述管路前端部件的下游;

[0047] e) 下游侧接地电极,电气地接地并且安装于所述电介质管的外壁,在所述流动方向上位于所述高压电极的下游;

[0048] f) 交流电源,连接于所述高压电极,在所述高压电极与所述上游侧接地电极之间以及所述高压电极与所述下游侧接地电极之间施加交流电压,使得在所述气体流路中产生电介质阻挡放电并生成等离子体;

[0049] g) 电荷收集部,所述电荷收集部为所述气体流路的下游侧的一部分,位于所述下游侧接地电极的下游,具备:试料气体导入装置,将试料导入至该部分;收集电极,收集因从所述等离子体发出的光而从所述试料气体中的试料成分生成的离子,

[0050] 在所述电介质管的、安装有所述高压电极的区域以及/或者该区域的下游且所述

电荷收集部的上游的区域的内壁,形成有半导体膜,

[0051] 并且所述流动方向上的所述下游侧接地电极的长度,比所述高压电极与所述电荷收集部之间的沿面放电的开始距离长。

[0052] 上述方案是将本发明应用于如图4所示那样的电介质阻挡放电离子化检测器中,即构成为在电介质圆筒管411的外周围绕设置了高压电极412与2个接地电极413、414。

[0053] 另外,如上所述,在电介质阻挡放电离子化检测器中,设置于放电部410的上端的管路前端部件416也由金属构成,并且电气地接地,因此沿面放电不仅能够从高压电极412推进到其下游侧,还能够推进到其上游侧。

[0054] 因此,也可以是所述本发明的电介质阻挡放电离子化检测器利用等离子体使试料气体中的试料成分离子化而进行检测,所述等离子体是通过在含有氩气的等离子体生成气体流动的气体流路中进行放电而产生的,其特征在于,所述电介质阻挡放电离子化检测器具有:

[0055] a)电介质管,所述电介质管是由电介质构成的管并对所述气体流路的上游侧的一部分进行容纳;

[0056] b)管路前端部件,将所述等离子体生成气体导入至所述电介质管,由金属构成且电气地接地;

[0057] c)高压电极,安装于所述电介质管的外壁;

[0058] d)上游侧接地电极,电气地接地并且安装于所述电介质管的外壁,在所述等离子体生成气体的流动方向上位于所述高压电极的上游并且所述管路前端部件的下游;

[0059] e)下游侧接地电极,电气地接地并且安装于所述电介质管的外壁,在所述流动方向上位于所述高压电极的下游;

[0060] f)交流电源,连接于所述高压电极,在所述高压电极与所述上游侧接地电极之间以及所述高压电极与所述下游侧接地电极之间施加交流电压,使得在所述气体流路中产生电介质阻挡放电并生成等离子体;

[0061] g)电荷收集部,所述电荷收集部为所述气体流路的下游侧的一部分,位于所述下游侧接地电极的下游,具备:试料气体导入装置,将试料导入至该部分;收集电极,收集因从所述等离子体发出的光而从所述试料气体中的试料成分生成的离子,

[0062] 在所述电介质管的、安装有所述高压电极的区域以及/或者该区域的上游并且所述管路前端部件的下游的区域的内壁,形成有半导体膜,

[0063] 并且所述流动方向上的所述上游侧接地电极的长度,比所述高压电极与所述管路前端部件之间的沿面放电的开始距离长。

[0064] 另外,在改善SN比这一点上,优选是使所述上游侧接地电极与所述下游侧接地电极两者都分别比高压电极的上游侧与下游侧中的沿面放电的开始距离长。但是,在这种情况下,电介质管的全长变长,从而产生以下之类的问题:通过完全地抑制沿面放电,在高压电极与上下的接地电极之间也难以引起放电,需要由交流电压提供较高的电压。因此,仅使单侧的接地电极的长度变长的构成在实用上也具有优点。

[0065] 发明效果

[0066] 如上述说明的那样,根据上述构成的本发明的电介质阻挡放电离子化检测器,能够抑制沿面放电的产生,由此能够防止上述那样的单侧阻挡放电,从而改善SN比。

附图说明

- [0067] 图1是本发明的第1实施例的氩气-BID的概略构成图。
- [0068] 图2是示出试验例以及比较例中的电极配置的图。
- [0069] 图3是本发明的第2实施例的氩气-BID的概略构成图。
- [0070] 图4是以往的BID中的放电部周边的概略构成图。
- [0071] 图5是示出大气压中的氩气与氦气的火花放电的放电开始电压与电极间距离的关系的图表。
- [0072] 图6是示出使以往的BID的下游侧接地电极变长的情况的概略构成图。
- [0073] 图7是示出以往的BID的另一构成例的概略构成图。

具体实施方式

- [0074] 以下,使用实施例对本发明的具体实施方式进行说明。
- [0075] 实施例1
- [0076] 图1是本发明的第1实施例(实施例1)的氩气-BID的概略构成图。
- [0077] 本实施例的氩气-BID具备由石英玻璃等的电介质构成的、在其内部流动有等离子体生成气体的电介质圆筒管111。以下为了方便说明,虽然将电介质圆筒管111内的气体的流动方向(图1中的向下的箭头所示的方向)中的上游侧定义为上,将下游侧定义为下的上下方向,但是氩气-BID使用时的方向并不限定于此。
- [0078] 在电介质圆筒管111的内壁面的整个区域形成有半导体膜117(详细内容如后所述)。此外,在电介质圆筒管111的外壁面,沿着所述气体的流动方向隔开规定的距离地围绕设置有3个例如由SUS或铜等的电介质构成的环状电极。
- [0079] 在上述3个电极之中,在中央电极112连接有激发用高压交流电源115,配置于电极112的上下的2个电极113、114都接地。以下将电极112称为“高压电极”,将电极113称为“上游侧接地电极”,将114称为“下游侧接地电极”,将这些统称为“等离子体生成用电极”。激发用高压交流电源115的频率为1kHz~100kHz的范围,更优选是5~30kHz左右(低频),产生电压为5kV~10kV左右即高压交流电压。另外,交流电压的波形形状可以是正弦波、矩形波、三角波、锯齿状等的任一种。
- [0080] 另外,在本实施例的氩气-BID中,在图1中比下游侧接地电极114的下端更上侧的区域为放电部110,比下游侧接地电极114的下端更下侧的区域为电荷收集部120。
- [0081] 在管路前端部件116连接有气体供给管116a,通过该气体供给管116a将兼作为稀释气体的等离子体生成气体(氩气或者添加了微量的氩气的氦气)供给至电介质圆筒管111的内部,所述管路前端部件116设置于电介质圆筒管111的上端。因为电介质圆筒管111的壁面存在于等离子体生成用电极112、113、114与所述等离子体生成气体之间,所以该壁面本身作为包覆等离子体生成用电极112、113、114的表面的电介质包覆层起作用,能够进行后述的电介质阻挡放电。
- [0082] 在电介质圆筒管111的下游,将氧化铝、PTFE树脂等的绝缘体125a、125b插入在相同内径的圆筒形状体即连接部件121、偏压电极122以及收集电极123之间,并沿着气体的流动方向配置连接部件121、偏压电极122以及收集电极123,进而,在收集电极123的下游侧配置有有底圆筒形状的管路末端部件124,在收集电极123以及管路末端部件124之间插入绝

缘体125c。由这些连接部件121、偏压电极122、收集电极123、管路末端部件124以及绝缘体125a、125b、125c形成的内部空间与所述电介质圆筒管111的内部空间连通。

[0083] 连接部件121的圆周面连接有将等离子体生成气体的一部分排出至外部的旁通排气管121a，在管路末端部件124的圆周面连接有试料排气管124a。进而，在管路末端部件124的下表面插通有小直径的试料导入管126，试料气体通过该试料导入管126被供给至电荷收集部120内。另外，为了保持试料气体的气化状态，通过未图示的外部加热器能够将电荷收集部120加热到最大450℃左右。

[0084] 连接部件121接地并作为反电极起作用，用于防止随着气体流移动的等离子体中的带电粒子到达收集电极123。偏压电极122连接于偏压直流电源127，收集电极123连接于电流放大器128。

[0085] 对该氩气-BID中的、在检测试料气体所含的试料成分时的工作概略地进行说明。如图1中向右箭头所示，兼作稀释气体的等离子体生成气体通过气体供给管116a被供给至电介质圆筒管111中。因为本实施方式的BID是氩气-BID，所以能够使用氩气或者添加了微量的氩气的氦气作为该等离子体生成气体。等离子体生成气体在电介质圆筒管111中向下流动，一部分通过旁通排气管121a被排出至外部，其余部分作为稀释气体在电荷收集部120中向下流动，并通过试料排气管124a被排出至外部。另一方面，通过试料导入管126供给包含试料成分的试料气体，从其末端的试料气体喷出口被喷出至电荷收集部120中。虽然来自试料气体喷出口的试料气体也被喷出至与所述稀释气体的流动方向相反的方向，但是如图1中箭头所示，试料气体立刻被推回，与稀释气体汇流向下方前进。

[0086] 等离子体生成气体如上述那样地在电介质圆筒管111中流动时，激发用高压交流电源115将高压交流电压施加至高压电极112与上游侧接地电极113之间、以及高压电极112与下游侧接地电极114之间。由此，在电介质圆筒管111中引起电介质阻挡放电，等离子体生成气体被电离而产生等离子体(大气压非平衡等离子体)。由大气压非平衡等离子体放出的激发光，通过放电部110以及电荷收集部120而到达试料气体存在的部位，使该试料气体中的试料成分离子化。通过被施加至偏压电极122的直流电压形成的电场的作用，使得这样生成的离子以接近收集电极123的方式移动，在收集电极123中交接电子。由此，与生成的源自试料成分的离子量、即试料成分的量相对应的离子电流被输入至电流放大器128，电流放大器128对其进行放大并输出检测信号。由此，在本实施例的氩气-BID中，能够输出与通过试料导入管126导入的试料气体所含的试料成分的量(浓度)相对应的检测信号。

[0087] 本实施例的氩气-BID的基本的构成要素与一般的BID相同。此外，上述的基本的检测工作与一般的BID相同。本实施例的氩气-BID在构成上的特征在于以下两点：以半导体膜117包覆电介质圆筒管111的内壁面；使上游侧接地电极113以及下游侧接地电极114的长度，分别比高压电极112与管路前端部件116之间以及高压电极112与电荷收集部120(具体而言是连接部件121)之间的沿面放电开始距离长。

[0088] 通过如上述那样地、在电介质圆筒管111的内壁面设置半导体膜117，与不形成半导体膜117的情况相比较，能够使高压电极112与管路前端部件116之间以及高压电极112与连接部件121之间的沿面放电开始距离变短。其结果是，与不形成半导体膜117的情况(例如图6的电极514)相比较，为了抑制沿面放电所需的上游侧接地电极113的长度以及下游侧接地电极114的长度也变小。因此，根据本实施例的氩气-BID，能够将检测器尺寸的增大控制

在最小限度，并且抑制沿面放电从而改善SN比。

[0089] 另外，虽然半导体膜117可以是任意的种类的物质，但优选是使用具有反应性较低并难以溅射的特性，并且容易向电介质圆筒管111的内壁形成膜的物质。作为这样的半导体膜，能够优选使用例如能够利用等离子体CVD法进行制作的类金刚石碳(DLC)膜或利用溶胶-凝胶法能够制作的氧化钛(TiO₂)膜等。

[0090] 在本实施例中，下游侧接地电极114的长度，能够根据所述半导体膜的种类以及厚度、和低频交流电压的频率、电压振幅、电源波形以及气体特性等的参数进行适当调整，将其调整为在高压电极112与电荷收集部120之间不产生沿面放电的长度。此外，上游侧接地电极113的长度，能够根据所述半导体膜的种类以及厚度、和上述各参数进行调整，将其调整为在高压电极112与管路前端部件116之间不产生沿面放电的长度。

[0091] 另外，虽然在上述的例子中，在电介质圆筒管111的整个区域形成了半导体膜117，但是只要在电介质圆筒管111中的至少包覆高压电极112的区域(以下称为“高压电极包覆区域”)的内周面、该高压电极包覆区域的下游且电荷收集部120的上游的区域(以下称为“下游侧区域”)的内周面、或者所述高压电极包覆区域的上游并且管路前端部件116的下游的区域(以下称为“上游侧区域”)的内周面中的任意一个以上的区域形成半导体膜117即可。在将所述半导体膜设置在所述高压电极包覆区域以及/或者所述下游侧区域的情况下，能够使高压电极112与电荷收集部120之间的沿面放电开始距离变短，在将所述半导体膜设置在所述高压电极包覆区域以及/或者所述上游侧区域的情况下，能够使高压电极112与管路前端部件116之间的沿面放电开始距离变短。

[0092] 此外，虽然在上述的例子中，使上游侧接地电极113与下游侧接地电极114两者的长度都比沿面放电开始距离长，但是也可以是仅使其中的一个接地电极、特别是下游侧接地电极114的长度比(高压电极112与电荷收集部120之间的)沿面放电开始距离长。此处，在仅使下游侧接地电极114的长度比沿面放电开始距离长的情况下，在所述高压电极包覆区域或者所述下游侧区域中的至少一方的内周面形成半导体膜。另外，在仅使上游侧接地电极113的长度比沿面放电开始距离长的情况下，在所述高压电极包覆区域或者所述上游侧区域中的至少一方的内周面形成半导体膜。

[0093] [试验例]

[0094] 以下，对为了确认实施例1的氩气-BID的效果而进行的试验进行说明。在该试验中，使用了在电介质圆筒管的内周面的一部分附加了由DLC构成的半导体膜的氩气-BID(以下称为“试验例”)与具备未附加半导体膜的电介质圆筒管的氩气-BID(以下称为“比较例”)。在图2中示出试验例以及比较例的氩气-BID的放电部中的电极配置。另外，仅在试验例中在该图所示的位置形成有半导体膜217。在试验例以及比较例中，电介质圆筒管211均为由外径4mm、内径2mm、长度92mm的石英构成的管，在该电介质圆筒管211的外周通过卷绕铜箔构成高压电极212、上游侧接地电极213与下游侧接地电极214。另外，在使用不附加半导体膜的电介质圆筒管211，并且在后述的测量条件下进行测量的情况下，该图的电极配置被设定为使得在高压电极212的上游侧产生沿面放电，在下游侧不产生沿面放电。即，上游侧接地电极213的长度比比较例中的氩气-BID的所述条件下的沿面放电的开始距离短，下游侧接地电极214的长度比所述沿面放电的开始距离长。

[0095] 将上述的各氩气-BID作为GC的检测器而使用，并将氩气(纯度99.9999%以上)导

入至电介质圆筒管211，驱动激发用高压交流电源215并施加频率约为40kHz、电压振幅约为5kVp-p、电流波形正弦波的交流高电压，实际测量标准试料(十二烷)溶液的区域灵敏度。此外，它是分别从噪声的测量值计算检测界限。在如下的表1中示出实测结果以及基于该实测结果的计算结果。

[0096] 【表1】

[0097]

	区域灵敏度 (C/g)	噪声 (fA)	检测界限 (pg/sec)
试验例	0.78	90	0.23
比较例	1.0	135	0.27

[0098] 虽然根据表1可知，与比较例相比试验例的区域灵敏度降低，但是能够认为这是因为与比较例相比，沿面放电的开始距离变短的结果，不仅能够抑制沿面放电从高压电极212朝向下游侧推进，而且能够抑制沿面放电朝向上游侧推进，其结果是，高压电极212的上游侧中的放电区域缩小而放电光的光量降低。但是，因为在试验例中，区域灵敏度与噪声都降低，所以其结果是可以说与比较例相比，检测界限得到了改善，SN比与比较例相比也得到了改善。该SN比的改善能够认为是：通过所述那样地使高压电极212的上游侧中的放电区域缩小，在比较例中，在该上游侧产生的单侧阻挡放电，在试验例中变为双侧阻挡放电。

[0099] 如上述那样地，在试验例中，即便在接地电极213的长度相对较小的上游侧的区域也能够改善SN比。由此能够认为，在试验例的氩气-BID中，若将设置了电介质圆筒管211的内壁的半导体膜217(DLC膜)的区域扩大到所述高压电极212的下游侧的区域，则即使使下游侧接地电极214的长度与上游侧接地电极213的长度为相同程度，也能够抑制沿面放电从高压电极212朝向下游侧推进。

[0100] 另外，如上所述，沿面放电的开始距离依赖于半导体膜的种类、厚度以及面积、和低频交流电压的频率、电压振幅、电源波形、气体特性、电介质材质等的参数。因此，本发明的氩气-BID中的接地电极的长度并不限于图2所示的长度，能够根据该氩气-BID的构成以及使用条件适当决定。例如，在固定了上述的各种参数的状态下，对下游侧接地电极或者上游侧接地电极的长度进行种种变更，并通过求出等离子体生成区域的大小或高压电极(图1的112)与连接部件(图1的121)之间流动的电流、或者高压电极与管路前端部件(图1的116)之间流动的电流、或者试料测量时的SN比等急剧地变化的点，能够推测该点中的接地电极的长度与沿面放电的开始距离相对应。因此，通过使下游侧接地电极或者上游侧接地电极的长度比所述点中的长度大，能够抑制沿面放电，并实现高SN比。进而，一边预先对上述各种参数进行种种改变，一边如上所述地预先调整接地电极的长度，使沿面放电不会产生，由此能够推测在规定的条件下实现高SN比的接地电极的长度。

[0101] 实施例2

[0102] 一边参照图3一边对本发明的氩气-BID中的第2实施例(实施例2)进行说明。图3是本实施例的氩气-BID的概略构成图。

[0103] 本实施例的氩气-BID具备由石英等的电介质构成的外部电介质管311。能够使用例如外径7mm、内径5mm的石英管作为该外部电介质管311。在外部电介质管311的内壁面，在其整个区域形成有半导体膜317(详细内容如后所述)。此外，在外部电介质管311的外周面围绕设置有金属(例如SUS、铜等)构成的环状电极312。

[0104] 在外部电介质管311的上部安装有管路前端部件316，所述管路前端部件316具有

上表面被封闭下表面被打开的圆筒形状。在管路前端部件316的圆周面连接有气体供给管316a。另外，这些管路前端部件316以及气体供给管316a例如由SUS等的金属构成。

[0105] 在外部电介质管311的内部配置有由石英等的电介质构成的内部电介质管331，在该内部电介质管331的内部插通有SUS等的金属构成的金属管332。进而，在该金属管332的内部插通有由氧化铝等构成的绝缘管333，进而，在其内部插通有SUS等的金属构成的金属线322。这些部件以内部电介质管331、金属管332、绝缘管333、金属线322的顺序变长，金属管332的上下端从内部电介质管331的上下端突出，绝缘管333的上下端从金属管332的上下端突出。进而，金属线322的上下端从绝缘管333的上下端突出。以下，将由该内部电介质管331、金属管332、绝缘管333、金属线322构成的结构物称为电极结构体334。

[0106] 在管路前端部件316的上部设置有贯通孔，在该贯通孔中通过焊接或者焊合固定有金属管332的上端部。此外，所述绝缘管333与金属线322从管路前端部件316上部的所述贯通孔被拉出至外部，通过气密性粘结剂316b被封止、固定于管路前端部件316的上表面。

[0107] 管路前端部件316通过电气布线(或者气体供给管316a)电气地接地，由此上述的金属管332也经由该管路前端部件316接地。另一方面，在环状电极312中连接有激发用高压交流电源315。即，在本实施例的氩气-BID中，环状电极312对应于本发明中的高压电极，被金属管332的内部电介质管331包覆的区域(以下称为“电介质包覆区域”)对应于本发明中的接地电极，这些环状电极(高压电极)312以及金属管332的电介质包覆区域(接地电极)作为等离子体生成用电极起作用。环状电极312的内周面与金属管332的外周面的一部分，夹着外部电介质管311与内部电介质管331的壁面进行对置。因此，电介质即这些壁面本身作为包覆等离子体生成用电极(即环状电极312与金属管332)的表面的电介质包覆层起作用，能够进行电介质阻挡放电。

[0108] 另外，在本实施例中，在图3中，内部电介质管331的下端的上侧的区域对应于放电部310，内部电介质管331的下端的下侧的区域对应于电荷收集部320。

[0109] 外部电介质管311的下端被插入至圆筒状的连接部件321，在连接部件321的圆周面设置有SUS等的金属构成的旁通排气管321a。

[0110] 在连接部件321的下部，以圆筒状的绝缘部件325a、带凸缘金属管323、圆筒状的绝缘部件325b以及管路末端部件324的顺序进行配置。带凸缘金属管323具有：圆筒部323a；凸缘部323b，设置于该圆筒部323a的下端，并在该圆筒部323a的径向外侧延伸。圆筒部323a具有比外部电介质管311的内径小的外径，从下侧插入至外部电介质管311的内部。另一方面，凸缘部323b具有与所述连接部件321、绝缘部件325a、325b以及管路末端部件324的外径几乎相同的外径，经由绝缘部件325a、325b被连接部件321的下端以及管路末端部件324的上端夹持。另外，所述连接部件321、管路末端部件324以及带凸缘金属管323均是由SUS等的金属构成，连接部件321、绝缘部件325a、带凸缘金属管323、绝缘部件325b以及管路末端部件324分别通过陶瓷类的抗热粘结剂与邻接的部件粘结。

[0111] 管路末端部件324是上表面被打开的有底圆筒形状的部件，在其圆周面连接有SUS等的金属构成的试料排气管324a。管路末端部件324的下表面设置有贯通孔，在该贯通孔中插入有连接于GC色谱柱的出口端等的试料导入管326。试料导入管326被拉入至带凸缘金属管323的圆筒部323a内，该试料导入管326的上端(即，试料气体出口)被配置于该圆筒部323a的上端与下端之间的高度位置。

[0112] 如上所述,在电极结构体334所含的金属线322的下端设置有未被绝缘管333包覆的部分(露出部)。该露出部从上方被插入至带凸缘金属管323的圆筒部323a的内侧,并被配置于该圆筒部323a的上端附近。由此,在试料气体出口的正上方配置有所述金属线322的露出部。进而,该金属线322从管路连接部件316被拉出至外部,并连接于偏压直流电源327,带凸缘金属管323被连接于电流放大器328。即,在本实施例的氩气-BID中,所述金属线322下端的露出部作为偏压电极起作用,带凸缘金属管323的圆筒部323a作为离子收集电极起作用。即圆筒部323a的内壁与金属线322的露出部之间的空间成为实质的离子收集区域。

[0113] 此外,如上所述,电极结构体334所含的金属管332经由管路前端部件316接地,进而在该金属管332的下端设置有未被内部电介质管331包覆的部分(露出部)。该露出部位于带凸缘金属管323的正上方,作为用于防止等离子体中的带电粒子到达离子收集电极(即圆筒部323a)的反电极起作用。

[0114] 对该氩气-BID的检测工作进行说明。首先,如图3中的向右箭头所示,兼作稀释气体的等离子体生成气体(氩气或者或者添加了微量的氩气的氦气)通过气体供给管316a,被供给至管路前端部件316内。

[0115] 上述兼作稀释气体的等离子体生成气体,在外部电介质管311的内壁与内部电介质管331的外壁之间向下流动,其一部分在带凸缘金属管323的圆筒部323a的上端分流。分流后的等离子体生成气体,在外部电介质管311的内壁与圆筒部323a的外壁之间向下流动后,在外部电介质管311的下端折返至外侧上方。而且,在外部电介质管311的外壁与连接部件321的内壁之间向上流动后,经过旁通排气管321a被排出至外部。另一方面,剩下的等离子体生成气体,流入至由圆筒部323a的内壁所包围的空间,与作为稀释气体的试料气体混合。

[0116] 在等离子体生成气体如上述那样地在外部电介质管311的内壁与内部电介质管331的外壁之间流动的状态下,驱动激发用高压交流电源315,激发用高压交流电源315将低频的高压交流电压施加至等离子体生成用的电极即环状电极(高压电极)312与金属管332的电介质包覆区域(接地电极)之间。由此,在环状电极312与金属管332的电介质包覆区域引起放电。因为该放电是通过电介质包覆层(外部电介质管311以及内部电介质管331)而进行的,所以是电介质阻挡放电。通过该电介质阻挡放电,在外部电介质管311的内壁与内部电介质管331的外壁之间流动的等离子体生成气体被电离从而产生等离子体(大气压非平衡等离子体)。

[0117] 由大气压非平衡等离子体放出的激发光通过外部电介质管311的内壁与内部电介质管331的外壁之间,并到达试料气体存在的部位,使该试料气体中的试料成分分子(或者原子)离子化。这样生成的试料离子通过位于试料气体出口的正上方的偏压电极(即,金属线322的露出部)的电场,被收集至离子收集电极(即,带凸缘金属管323的圆筒部323a),作为电流输出被检测。由此,与生成的试料离子的量、即试料成分的量相对应的离子电流被输入至电流放大器328,电流放大器328对其进行放大并作为检测信号输出。由此,在该氩气-BID中,能够输出与被导入的试料气体所含的试料成分的量(浓度)相对应的检测信号。

[0118] 另外,虽然在图3中,使金属线322作为偏压电极起作用,使带凸缘金属管323作为离子收集电极起作用,但是也可以是相反的。即,也可以是将金属线322连接于电流放大器328,将带凸缘金属管323连接于偏压直流电源327。此外,也可以是,作为带凸缘金属管323

的替代,而设置与被设置于图1的电荷收集部的圆筒状的金属电极122或者123的相同的部件,使其作为离子收集电极或者偏压电极起作用。

[0119] 本实施例的氩气-BID的基本的构成要素以及检测工作与专利文献3所述的BID相同。专利文献3所述的BID的构成如图7所示。另外,在该图中,对与图3共同的构成要素赋予后两位共同的附图标记。

[0120] 本实施例的氩气-BID的构成上的特征在于以下三点:以半导体膜317包覆外部电介质管311的内壁面;在环状电极(高压电极)312的下端位置的下游侧,使金属管332(接地电极)的电介质包覆区域的长度,比环状电极312与电荷收集部320之间的沿面放电开始距离长;以及在环状电极(高压电极)312的上端位置的上游侧,使金属管332(接地电极)的电介质包覆区域的长度,比环状电极312与管路前端部件316之间的沿面放电开始距离长。

[0121] 通过如上述那样地在外部电介质管311的内壁面设置半导体膜317,与未设置半导体膜317的情况相比较,能够使环状电极312与管路前端部件316之间以及环状电极312与电荷收集部(例如金属管332下端未被内部电介质管331包覆的区域、或者带凸缘金属管323的上端部等)之间的沿面放电开始距离变短。其结果是,为了抑制沿面放电所需的所述金属管332的电介质包覆区域的长度也(与未设置半导体膜317的情况相比较)变小。因此,根据本实施例的氩气-BID,能够将检测器尺寸的增大控制在最小限度,并且抑制沿面放电从而改善SN比。

[0122] 另外,虽然半导体膜317可以是任意的种类的物质,但优选是使用具有反应性较低并难以溅射的特性,并且容易向外部电介质管311的内壁形成膜的物质。作为这样的半导体膜,能够优选使用例如能够利用等离子体CVD法进行制作的类金刚石碳(DLC)膜或利用溶胶-凝胶法能够制作的氧化钛(TiO_2)膜等。

[0123] 另外,虽然在上述的例子中,在外部电介质管311的整个区域形成了半导体膜317,但是只要在外部电介质管311中的至少包覆环状电极312的区域(以下称为“环状电极包覆区域”的内周面、该环状电极包覆区域的下游并且电荷收集部320的上游的区域(以下称为“下游侧区域”)的内周面、或者所述环状电极包覆区域的上游并且管路前端部件316的下游的区域(以下称为“上游侧区域”)的内周面中的任意一个以上的区域形成半导体膜317即可。在将所述半导体膜317设置在所述环状电极包覆区域以及/或者所述下游侧区域的情况下,能够使环状电极312与电荷收集部320之间的沿面放电开始距离变短,在将所述半导体膜317设置在所述环状电极包覆区域以及/或者所述上游侧区域的情况下,能够使环状电极312与管路前端部件316之间的沿面放电开始距离变短。

[0124] 此外,虽然在上述的例子中,在环状电极312的上端的上游侧与环状电极312的下端的下游侧中,都使金属管332的电介质包覆区域的长度比沿面放电开始距离长,但是也可以是仅使其中的一个、特别是环状电极的下端的下游侧中的金属管332的电介质包覆区域的长度比(环状电极312与电荷收集部320之间的)沿面放电开始距离长。此处,在仅使环状电极312的下端的下游侧的金属管332的电介质包覆区域的长度比所述沿面放电开始距离长的情况下,在所述环状电极包覆区域或者所述下游侧区域中的至少一方的内周面形成半导体膜317。此外,在仅使环状电极312的上端的上游侧的金属管332的电介质包覆区域长度比沿面放电开始距离长的情况下,在所述环状电极包覆区域或者所述上游侧区域中的至少一方的内周面形成半导体膜317。

[0125] 另外,能够根据外部电介质管311的所述环状电极包覆区域以及下游侧区域中的所述半导体膜317的种类、厚度以及面积、和低频交流电压的频率、电压振幅、电源波形、电介质材料以及气体特性等的参数,来调整环状电极312的下端位置的下游侧的所述金属管332的电介质包覆区域的长度,将其调整为使环状电极312与电荷收集部320之间不产生沿面放电的长度。此外,能够根据所述环状电极包覆区域以及所述上游侧区域中的所述半导体膜317的种类、厚度以及面积和上述各参数,来调整环状电极312的上端位置的上游侧的所述电介质包覆区域的长度,将其调整为使环状电极312与管路前端部件316之间不产生沿面放电的长度。

[0126] 附图标记说明

[0127]	110、210、310	放电部
[0128]	111、211	电介质圆筒管
[0129]	112、212	高压电极
[0130]	113、213	上游侧接地电极
[0131]	114、214	下游侧接地电极
[0132]	115、215、315	激发用高压交流电源
[0133]	116、216、316	管路前端部件
[0134]	117、217、317	半导体膜
[0135]	120、320	电荷收集部
[0136]	121、221、321	连接部件
[0137]	122	偏压电极
[0138]	123	收集电极
[0139]	126、326	试料导入管
[0140]	127、327	偏压直流电源
[0141]	128、328	电流放大器
[0142]	311	外部电介质管
[0143]	312	环状电极
[0144]	334	电极结构体
[0145]	331	内部电介质管
[0146]	332	金属管
[0147]	333	绝缘管
[0148]	322	金属线
[0149]	323	带凸缘金属管

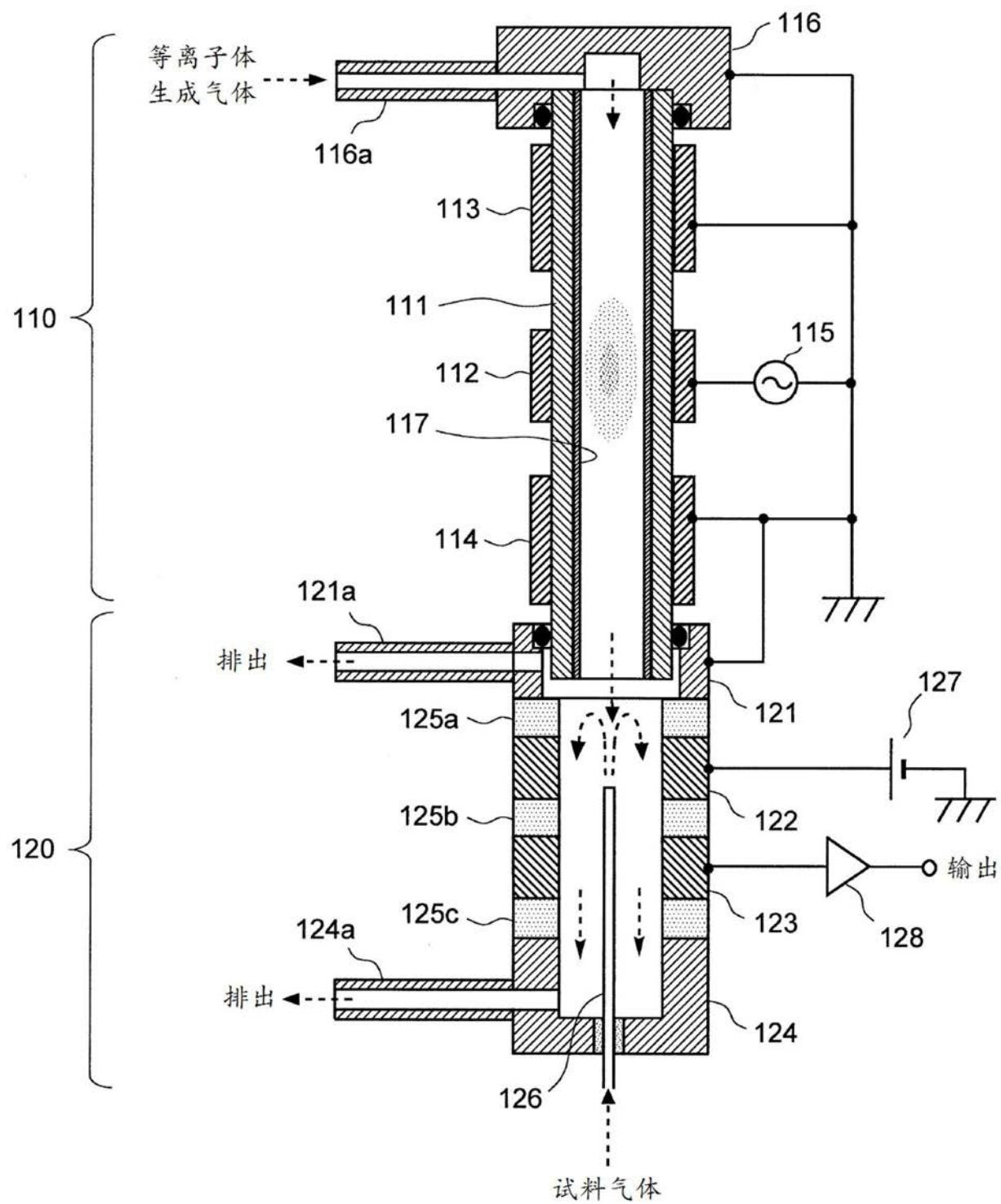


图1

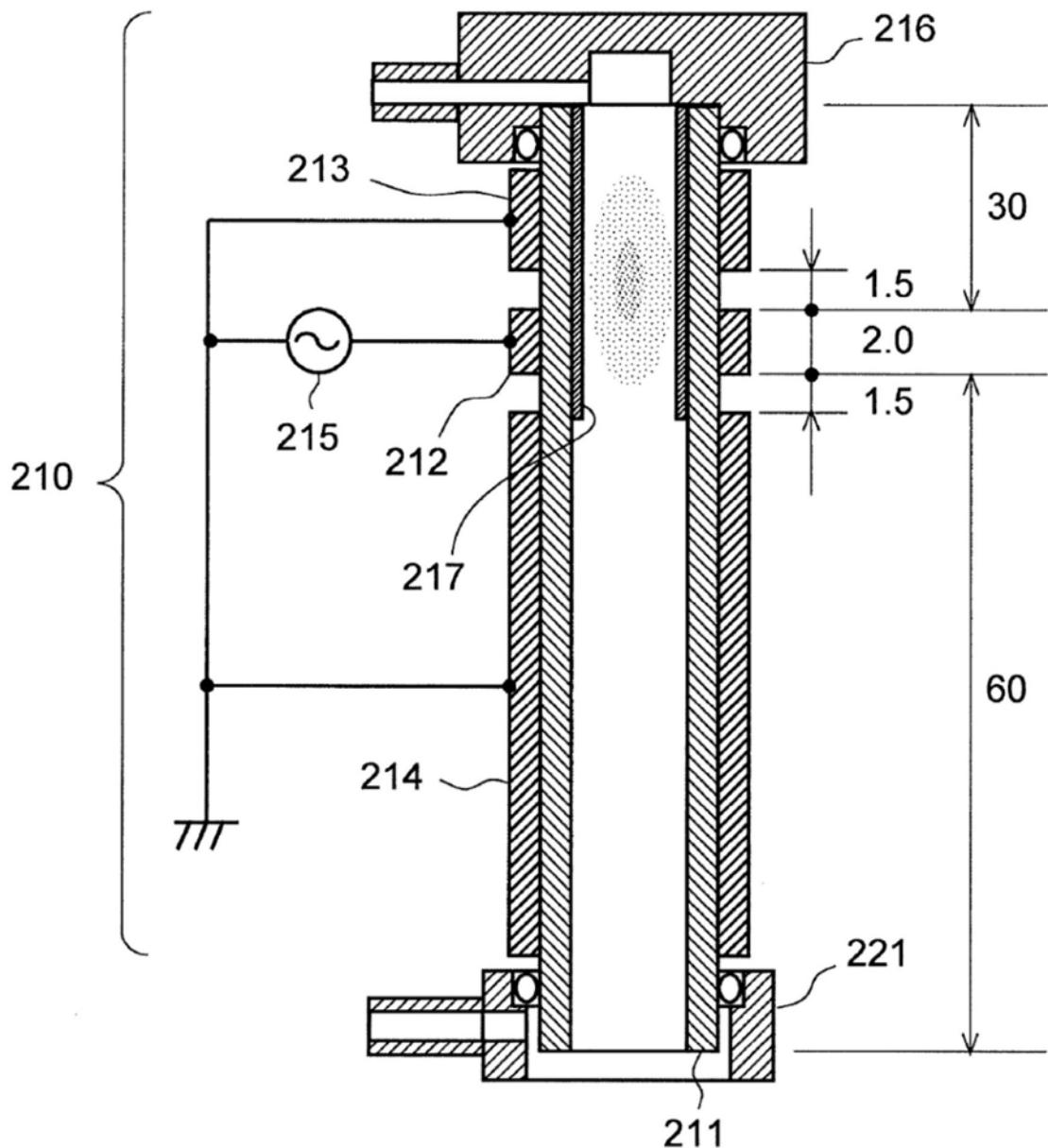


图2

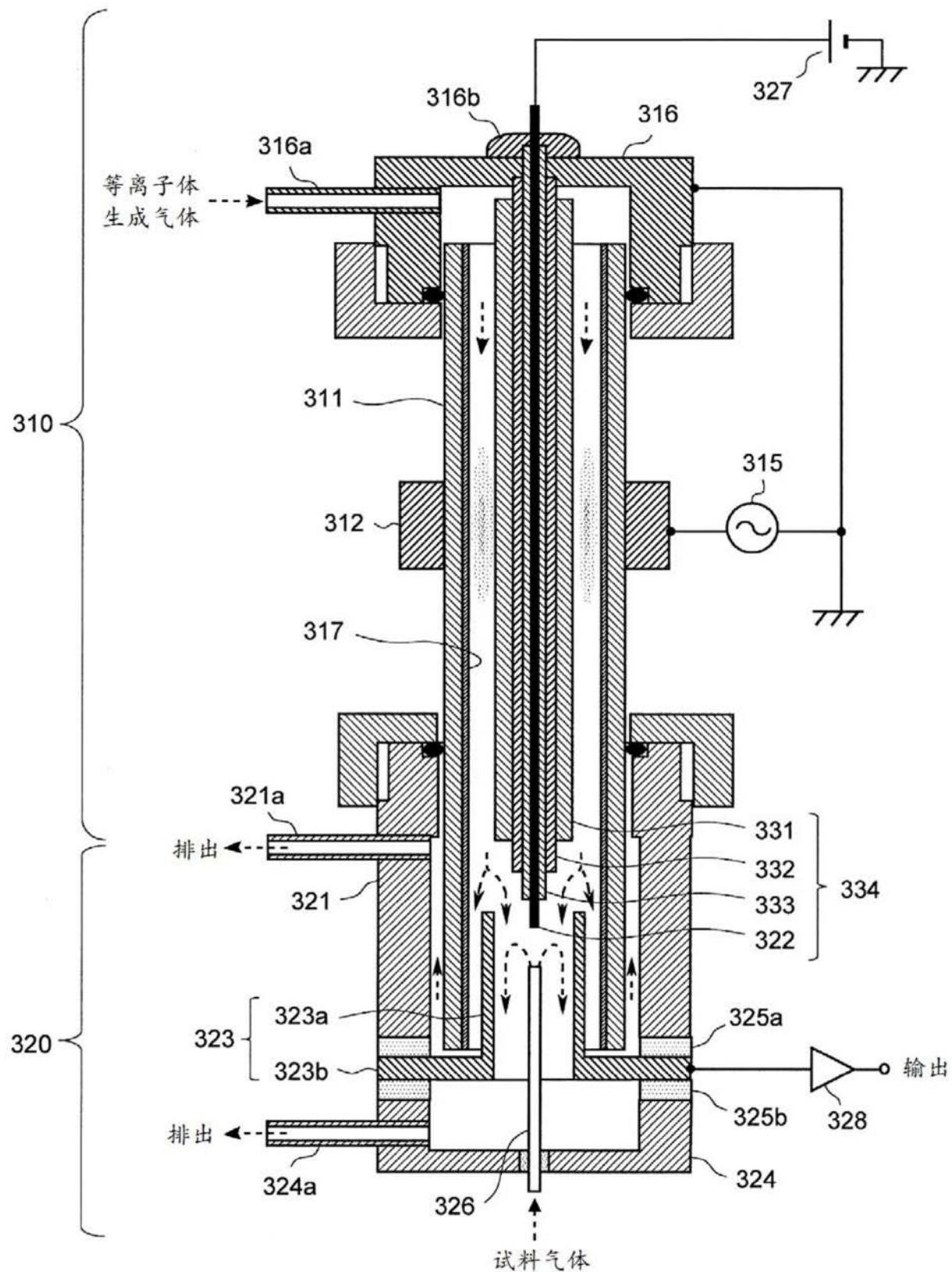


图3

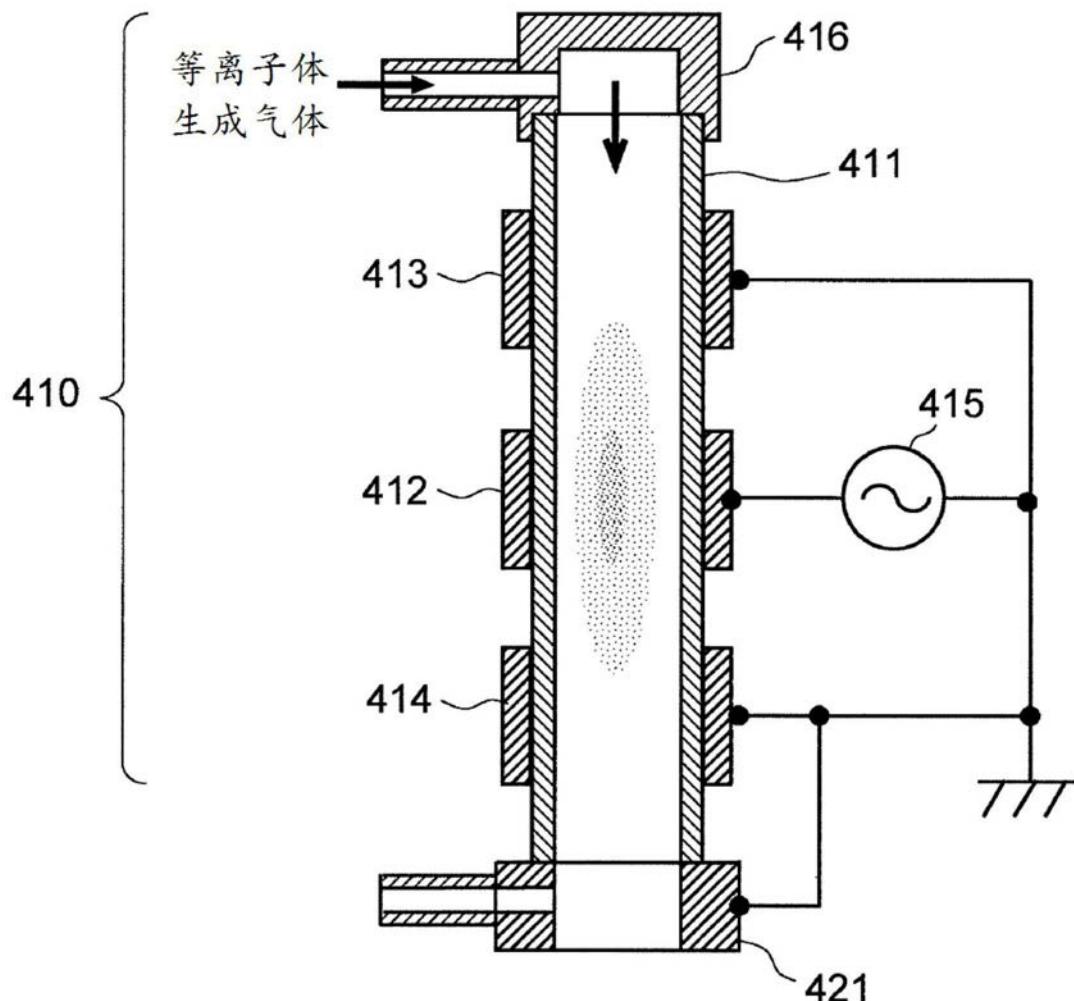


图4

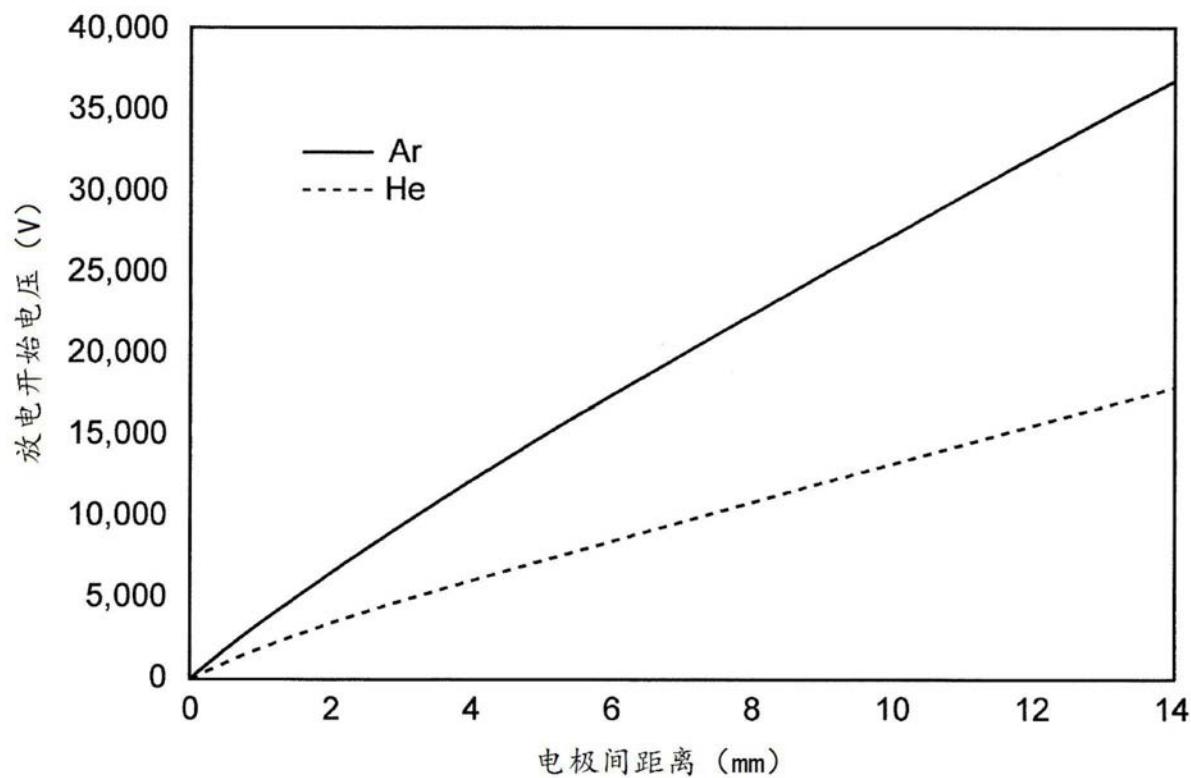


图5

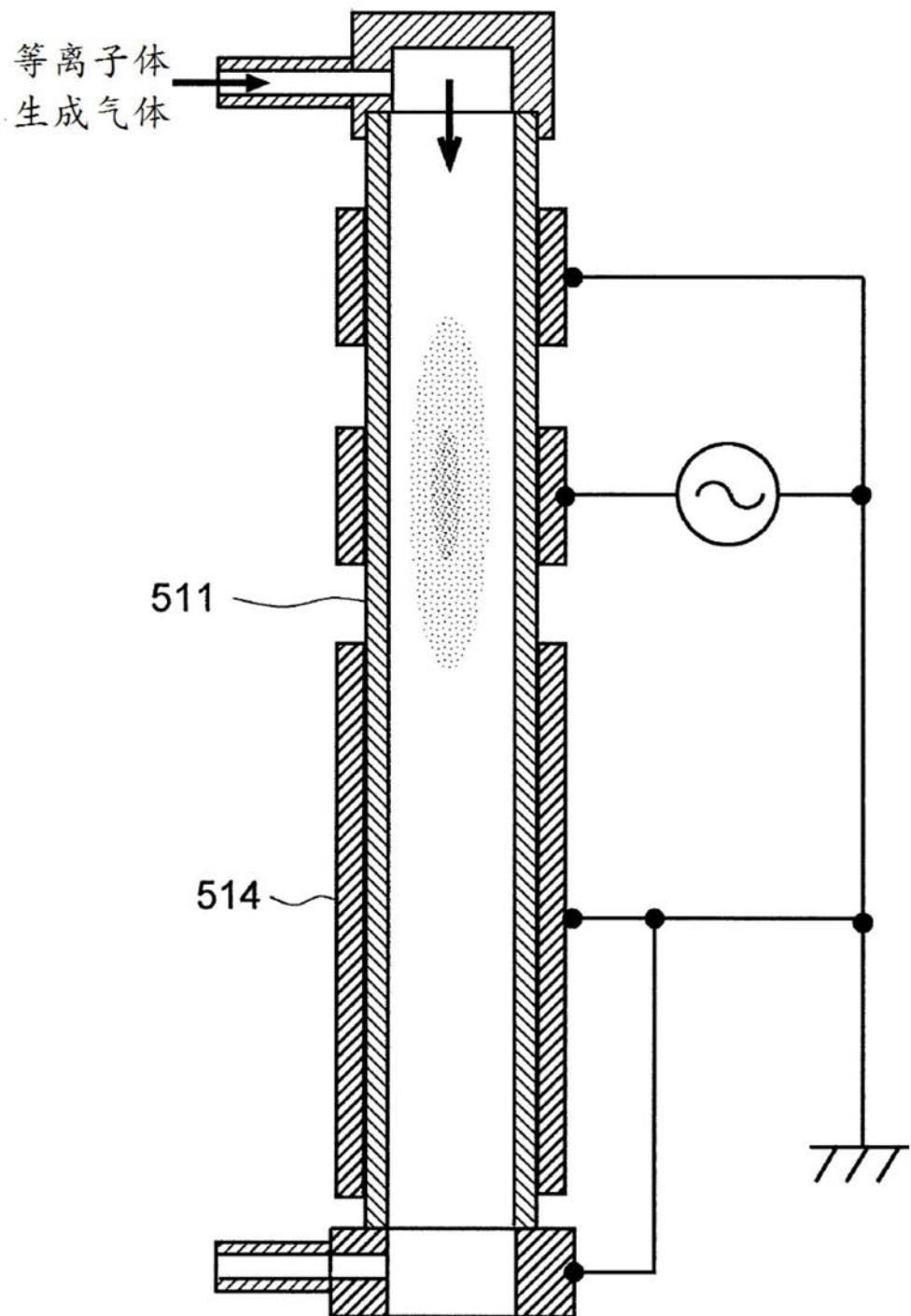


图6

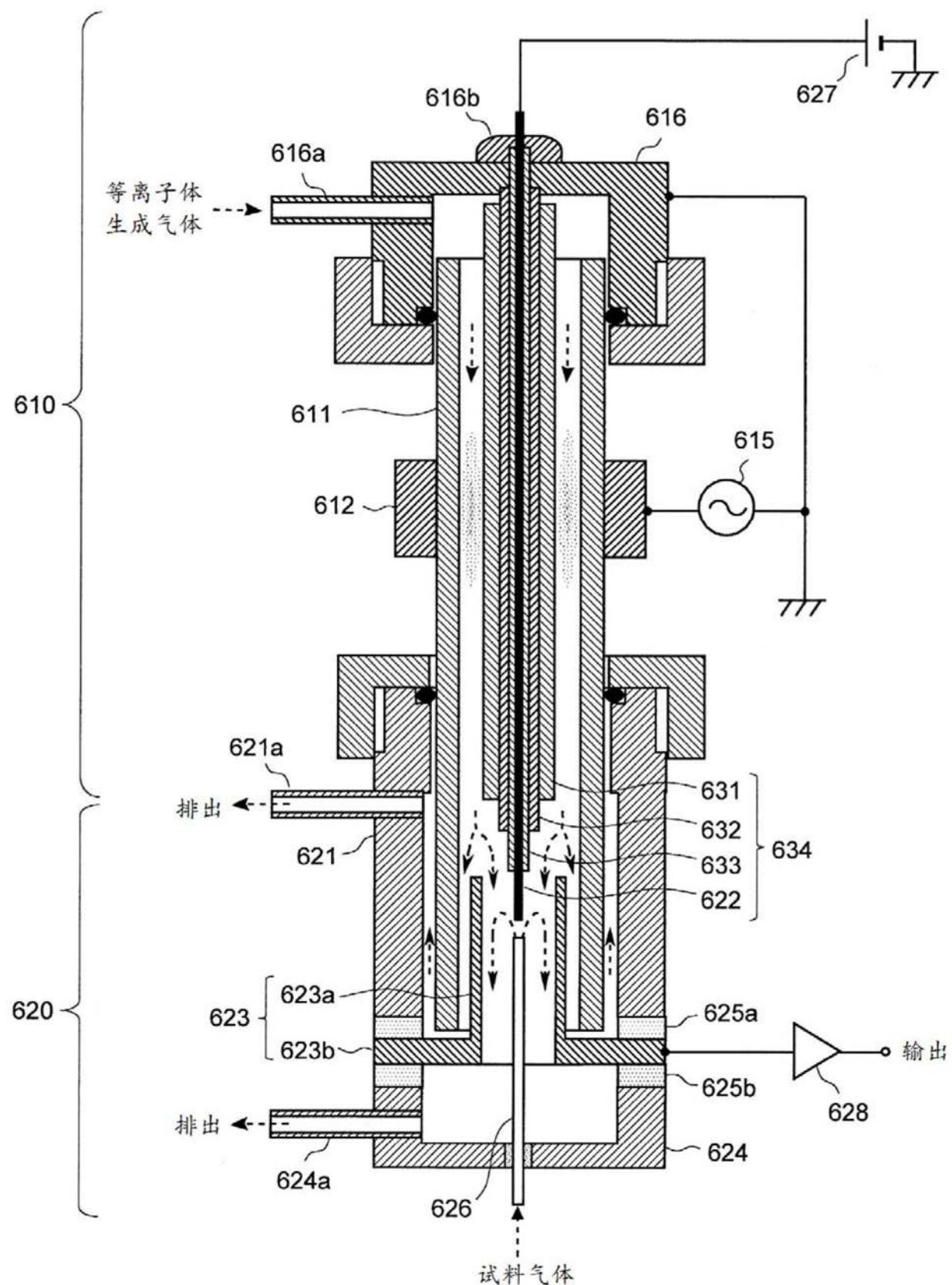


图7