



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101903769 A

(43) 申请公布日 2010.12.01

(21) 申请号 200980101420.6

代理人 张涛

(22) 申请日 2009.08.28

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G01N 27/62 (2006.01)

2008-253915 2008.09.30 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.06.18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/004215 2009.08.28

(87) PCT申请的公布数据

W02010/038354 JA 2010.04.08

(71) 申请人 佳能安内华股份有限公司

地址 日本神奈川

(72) 发明人 盐川善郎 平野芳树 中村惠

种田康之 彭强 丸山春美

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

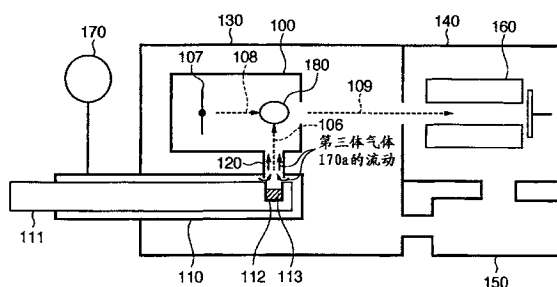
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 4 页

(54) 发明名称

质谱分析装置和质谱分析方法

(57) 摘要

一种质谱分析装置包括由引入的待检测的气体产生待检测的无碎片的离子的电离室 (100) 和设有质谱分析计 (160) 的质谱分析室 (140), 该质谱分析计按照质量来分离从电离室传输来的待检测的离子并且检测离子, 质谱分析装置还包括探头 (111) 和气体引入装置 (170), 所述探头保持液体样品或固体样品并且在通过加热装置加热液体样品或固体样品时从其产生待检测的气体, 所述气体引入装置从探头引入预定气体到电离室, 以将在探头处产生的待检测的气体传输到电离室。



1. 一种质谱分析装置,其特征在于,所述质谱分析装置包括:
电离室,所述电离室由引入的待检测的气体产生待检测的无碎片的离子;
质谱分析室,所述质谱分析室包括质谱分析计,所述质谱分析计按照质量来分离从所述电离室传输来的待检测的离子并且检测所述离子;
探头,所述探头保持液体样品或固体样品,并且使所述液体样品或固体样品在通过加热装置加热时产生所述待检测的气体;以及
气体引入装置,所述气体引入装置用于从所述探头引入预定气体到所述电离室,以将在所述探头处产生的所述待检测的气体传输到所述电离室。
2. 根据权利要求1所述的质谱分析装置,其特征在于,所述探头布置在通过所述电离室中的目标检测离子产生区的水平面下方。
3. 根据权利要求1所述的质谱分析装置,其特征在于,所述预定气体是第三体气体,所述第三体气体具有通过将金属离子附着到待检测的气体分子而产生待检测的离子的功能,所述待检测的气体分子在通过所述加热装置加热时产生。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的质谱分析装置,其特征在于,所述探头包括保持所述液体样品或固体样品的保持器,并且布置有多个保持器。
5. 根据权利要求3所述的质谱分析装置,其特征在于,所述质谱分析装置还包括样品蒸发室,所述样品蒸发室经由连接管道连接到所述电离室,
其中,所述探头布置在所述样品蒸发室中,并且所述引入装置连接到所述样品蒸发室。
6. 根据权利要求5所述的质谱分析装置,其特征在于,在所述探头或者所述样品蒸发室中所述连接管道周围布置有突起,以限定所述连接管道和所述探头之间的间隔。
7. 根据权利要求6所述的质谱分析装置,其特征在于,在所述突起附近流动的所述第三体气体形成粘滞流。
8. 一种使用质谱分析装置的质谱分析方法,所述质谱分析装置包括:
电离室,所述电离室由引入的待检测的气体产生待检测的无碎片的离子;
质谱分析室,所述质谱分析室具有质谱分析计,所述质谱分析计按照质量来分离从所述电离室传输来的待检测的离子并且检测所述离子;和
探头,所述探头保持液体样品或固体样品,并且使所述液体样品或固体样品在通过加热装置加热时产生所述待检测的气体,
其特征在于,所述方法包括:
从所述探头引入预定气体到所述电离室,以将在加热时在所述探头处产生的所述待检测的气体传输到所述电离室。
9. 根据权利要求8所述的质谱分析方法,其特征在于,引入第三体气体作为所述预定气体,所述第三体气体具有通过将金属离子附着到待检测的气体分子而产生待检测的离子的功能,所述待检测的气体分子在通过所述加热装置加热时产生。

质谱分析装置和质谱分析方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过蒸发固体或液体样品而执行质谱分析的质谱分析装置和质谱分析方法。

背景技术

[0002] 根据质谱学,样品成分的分子被电离。然后,离子按质量(质量数)电磁分离,并且测量离子强度。用于电离的前一部分称为电离单元(电离器),而用于质量分离的后一部分称为质谱分析单元(质谱分析计)。质谱分析因为其较高的灵敏度和精度而是典型的仪器分析方法,并且应用到广泛的领域范围,包括材料开发、产品检验、环境研究和生物技术。大部分的质谱分析装置与诸如气相色谱仪(GC)的成分分离器结合使用。然而,在该情况下,出现以下问题。样品需要被精制以用于成分分离。到成分分离结束需要长达几十分钟的时间。在成分分离期间,样品成分的品质会改变或者样品成分会丢失。成分分离需要深厚的知识和相当多的经验。

[0003] 为了进行快速、简单且高精度的测量,还采用“直接测量方法”,在该方法中质谱分析装置在没有与成分分离器结合的情况下单独地执行测量。

[0004] 在“直接测量方法”中使用的电离器的原理和结构显著地不同。离子附着质谱分析装置是有利的,这是因为它可以在没有离解的情况下分析待检测的气体的质量。在非专利参考文献 1 至 3 以及专利参考文献 1 中公布了传统的离子附着质谱分析装置。

[0005] 图 5 示出用于蒸发固体或液体样品且测量样品的质量数的传统的离子附着质谱分析装置。

[0006] 在图 5 中,电离室 100 和样品蒸发室 110 布置在第一容器 130 中。质谱分析计 160 布置在第二容器 140 中。真空泵 150 抽空第一容器 130 和第二容器 140。因此,电离室 100、样品蒸发室 110 和质谱分析计 140 全部维持在低于大气压力的压力气氛(真空)中。

[0007] 由含有锂等的碱金属氧化物的水合硅酸铝制成的发射器 107 被加热,以产生和发射带正电荷的金属离子 108,例如 Li^+ 。样品蒸发室 110 与电离室 100 分开布置,这些室通过连接管道 120 连接。

[0008] 探头 111 从外部(从图 5 中的左侧)插入到样品蒸发室 110 中,以加热设置在探头 111 的远端处的样品杯 112。由于样品杯 112 填充有样品 113,所以样品 113 被蒸发并且在样品蒸发室 110 中释放样品 113 的中性气相分子 106 作为待检测的气体。中性气相分子 106 通过自扩散朝向电离室 100 运动并且进入电离室 100。

[0009] 在电离室 100 中,中性气相分子 106 被电离,产生离子。

[0010] 最后,产生的离子在受到来自电场的力时就从电离室 100 传输到质谱分析计 140。质谱分析计 160 使离子按相应的质量分离并检测这些离子。

[0011] 金属离子 108 附着到中性气相分子 106 的具有电荷偏压的部分。附着有金属离子 108 的分子(附着离子的分子 109)形成全部带正电荷的离子。因为附着能量(用于附着的能量,该能量在附着之后变成过剩能量)非常小,所以中性气相分子 106 没有分解。因此,

附着离子的分子 109 用作分子离子,而不会从原始的分子形式发生改变。

[0012] 保持原始的分子形式的分子离子(如附着离子的分子 109)将称为无碎片的离子。当附着离子的分子 109 产生待检测的离子时,这些离子将称为待检测的无碎片的离子。

[0013] 然而,如果附着离子的分子 109 在金属离子 108 附着到中性气相分子 106 之后不进行处理(一直保持过剩能量),则过剩能量破坏金属离子 108 和中性气相分子 106 之间的键。金属离子 108 离开中性气相分子 106 并且返回到原始的中性气相分子 106。为了防止这样,通过将诸如 N_2 气(氮气)的气体从气瓶 170 引入到电离室 100 中达到约 50Pa 至 100Pa 的压力(5sccm 至 10sccm 的流量)而使附着离子的分子 109 频繁地碰撞气体分子。然后,由附着离子的分子 109 所保持的过剩能量转移到气体分子,以稳定附着离子的分子 109。

[0014] 该气体在离子附着过程中具有重要作用,用于使由发射器 107 所发射的金属离子 108 彼此碰撞,从而使得金属离子 108 减速并且容易附着到中性气相分子 106。该气体称为第三体气体。

[0015] 如图 5 中所示,第三体气体气瓶 170 经由管道连接到电离室 100,以便使其可以将第三体气体引入到电离室 100 中。

[0016] 在上述的离子附着质谱分析装置中,发射器布置在中心轴线上并且沿着中心轴线(图 5 中的横向方向)发射金属离子 108。该结构除了电离室 100 以外还需要样品蒸发室 110。布置在样品蒸发室 110 中的样品杯 112 的开口与中心轴线垂直(图 5 中的向上方向)。中性气相分子 106 沿着与中心轴线垂直的方向(图 5 中的向上方向)释放。

[0017] 该布置的一个原因如下。作为用于电离的初次离子的金属离子 108 是低速的离子并且受到电离室 100 内的电场的有效影响,与产生的附着离子的分子 109 类似。金属离子 108 需要沿着中心轴线发射,由此发射器定位在结构的中心轴线上。

[0018] 现有技术参考文献

[0019] 专利参考文献

[0020] 专利参考文献 1:日本专利特开 No. 6-11485

[0021] 非专利参考文献

[0022] 非专利参考文献 1:Hodge(*Analytical Chemistry* vol. 48, No. 6, p. 825(1976))

[0023] 非专利参考文献 2:Bombick(*Analytical Chemistry* vol. 56, No. 3, p. 396(1984))

[0024] 非专利参考文献 3:Fujii(*Analytical Chemistry* vol. 61 No. 9, p. 1026, *Chemical Physics Letters* vol. 191, No. 1. 2, p. 162(1992))

发明内容

[0025] 根据离子附着方法,在真空中重要的是具有在约 50Pa 至 100Pa 下的 N_2 。由于中性气相分子 106 在没有碰撞 N_2 的情况下可以直线行进的距离(平均自由程)是大约 0.1mm,所以若干 eV 的向上动能很快消失。

[0026] 在离子附着方法中,蒸发的成分的重量(分子量)经常重于大气,并且对于重于 N_2 气氛的成分不产生浮力。期望中性气相分子 106 不向上运动而是下沉。然而,中性气相分子 106 趋向于扩散(通过热效应随机地运动),所以某些中性气相分子 106 肯定向上运动。也就是说,中性气相分子 106 需要向上运动,而它们的上升力估计较弱。

[0027] 本发明的目的是在通过蒸发固体或液体样品而执行质谱分析的质谱分析装置中

实现优异的性能（灵敏度、再现性、响应性和记忆）。

[0028] 解决问题的手段

[0029] 为了实现上述目的，根据本发明，提供一种质谱分析装置，所述质谱分析装置包括：电离室，所述电离室由引入的待检测的气体产生待检测的无碎片的离子；质谱分析室，所述质谱分析室包括质谱分析计，所述质谱分析计按照质量来分离从所述电离室传输来的待检测的离子并且检测所述离子；探头，所述探头保持液体样品或固体样品，并且使所述液体样品或固体样品在通过加热装置加热时产生所述待检测的气体；以及气体引入装置，所述气体引入装置用于从探头引入预定气体到电离室，以将在探头处产生的待检测的气体传输到电离室。

[0030] 此外，根据本发明，提供一种使用质谱分析装置的质谱分析方法，所述质谱分析装置包括：电离室，所述电离室由引入的待检测的气体产生待检测的无碎片的离子；质谱分析室，所述质谱分析室具有质谱分析计，所述质谱分析计按照质量来分离从所述电离室传输来的待检测的离子并且检测所述离子；和探头，所述探头保持液体样品或固体样品，并且使所述液体样品或固体样品在通过加热装置加热时产生所述待检测的气体，所述方法包括：从探头引入预定气体到电离室，以将在加热时在所述探头处产生的所述待检测的气体传输到所述电离室。

[0031] 本发明的效果

[0032] 本发明可以实现极好的性能（灵敏度、再现性、响应性和记忆）。

附图说明

[0033] 包含在本说明书中且构成本说明书的一部分的附图示出了本发明的实施例，并且附图与说明一起用于解释本发明的原理。

[0034] 图 1 是示出根据本发明第一实施例的质谱分析装置的总体布置的剖视图；

[0035] 图 2 是图 1 中所示的连接管道附近的放大图；

[0036] 图 3A 是示出图 1 中所示的连接管道附近的布置的修改的放大图；

[0037] 图 3B 是示出图 1 中所示的连接管道附近的布置的修改的放大图；

[0038] 图 3C 是示出图 1 中所示的连接管道附近的布置的修改的放大图；

[0039] 图 4 是示出根据本发明第二实施例的质谱分析装置的总体布置的剖视图；

[0040] 图 5 是示出传统的离子附着质谱分析装置的总体布置的剖视图，其蒸发固体或液体样品并且测量样品的质量数。

具体实施方式

[0041] 现在将参照附图详细地说明本发明的实施例。然而，以下的实施例仅是本发明的实施装置的示例，而且应当依据多种条件和实施本发明的设备的结构而被适当地改变或修改，并且本发明不限于本文所述的实施例。

[0042] 【第一实施例】

[0043] 图 1 示出根据本发明的第一实施例的质谱分析装置。

[0044] 电离方法是一种离子附着方法，其能够进行无碎片电离以产生待检测气体的中性气相分子的分子离子。

[0045] 如图 1 中所示,电离室 100 和样品蒸发室 110 布置在第一容器 130 中。质谱分析计 160 布置在第二容器 140(用作质谱分析室)中。真空泵 150 抽空第一容器 130 和第二容器 140。因此,电离室 100、样品蒸发室 110 和质谱分析计 160 全部维持在低于大气压力的压力气氛(真空)中。在该情况下,电离室 100 和样品蒸发室 110 布置在第一容器 130 中。代替地,电离室 100 和样品蒸发室 110 可以构成第一容器 130。

[0046] 由含有锂等的碱金属氧化物的水合硅酸铝制成的发射器 107 被加热,以产生和发射带正电荷的金属离子 108,例如 Li^+ 。样品蒸发室 110 与电离室 100 分开布置,这些室通过连接管道 120 连接。发射器 107 用作离子发射器。

[0047] 在电离室 100 中产生无碎片的离子的中央部被定义为目标检测离子产生区 180。在使用如图 1 中所示的发射器 107 的离子附着方法中,目标检测离子产生区是以与电离室 100 的底部平行的平面和穿过连接管道 120 的中心的中心线之间的交叉点为中心的区域。

[0048] 探头 111 从外部插入到样品蒸发室 110 中,以加热样品杯 112,所述样品杯 112 设置在探头 111 的远端处并且用作样品 113 的保持器。样品可以通过间接加热器加热样品杯 112 来加热或者通过直接加热器直接加热。加热装置是间接加热器或直接加热器。样品 113 是液体或固体样品。

[0049] 应当注意到,连接管道 120 不总是必要的。例如,还可以通过壁分隔电离室 100 和样品蒸发室 110,并且在该壁中简单地制成孔。

[0050] 由于样品杯 112 填充有样品 113,所以样品 113 被蒸发并且在样品蒸发室 110 中释放样品 113 的中性气相分子 106(用作待检测的气体)。中性气相分子 106 朝向电离室 100 运动并且进入电离室 100。然后,中性气相分子 106 在电离室 100 中被电离,产生附着离子的分子 109(用作待检测的离子)。探头 111 布置在通过目标检测离子产生区 180 的水平面下方。

[0051] 最后,产生的附着离子的分子 109 在受到来自电场的力时从电离室 100 传输到质谱分析计 160。质谱分析计 160 按照质量来分离离子(质量分离),并且检测它们。

[0052] 以上的说明与图 5 中所示的质谱分析装置的说明相同。然而,该实施例的布置在以下方面与图 5 的布置不同。

[0053] 在图 5 中,用作第三体气体引入装置的第三体气体气瓶 170 连接到电离室 100。然而,在根据该实施例的质谱分析装置中,作为第三体气体引入机构的示例的第三体气体气瓶 170 连接到样品蒸发室 110,以便使诸如氮气的第三体气体 170a(用作载气)可以经由样品蒸发室 110 和连接管道 120 而引入到电离室 100 中。

[0054] 图 2 是示出根据本发明的第一实施例的质谱分析装置(图 1)中的连接管道附近的放大图。

[0055] 在图 2 中,粗箭头指示期望的第三体气体 170a 的流动。

[0056] 连接管道 120 具有大约 6mm 的内径。在连接管道 120 的入口附近,样品杯 112 的上表面和探头 111 的上表面与样品蒸发室的顶板之间的间隙(竖直间隙)是约 1mm 至 2mm。在图 2 中,该间隙是连接管道 120 的朝向图 2 中的样品蒸发室 110 的突出部分的端部与样品杯 112 的上表面和探头 111 的上表面之间的距离 d。

[0057] 第三体气体 170a 的流量被设定成约 5sccm 到约 10sccm,以便第三体气体 170a 在连接管道 120 内和在其入口附近的流动的线速度是 2m/sec 到 5m/sec。虽然压力是大气

压力的大约 $1/1000$, 但是平均自由程是大约 0.1mm , 并且第三体气体 170a 形成粘滞流。

[0058] 粘滞流是当气体的平均自由程远小于周围的容器或壁的代表性的尺寸时的气体流。另一种共存的气体被完全包含在该流中并且几乎一起运动。

[0059] 第三体气体 170a 的流动期望产生用于使中性气相分子 106 向上运动的上升力, 并且减小在样品蒸发室 110 和连接管道 120 中由于扩散和吸收 / 解吸所引起的多种影响。在图 5 中所示的布置中, 中性气相分子 106 通过自扩散等朝向电离室 100 运动。在该实施例中, 除了自扩散以外, 第三体气体 170a 的流动也产生用于使中性气相分子 106 向上运动的上升力。

[0060] 至于样品蒸发室 110 的容积的影响和壁的影响, 样品蒸发室 110 在第三体气体 170a 上的影响消失了, 在性能方面就好像样品蒸发室 110 没有存在一样, 只要没有气体由于第三体气体 170a 的流动中的混乱而逆向 (朝向样品蒸发室 110) 流动即可, 换言之, 在连接管道 120 的入口附近的间隙处形成完全的气体密封。随着在连接管道 120 的入口附近的间隙变得越窄和流速变得越高, 该效果越增强。然而, 间隙尺寸受到设计和尺寸条件限制, 例如探头 111 的插入 (水平运动) 和适当的样品杯 112 的位置。

[0061] 图 3A 至 3C 是在连接管道 120 附近的布置的修改。为了缩减间隙, 连接管道 120 延伸到图 2 中的样品蒸发室 110 中。代替地, 在图 3A 中在探头 111 处形成有突出部 111a, 在图 3B 中在样品蒸发室 110 的顶板上形成有突出部 110a, 以及在图 3C 中探头 111 制得较厚。在图 3A 中, 突出部 (突起) 111a 与连接管道 120 的周边相对应地形成在探头 111 处。在图 3B 中, 突出部 (突起) 110a 在样品蒸发室 110 中形成在连接管道 120 的周边处。突出部 (突起) 111a 和 110a 限定连接管道 120 与探头 111 之间的间隔。

[0062] 将检查从样品杯 112 到电离室 100 的中性气相分子 106 的上升力以及连接管道 120 中的吸收 / 解吸的影响。较高的气体线速度和较小的紊乱 (湍流) 是更加有效的。因而, 例如, 连接管道 120 制得较长且具有较小的内径。这可以增大连接管道 120 内的线速度, 减小湍流, 并且增强上升力。然而, 面积的增加导致较大的吸收 / 解吸影响, 频繁地在连接管道 120 的入口处引起湍流。另外, 由样品杯 112 所限定的预定角变小, 增加了损失。主要确定气体的粘度和线速度的压力和流量由诸如附着效率和真空泵之类的其它元素来决定。因此, 难以任意地改变压力和流量。

[0063] 因此, 确定的是, 灵敏度 (用于相同量的样品的信号强度) 是图 5 的布置的灵敏度的大约 50 倍, 并且再现性 (信号强度的再现性)、响应性 (对信号改变的跟随性) 以及记忆 (先前的测量对下一次测量的影响) 也至少提高了若干倍。第三体气体 170a 在电离室 100 中的作用和效果与图 5 的布置的那些相同, 而没有任何问题。

[0064] 【第二实施例】

[0065] 图 4 示出根据本发明的第二实施例的质谱分析装置。该质谱分析装置与图 1 中的质谱分析装置相同, 除了用作保持器的多个样品杯 112 设置在探头 111 的远端处以外。为了将样品杯 112 从外部装载到抽空的样品蒸发室 110 中, 探头 111 需要经由预排气室和阀 (二者均未示出) 插入, 并且它们的操纵时间是瓶颈。然而, 如果探头 111 如第二实施例这样具有多个样品杯 112 (样品 113), 则下一个样品可以仅通过使探头 111 运动而被快速地测量。样品杯 112 可以布置在探头 111 的任意位置处的原因是: 在连接管道 120 的入口附近形成较窄的间隙的情况下, 探头 111 可以自由地运动。

[0066] 在以上的实施例中,在金属附着方法中使用的金属离子 108 不限于最普通的 Li^+ , 也可以是 K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Al^+ , Ga^+ , In^+ 等等。电离方法不限于离子附着方法,而可以是任何能够通过以原始形式电离中性气相分子 106 而不使其分解来产生分子离子的无碎片的电离方法。例如,用于附着来自 H_3O^+ 离子的 H^+ (质子) 的 PTR (质子转移反应, <http://www.ptrms.com/index.html>), 或者与汞离子等进行电荷交换的 IMS (离子分子光谱仪, <http://www.vandf.com/>) 是可用的。

[0067] 多种质谱分析计可用作质谱分析计 160, 其包括四极质谱分析计 (QMS)、离子阱 (IT) 质谱分析计、磁扇区 (MS) 质谱分析计、飞行时间 (TOF) 质谱分析计、以及离子回旋共振 (ICR) 质谱分析计。作为总体结构, 已经举例说明了具有第一容器 130 和第二容器 140 的两室的结构, 所述第一容器 130 具有电离室 100, 所述第二容器 140 具有质谱分析计 160。然而, 本发明不限于此。

[0068] 在无碎片的电离方法中, 在电离室外部的空间中的压力是 0.01Pa 到 0.1Pa。单室的结构也可以用于能够在该压力下操作的质谱分析计。对于需要显著较低的压力的质谱分析计, 三室或四室的结构是必要的。通常, 应当认为适当的是, 对于超小型化的 OMS 或 IT 使用单室的结构, 对于普通的 OMS 或 MS 使用两室的结构, 对于 TOF 使用三室的结构, 而对于 ICR 使用四室的结构。

[0069] 【工业实用性】

[0070] 本发明能够在质谱分析中使用具有优异性能的“直接测量方法”, 并且可优选地应用在广泛的领域范围, 包括材料开发、产品检验、环境研究和生物技术。

[0071] 虽然已经参照示例性实施例说明了本发明, 但是应当理解, 本发明不限于所公开的示例性实施例。以下权利要求书的范围将与最广泛的解释一致, 从而包含所有这些修改和等同结构以及功能。

[0072] 本申请要求享有 2008 年 9 月 30 日提交的日本专利申请 No. 2008-253915 的优先权, 其全部内容由此通过参考包含于此。

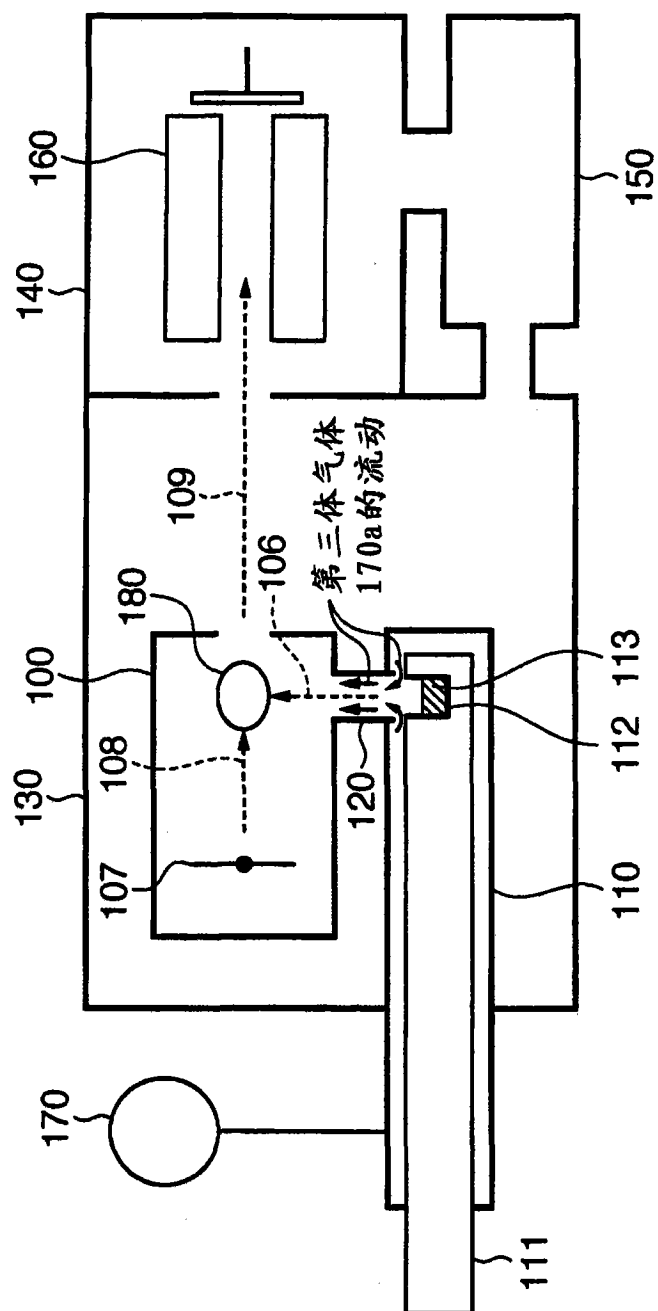


图 1

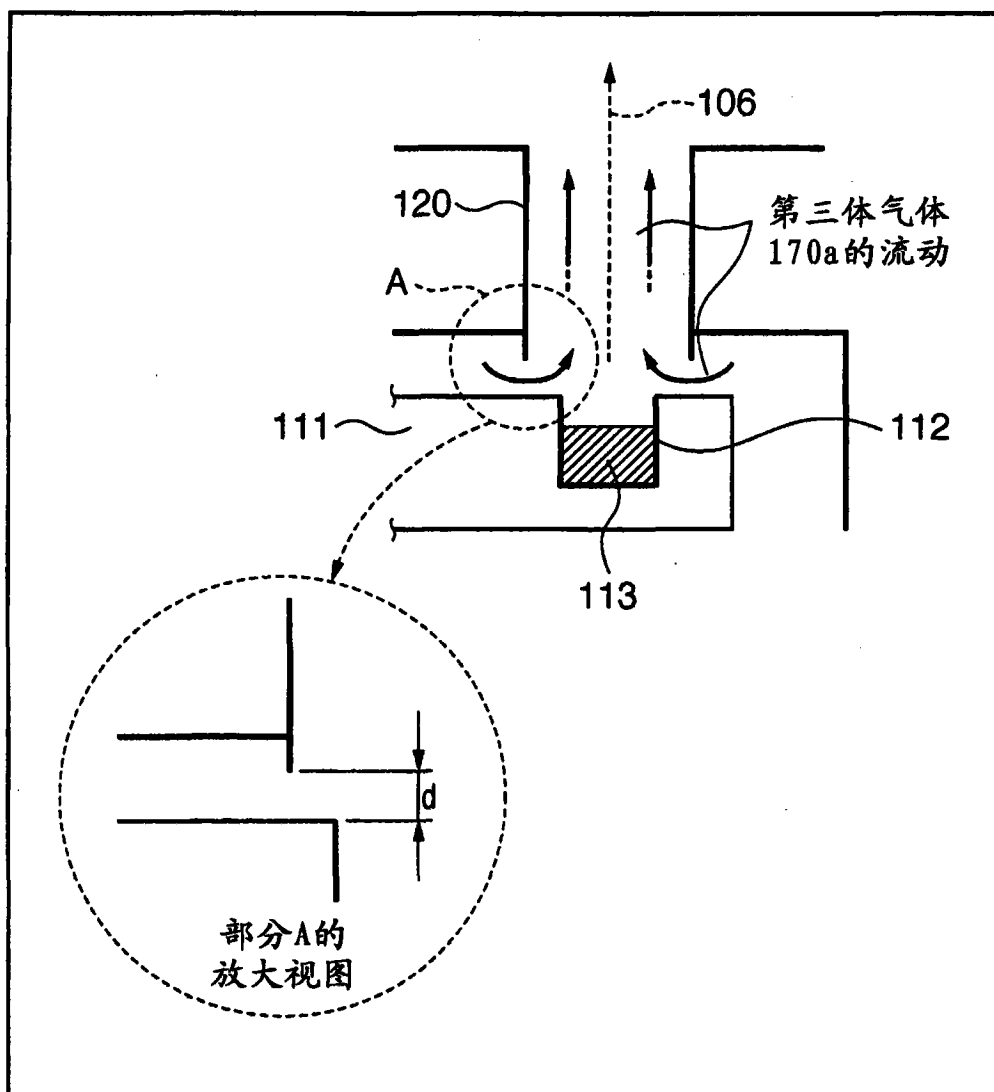


图 2

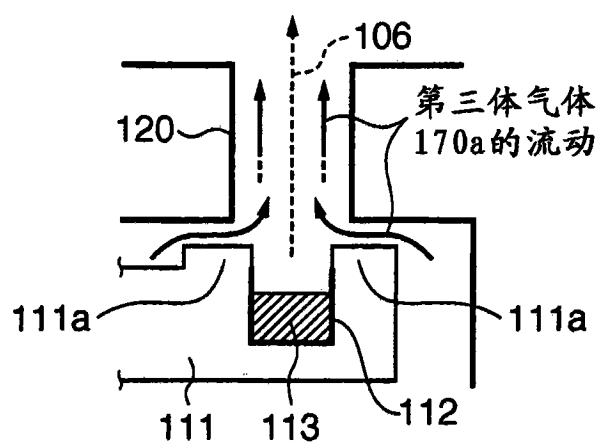


图 3A

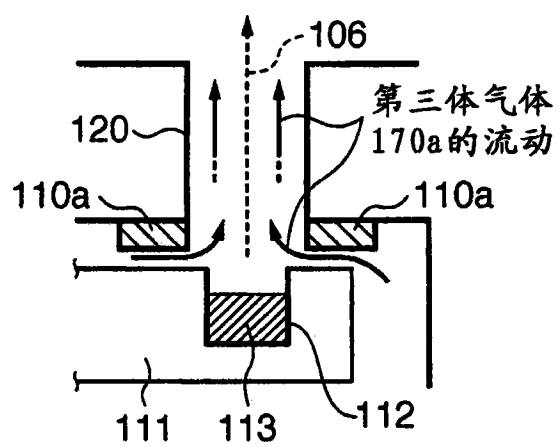


图 3B

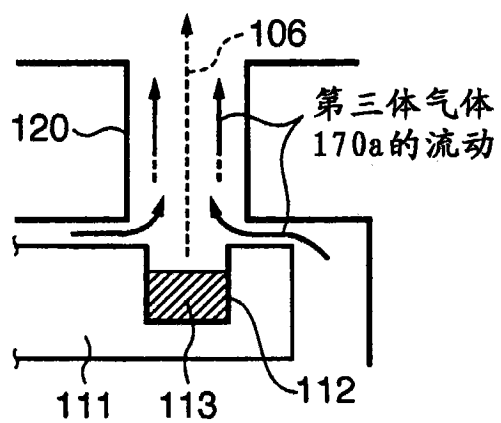


图 3C

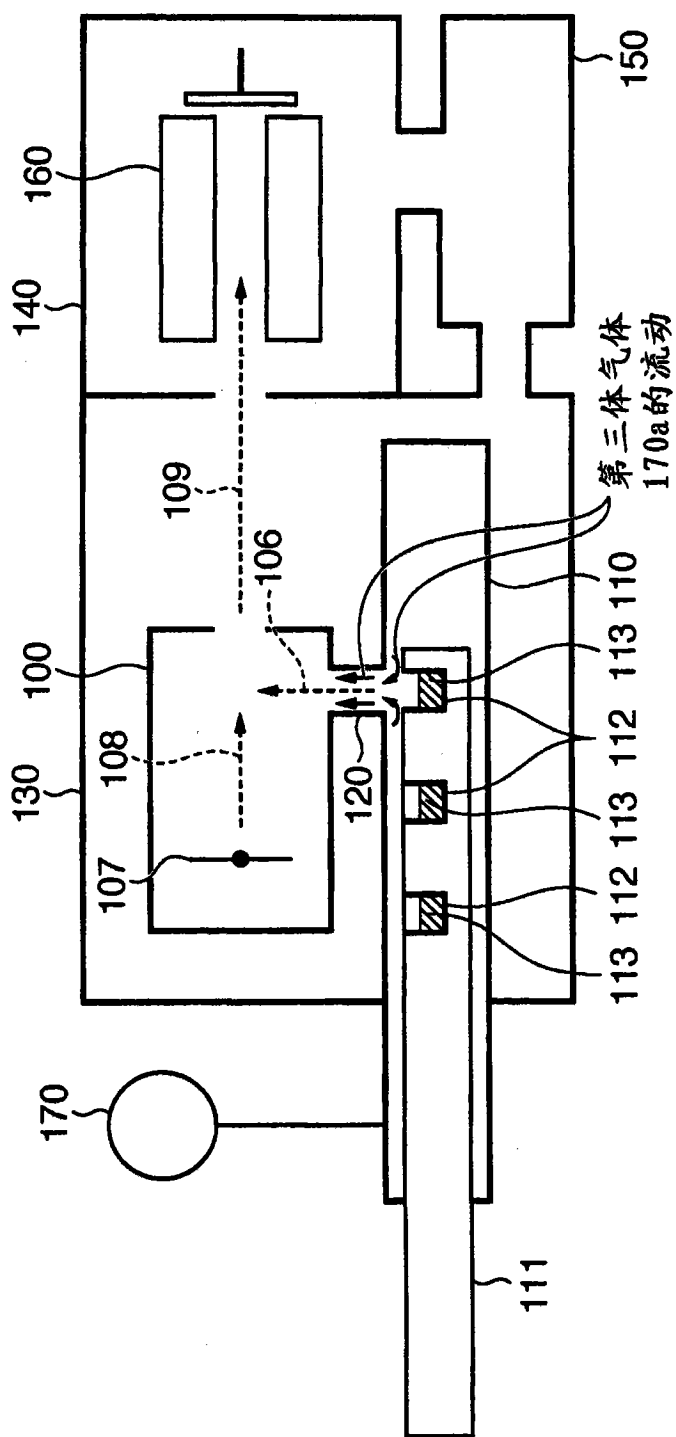


图 4

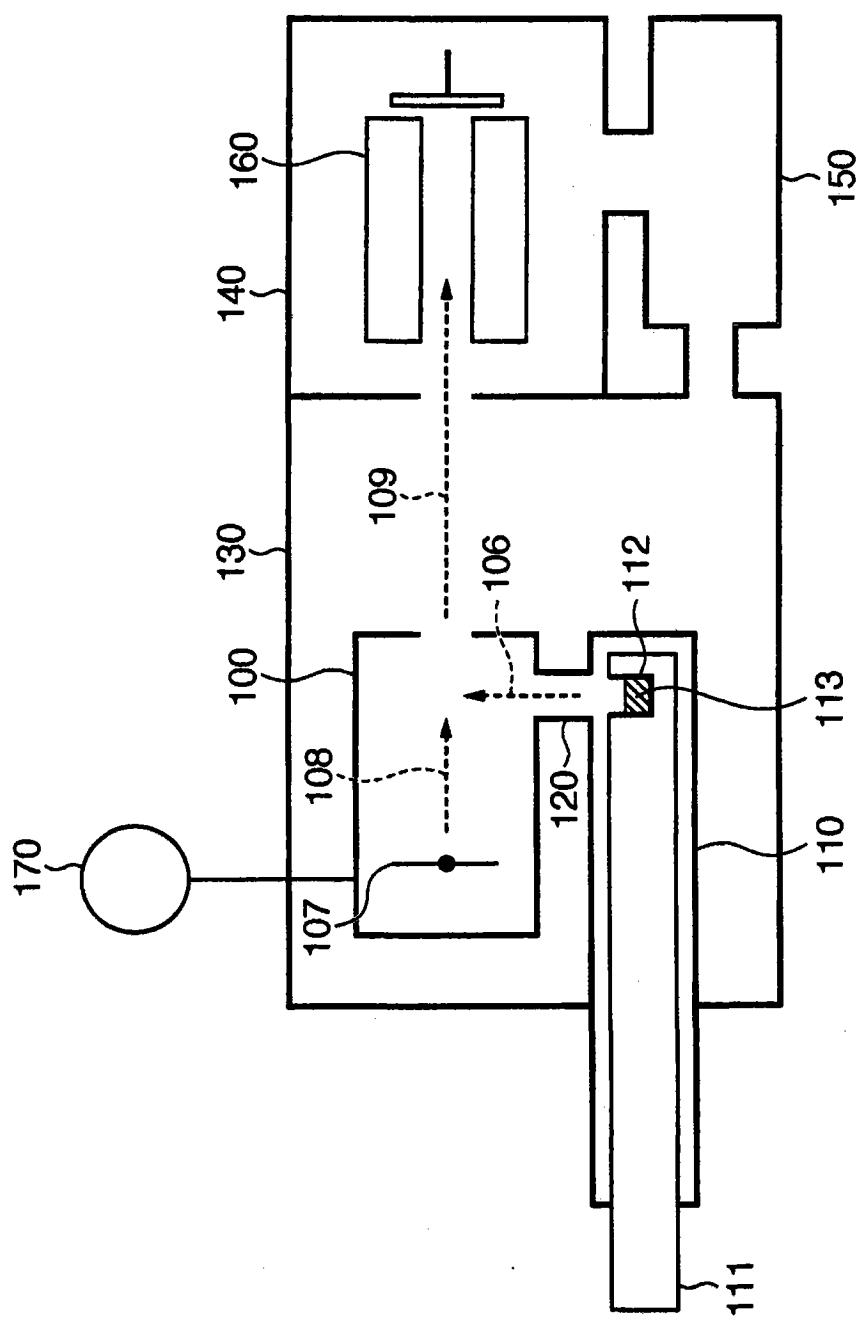


图 5