



(10) 授权公告号 CN 113557587 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 11

(21) 申请号 202080019870.7

今村伸

(22) 申请日 2020.01.22

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113557587 A

专利代理师 龙淳

(43) 申请公布日 2021.10.26

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据
2019-062915 2019.03.28 JP

H01J 43/06 (2006.01)

H01J 49/06 (2006.01)

G01N 27/62 (2021.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.09.09

(56) 对比文件

CN 102385064 A, 2012.03.21

CN 103177928 A, 2013.06.26

CN 1305638 A, 2001.07.25

JP 2001351566 A, 2001.12.21

JP H0580157 A, 1993.04.02

US 2004262531 A1, 2004.12.30

US 3579270 A, 1971.05.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/002073 2020.01.22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/195062 JA 2020.10.01

(73) 专利权人 株式会社日立高新技术
地址 日本东京都

审查员 吕莎莎

(72) 发明人 吉成清美 杉山益之 桥本雄一郎

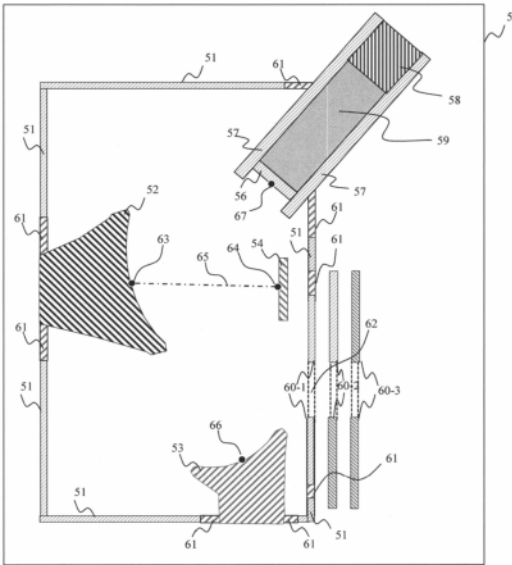
权利要求书2页 说明书10页 附图19页

(54) 发明名称

离子检测装置

(57) 摘要

本发明实现了一种离子检测装置,其能够避免负离子与闪烁体直接碰撞,能够防止闪烁体劣化,实现闪烁体的长寿化、免维护化、正负两种离子的高灵敏度检测。相对于将正离子用CD(52)的中心点(63)与相对电极(54)的中心点(64)连接的基准线(65),负离子用CD(53)的中心点(66)配置在与闪烁体(56)的中心点(67)所在一侧的区域相反一侧的区域。从离子入口(62)入射的正离子受到偏转力而与正离子用CD(52)碰撞所产生的二次电子与闪烁体(56)碰撞而发光,经过光导(59)被光电子倍增管(58)检测。沿着基准线(65)生成负电位势垒,从离子入口(62)进入的负离子被负离子用CD(53)吸引而碰撞生成的正离子与正离子用CD(52)碰撞产生的二次电子与闪烁体(56)碰撞,被光电子倍增管(58)检测。



1. 一种检测正离子和负离子的离子检测装置,其特征在于,包括:
形成有使所述正离子和所述负离子进入的离子入口的壳体;
配置在所述壳体内的正离子用转换倍增极,其被施加负电位;
配置在所述壳体内的闪烁体,其具有供从所述正离子用转换倍增极释放的二次电子入射的电子入射面;

检测因所述二次电子入射而由所述闪烁体发出的光的光检测器;
负电位势垒生成电极,其在所述闪烁体与所述离子入口之间生成负电位势垒;和
配置在所述壳体内的负离子用转换倍增极,其被施加正电位或接地电位,
所述正离子用转换倍增极设置在与所述负离子用转换倍增极相比距离所述闪烁体较近的位置,

所述负电位势垒生成电极与所述正离子用转换倍增极相对,是被施加与对所述正离子用转换倍增极施加的所述负电位相同或不同的负电位的相对电极。

2. 如权利要求1所述的离子检测装置,其特征在于:

从所述离子入口进入的所述正离子与所述正离子用转换倍增极碰撞,所释放的所述二次电子入射至所述闪烁体,由所述闪烁体发出的光被所述光检测器检测,

从所述离子入口进入的所述负离子与所述负离子用转换倍增极碰撞,构成所述负离子用转换倍增极的金属的正离子与所述正离子用转换倍增极碰撞,所释放的所述二次电子入射至所述闪烁体,由所述闪烁体发出的光被所述光检测器检测。

3. 如权利要求2所述的离子检测装置,其特征在于:

从所述离子入口进入的所述正离子的大部分与所述正离子用转换倍增极碰撞的位置,是与生成所述负电位势垒的位置相比靠近所述闪烁体的位置,

从所述离子入口进入的所述负离子与所述负离子用转换倍增极碰撞所生成的所述金属的正离子的大部分与所述正离子用转换倍增极碰撞的位置,是与生成所述负电位势垒的位置相比靠近所述闪烁体的位置。

4. 如权利要求3所述的离子检测装置,其特征在于:

还具有控制部,

所述控制部,

调节对所述负离子用转换倍增极施加的正电压,使从所述离子入口进入的所述正离子的轨道偏转,使得与所述正离子用转换倍增极碰撞的位置为与生成所述负电位势垒的位置相比靠近所述闪烁体的位置,并且

使从所述离子入口进入的所述负离子与所述负离子用转换倍增极碰撞所生成的所述金属的正离子的轨道偏转,使得与所述正离子用转换倍增极碰撞的位置为与生成所述负电位势垒的位置相比靠近所述闪烁体的位置。

5. 如权利要求1所述的离子检测装置,其特征在于:

所述相对电极是与所述正离子用转换倍增极一体化的电极。

6. 如权利要求1所述的离子检测装置,其特征在于:

所述负电位势垒生成电极是被施加与对所述正离子用转换倍增极施加的所述负电位不同的负电位的、不同于所述正离子用转换倍增极的相对电极。

7. 如权利要求1所述的离子检测装置,其特征在于:

所述相对电极是板状电极。

8. 如权利要求1所述的离子检测装置,其特征在于:

所述相对电极是环状电极或圆筒状电极。

9. 如权利要求1所述的离子检测装置,其特征在于:

将所述正离子用转换倍增极的正离子碰撞面的中心点、所述相对电极的中心点和所述闪烁体的二次电子碰撞面的中心点连结的线形成三角形。

10. 如权利要求9所述的离子检测装置,其特征在于:

隔着将所述正离子用转换倍增极的正离子碰撞面的中心点与所述相对电极的中心点连结的基准线地,所述闪烁体的二次电子碰撞面的中心点和所述负离子用转换倍增极的负离子碰撞面的中心点位于彼此相对的区域。

11. 如权利要求1所述的离子检测装置,其特征在于:

所述闪烁体具有氮化镓。

12. 如权利要求1所述的离子检测装置,其特征在于:

所述离子入口与质量分析装置连接,被所述质量分析装置分离出的离子从所述离子入口进入。

13. 如权利要求12所述的离子检测装置,其特征在于:

所述质量分析装置是四极杆质量分析装置。

14. 如权利要求1所述的离子检测装置,其特征在于:

所述负电位势垒生成电极是配置在所述正离子用转换倍增极附近的网状电极。

离子检测装置

技术领域

[0001] 本发明涉及检测正离子和负离子的离子检测装置。

背景技术

[0002] 已知现有的离子检测装置具有因离子碰撞而释放二次电子的转换倍增极、因从转换倍增极释放的二次电子入射而发光的闪烁体、以及检测由闪烁体发出的光的光检测器。

[0003] 通常,以正离子为对象进行检测的装置较多。正离子与被施加了负电位的转换倍增极(CD)碰撞,使此时产生的二次电子入射至在与CD相对的位置设置的闪烁体而使其发光,被光导、光电子倍增管检测。

[0004] 另一方面,用同一检测装置检测负离子的情况下,库仑力向被施加正电位的闪烁体方向作用,负离子直接与闪烁体碰撞。此时,从闪烁体的表面的A1层生成A1⁺离子(正离子),它与被施加负电位的CD碰撞,此时产生的二次电子与闪烁体碰撞、发光,由此被检测。

[0005] 专利文献1中记载了高灵敏度且离子入射方向尺寸小的离子检测器。专利文献1中记载的技术中,负离子检测用转换倍增极和正离子检测用转换倍增极相对于电子倍增部非对称地配置,与正离子检测用转换倍增极相对地配置离子偏转电极,在附近配置支柱电极。

[0006] 并且,构成为离子偏转电极和支柱电极都是接地电位,使入射的正离子射向正离子检测用转换倍增极,使从正离子检测用转换倍增极发射的电子对电子倍增部的入射开孔效率良好地入射。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2001-351566号公报

[0010] 专利文献2:日本专利第5818542号

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 在现有的离子检测装置中,在检测负离子时,负离子直接与闪烁体碰撞的可能性高。

[0013] 在图20中示出一般的闪烁体的结构。图20中,负离子直接与闪烁体碰撞时,通过闪烁体81的表面的导电层、到达由GaN等构成的发光层(光导)82的可能性高。该情况下,发生对发光层82的晶体排列造成损伤而使晶体坍塌、或者负离子元素作为杂质对晶体注入而使能带结构变化等现象,阻碍本来的发光机构,可能成为发光强度降低和劣化的原因。

[0014] 从而,为了闪烁体的长寿化、免维护性,避免负离子与闪烁体直接碰撞是不可或缺的。

[0015] 专利文献1中记载的技术中,因为并不以避免负离子与闪烁体碰撞为目的,所以入射的负离子中,存在不是射向负离子检测用转换倍增极、而是射向电子倍增部的入射开孔的可能性。

[0016] 本发明的目的在于实现一种检测正负两种离子的离子检测装置,其能够避免负离子与闪烁体直接碰撞,能够防止闪烁体劣化,实现闪烁体的长寿化、免维护化、正负两种离子的高灵敏度检测。

[0017] 用于解决课题的技术方案

[0018] 为了解决上述课题,本发明如下所述地构成。

[0019] 一种检测正离子和负离子的离子检测装置,其包括:形成有使所述正离子和所述负离子进入的离子进入口的壳体;配置在所述壳体内的正离子用转换倍增极,其被施加负电位;配置在所述壳体内的闪烁体,其具有供从所述正离子用转换倍增极释放的二次电子入射的电子入射面;检测因所述二次电子入射而由所述闪烁体发出的光的光检测器;负电位势垒生成电极,其在所述闪烁体与所述离子进入口之间生成负电位势垒;和配置在所述壳体内的负离子用转换倍增极,其被施加正电位或接地电位,所述正离子用转换倍增极设置在与所述负离子用转换倍增极相比距离所述闪烁体较近的位置,所述负电位势垒生成电极与所述正离子用转换倍增极相对,是被施加与对所述正离子用转换倍增极施加的所述负电位同等程度或不同的负电位的相对电极。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,能够实现一种检测正负两种离子的离子检测装置,其能够避免负离子与闪烁体直接碰撞,能够防止闪烁体劣化,实现闪烁体的长寿化、免维护化、正负两种离子的高灵敏度检测。

附图说明

[0022] 图1是本发明实施例1的正负离子检测装置的概略图。

[0023] 图2A是与本发明不同原理的专利文献2的离子检测装置中的正离子检测时的动作说明图。

[0024] 图2B是与本发明不同原理的专利文献2的离子检测装置中的负离子检测时的动作说明图。

[0025] 图3A是本发明的原理的离子检测装置中正离子检测时的动作说明图。

[0026] 图3B是本发明的原理的离子检测装置中负离子检测时的动作说明图。

[0027] 图4是本发明实施例1中的正离子检测模式和负离子检测模式的电位分布图。

[0028] 图5A是表示本发明实施例1的正离子检测模式的离子轨道的图。

[0029] 图5B是表示本发明实施例1的负离子检测模式的离子轨道的图。

[0030] 图6是本发明实施例1的与正离子用的CD相对的相对电极的形状的三维截面图。

[0031] 图7是本发明实施例2的与正离子用的CD相对的相对电极的形状的三维截面图。

[0032] 图8A是表示本发明实施例1的电位分布分析结果的等电位线图。

[0033] 图8B是表示本发明实施例2的电位分布分析结果的等电位线图。

[0034] 图9是表示本发明实施例1和实施例2的基准线上的负电位势垒的分析结果的曲线图。

[0035] 图10是公知技术中的负电位势垒的说明图。

[0036] 图11是本发明实施例3的质量分析装置的整体概略结构图。

[0037] 图12是本发明实施例3中的质量分析部的概略说明图。

- [0038] 图13是表示四极杆质量分析装置中的离子透过时的稳定/不稳定性的稳定透过区域图。
- [0039] 图14是质量分析结果即质谱的概略图。
- [0040] 图15是本发明实施例4的正负离子检测装置的概略图。
- [0041] 图16是本发明实施例4的正负离子检测装置的变形例的概略图。
- [0042] 图17是本发明实施例5的正负离子检测装置的说明图。
- [0043] 图18是本发明实施例5的正负离子检测装置的概略图。
- [0044] 图19是本发明实施例5的正负离子检测装置的变形例的概略图。
- [0045] 图20是说明一般的闪烁体的结构的图。

具体实施方式

- [0046] 以下,对于本发明的实施方式,参考附图进行说明。
- [0047] 首先,对于本发明的概要进行说明。
- [0048] 图2A和图2B是与本发明不同原理的专利文献2的离子检测装置的动作说明。
- [0049] 图2A中,具有因离子碰撞而释放二次电子的转换倍增极80、因从转换倍增极80释放的二次电子入射而发光的闪烁体81、经由光导82检测由闪烁体81发出的光的光电子倍增管(光检测器)83。
- [0050] 通常,以正离子为对象进行检测的装置较多。正离子(m^+)如图2A所示,与被施加了负电位的转换倍增极(CD)80碰撞,此时产生的二次电子对在与CD80相对的位置设置的闪烁体81入射而发光,被光导82、光电子倍增管83检测。
- [0051] 另一方面,检测负离子的情况下,如图2B所示,库仑力向被施加正电位的闪烁体81方向作用,负离子(m^-)直接与闪烁体81碰撞。此时,从闪烁体81的表面的A1层生成A1⁺离子(正离子),与被施加负电位的CD80碰撞,此时产生的二次电子与闪烁体81碰撞、发光,由此被检测。
- [0052] 如图2B所示,负离子(m^-)直接与闪烁体81碰撞,对闪烁体81造成的损伤较大。
- [0053] 图3A和图3B是说明本发明的原理的离子检测装置的图。
- [0054] 图3A和图3B中,离子检测装置具有被施加负电位的因正离子碰撞而释放二次电子的正离子用转换倍增极52;与正离子用转换倍增极52相对的、被施加负电位的相对电极54(板状电极);和与将正离子用转换倍增极52的中心点与相对电极54的中心点连接的基准线相比配置在离子进入口一侧的、被施加正电位的负离子用转换倍增极53;和隔着上述基准线地位于与离子进入口所在的区域相反一侧的区域的闪烁体56、光导59、光电子倍增管(光检测器)58。
- [0055] 在图3A中,从离子进入口进入的正离子(m^+)与被施加了负电位的正离子用转换倍增极52碰撞,此时产生的二次电子对具有电子入射面的闪烁体56入射,发光,被光导59、光电子倍增管58检测。
- [0056] 另一方面,检测负离子的情况下,如图3B所示,从离子进入口进入的负离子(m^-)与被施加了正电位的负离子用转换倍增极53碰撞,生成A1⁺离子(正离子),与被施加了负电位的正离子用转换倍增极52碰撞,此时产生的二次电子对闪烁体56入射而发光,被光导59、光电子倍增管58检测。

[0057] 如图3B所示,用将正离子用转换倍增极52的中心点与相对电极54的中心点连接的基准线形成了负电位势垒,所以从离子入口进入的负离子(m^-)不是直接向闪烁体56移动,而是向负离子用转换倍增极53移动、碰撞。

[0058] 因此,能够避免负离子与闪烁体56直接碰撞。

[0059] 实施例

[0060] (实施例1)

[0061] 图1是本发明实施例1的检测正负两种离子的离子检测装置的概略结构图。

[0062] 图1中,离子检测装置5被由SUS(不锈钢)等构成的壳体(腔室)51包围,在壳体51的一部分形成了离子进入的开口(离子入口)62。离子开口62隔着绝缘部件61形成在壳体51上。

[0063] 在离子入口62前方,可以存在具有与离子入口62同等尺寸的开口的入口电极系统即入口电极60-1、60-2、60-3,分别与离子的极性(正离子或负离子)相应地,变更施加的电压的极性。

[0064] 例如,以对各入口电极60-1、60-2、60-3施加的电压在正离子时是-60V、-80V、-100V、在负离子时是+60V、+80V、+100V等方式变更施加电压的极性。

[0065] 另外,关于对各入口电极60-1、60-2、60-3施加的电压,也可以施加相同的电压。另外,在壳体51内,分别设置有使正离子和负离子碰撞的转换倍增极(CD)。对负离子用CD53施加正电压或接地电压,对正离子用CD52施加负电压。正离子用CD52和负离子用CD53隔着绝缘部件61设置在壳体51上。

[0066] 另外,如图6中三维地示出的,在正离子用CD52的相对位置设置有板状的相对电极54,在相对电极54的上方设置有闪烁体56。闪烁体56、光导59和光电子倍增管58配置在光导外壁57内,光导外壁57隔着绝缘部件61设置在壳体51上。闪烁体56例如具有氮化镓(GaN)。

[0067] 负离子用CD53、正离子用CD52、正离子用CD52的相对电极54、闪烁体56如下所述地配置。

[0068] 将连接正离子用CD52的碰撞面的中心点63与相对电极54的CD52一侧相对面的中心点64的线作为基准线65,或者将包括基准线65的、与连接负离子用CD53的碰撞面的中心点66与闪烁体56的碰撞面的中心点67的线垂直相交的面作为基准面,以相对于基准线65或基准面、负离子用CD53的碰撞面的中心点66位于与闪烁体56的碰撞面的中心点67所在一侧的区域相反一侧的区域的方式进行配置。

[0069] 通过这样地配置,形成图4的(1)正离子检测模式、(2)负离子检测模式的作为例子示出的电位分布。在图5A和图5B中示出对此时的离子轨道进行分析的结果的一例。

[0070] 例如,正离子的情况下,如图5A所示,经过入口电极系统60-1~60-33、从离子入口62入射的正离子,受到因施加了正电压的负离子用CD53与正离子用CD52之间生成的电场而产生的、朝向正离子用CD52的偏转力,与正离子用CD52碰撞。此时产生的二次电子因正离子用CD52与闪烁体56之间生成的电场,而向闪烁体56方向前进,与闪烁体56碰撞。此时,由闪烁体56发出光,该光经过光导59,被光电子倍增管58检测。

[0071] 另一方面,负离子的情况下,如图5B所示,在正离子用CD52与相对电极54之间的基准线65的周边沿着基准线65生成负电位势垒,所以从离子入口62进入的负离子不会向位于该负电位势垒的另一侧的闪烁体56的方向前进。负离子被位于基准线65前方(离子进入

口62一侧)的、被施加了正电压的负离子用CD53吸引而与其碰撞。

[0072] 此时,也产生二次电子,但二次电子与负离子同样地被负离子用CD53吸引,所以并不从负离子用CD53出射。

[0073] 构成负离子用CD53的金属元素因负离子碰撞的冲击而反弹生成的正离子从负离子用CD53出射,与正离子用CD52碰撞。

[0074] 此时产生的二次电子因正离子用CD52与闪烁体56之间生成的电场而向闪烁体56方向前进,与闪烁体56碰撞。此时,由闪烁体56发出光,该光经过光导59,被光电子倍增管58检测。

[0075] 由图5A和上述说明能够理解,从离子进入口62进入的正离子的大部分与正离子用转换倍增极52碰撞的位置,与生成负电位势垒的基准线65的正离子转换倍增极52的中心点63的位置相比,是更靠近闪烁体56的位置。

[0076] 另外,由图5B和上述说明能够理解,从离子进入口62进入的负离子与负离子用转换倍增极53碰撞后生成的金属的正离子的大部分与正离子用转换倍增极52碰撞的位置,与生成负电位势垒的基准线65的正离子转换倍增极52的中心点63的位置相比,是更靠近闪烁体56的位置。

[0077] 相对电极54是与正离子用转换倍增极52不同的电极,能够施加与对正离子用转换倍增极52施加的负电位同等程度的负电位、或者与对正离子用转换倍增极52施加的负电位不同的负电位。

[0078] 如上所述,根据本实施例1,正离子、负离子都不直接与闪烁体56碰撞地被高效率地检测,所以能够防止闪烁体56劣化。结果,能够实现闪烁体56的长寿化,由此能够期待免维护效果。

[0079] 即,根据本发明实施例1,能够实现一种避免从开口62进入的负离子与闪烁体56直接碰撞、能够防止闪烁体56劣化、实现闪烁体56的长寿化、免维护化、正负两种离子的高灵敏度检测的离子检测装置。

[0080] 另外,将正离子用转换倍增极52的正离子碰撞面的中心点63、相对电极54的中心点64、和闪烁体56的二次电子碰撞面的中心点67连接的线形成三角形。

[0081] 即,将中心点63、中心点64和中心点67连接的线不成一条直线,而是形成三角形。

[0082] 并且,隔着将正离子用转换倍增极52的正离子碰撞面的中心点63与相对电极54的中心点64连接的基准线65地,闪烁体56的二次电子碰撞面的中心点67和负离子用转换倍增极53的负离子碰撞面的中心点66以位于彼此相对的区域的方式配置(负离子用转换倍增极53的负离子碰撞面的中心点66位于与闪烁体56的二次电子碰撞面的中心点67所在的一侧相反的一侧)。

[0083] (实施例2)

[0084] 接着,对于本发明实施例2进行说明。

[0085] 实施例2如图7中三维地示出的,使正离子用CD52的相对电极54成为环状或圆筒状的电极(圆筒状电极)。该环状或圆筒状的相对电极54也能够与正离子用CD52一体化。实施例2的其他结构与实施例1相同。

[0086] 关于相对电极54的中心点64,如图7所示,将与正离子用CD52的碰撞面的中心点63成最短距离的位置设为相对电极54的中心点64。在图8B中示出此时的电位分布的分析结

果。

[0087] 图8A是表示图6所示的板状的相对电极54的情况下的分析结果的图。对图8A所示的板状的相对电极54的情况与图8B所示的圆筒状相对电极54的情况进行比较,可知在正离子用CD52与相对电极54之间,等电位线的分布不同。

[0088] 为了更详细地调查,在图9中示出求基准线65上生成的负电位势垒的结果。

[0089] 图9中,可知在施加了-8kV的、正离子用CD52与相对电极54之间,具有在基准线65的中央附近负电位势垒的高度降低的倾向。关于中央附近的势垒的高度降低,可知本实施例2即环状电极与实施例1的板状相对电极相比有减轻。

[0090] 从而,根据本实施例2,可知在可以得到与实施例1同样的效果之外,也抑制了负电位势垒的高度降低,所以能够更可靠地避免负离子与闪烁体56直接碰撞。

[0091] 另外,此时,生成的电位分布是环状分布,所以对于离子轨道和二次电子轨道,力向圆的中心方向作用,所以离子和二次电子的轨道的收敛性提高,可以认为二次电子对闪烁体56的收率进一步提高。

[0092] 此处,对于公知技术(专利文献1)中的电位分布进行说明。图10是表示公知技术中的负电位势垒的曲线图。图10中,用实线表示的圆1是公知技术中的电子倍增管入口附近的负电位势垒,用虚线表示的圆2表示公知技术中的转换倍增极周边的负电位势垒。

[0093] 公知技术中,离子入射口与电子倍增管入口相邻,在GND电压的离子入射口与电子倍增管入口之间,没有生成较高的负电位势垒。

[0094] 与此相对,本发明中,在离子入口与闪烁体56和光电子倍增管58之间设置有较大的负电位,与公知技术有较大不同。

[0095] 另外,对公知技术与本发明中的检测系统整体的配置进行比较,设离子入射口到转换倍增极的距离为 L_1 、离子入射口到闪烁体的距离为 L_2 时,本发明中 L_2 比 L_1 大($L_1 < L_2$)。

[0096] 与此相对,公知技术中,设离子入射口到转换倍增极的距离为 L_1 、离子入射口到电子倍增管入口的距离为 L_2 时, L_2 比 L_1 小($L_1 > L_2$)。

[0097] 关于检测系统整体的配置,公知技术与本发明也有较大不同。

[0098] (实施例3)

[0099] 接着,对于本发明实施例3进行说明。本实施例3是将实施例1或实施例2的离子检测装置5应用于质量分析装置11的情况的例子。

[0100] 由离子检测装置5作为检测对象的离子,是通过质量分析装置11的质量分析部4的离子。

[0101] 图11是本实施例3的质量分析装置11的系统整体结构图。

[0102] 图11中,作为质量分析对象的样品,被气相色谱仪(GC)或液体色谱仪(LC)等前处理系统1在时间上分离、分隔,并输送至离子化部2。被离子化部2离子化后的样品离子通过离子输送部3,对质量分析部(质量分析装置)4入射,被质量分离。

[0103] 对质量分离部4施加的电压是由控制部8控制地从电压源9施加的。离子检测装置5的离子入口62与质量分析部(质量分析装置)4连接,被质量分析部4最终分离并通过的离子,从离子检测装置5的离子入口进入离子检测装置5,被离子检测装置5检测。

[0104] 然后,用数据处理部(CPU)6进行数据整理、处理,用显示部7显示作为其分析结果的质量分析数据。

[0105] 对于该一系列质量分析过程“样品的离子化、样品离子束对质量分析部4的输送和入射、质量分离过程、以及离子检测、数据处理、用户输入部10的指令处理”整体,用控制部8进行控制。

[0106] 控制部8对于要施加给施加正电位或接地电位的负离子用转换倍增极53的正电压进行调节优化。控制部8使对负离子用转换倍增极53施加的电压从默认电压起在一定范围内变动,将灵敏度最高的电压设定为最优电压(自动地实施电压调节)。

[0107] 控制部8通过对于要施加给负离子用转换倍增极53的正电压进行调节优化,而使从离子进入口62进入的正离子的轨道偏转,使与正离子用转换倍增极52碰撞的位置成为与生成负电位势垒的位置相比更靠近闪烁体56的位置。

[0108] 另外,控制部8通过对于要施加给负离子用转换倍增极53的正电压进行调节优化,而使从离子进入口62进入的负离子与负离子用转换倍增极53碰撞生成的金属的正离子的轨道偏转,使与正离子用转换倍增极52碰撞的位置成为与生成负电位势垒的位置相比更靠近闪烁体56的位置。

[0109] 此处,质量分析部4如图12所示,用由4根棒状电极4-1、4-2、4-3、4-4构成的四极杆质谱仪(四极杆质量分析装置(QMS))构成。另外,也可以改为由4根以上棒状电极构成的多极杆质谱仪。

[0110] 另外,离子输送部3是由4根棒状电极构成的四极杆电极系统的情况下,也可以仅施加高频电压,使其成为离子导向器。

[0111] 另外,如图12所示,将棒状电极4-1~4-4的长度方向作为z方向,将截面方向作为x、y平面时,如棒状电极4-1~4-4的x、y截面所示,4根棒状电极4-1~4-4可以是圆柱电极,也可以是如虚线所示的成双曲面形状的棒状电极。

[0112] 质量分析部4中的QMS的4根电极4-1~4-4中,将彼此相对的电极作为1组,对电极4-1和4-3施加直流电压与高频电压叠加而成的电压($+(U+V_{RF}\cos(\Omega_{RF} \cdot t + \Phi_{RF}))$),对电极4-2和4-4施加其反相的电压($-(U+V_{RF}\cos(\Omega_{RF} \cdot t + \Phi_{RF}))$),在4根棒状电极4-1~4-4之间,生成下式(1)所示的高频电场 E_x 、 E_y 。

[0113] 另外,将电压($U+V_{RF}\cos(\Omega_{RF} \cdot t + \Phi_{RF})$)作为符号14在图12中示出。

[0114] [数学式1]

$$\begin{aligned} E_x &= -\frac{\partial \Phi_{main}}{\partial x} = -\frac{2(U + V_{RF} \cos(\Omega_{RF} t + \phi_{RF}))}{r_0^2} \cdot x, \\ E_y &= -\frac{\partial \Phi_{main}}{\partial y} = -\frac{2(U + V_{RF} \cos(\Omega_{RF} t + \phi_{RF}))}{r_0^2} \cdot y \end{aligned} \quad (1)$$

[0116] 离子化后的样品离子被沿着棒状电极4-1~4-4之间的中心轴(z方向)导入,在(1)式的高频电场中通过。此时的x、y方向的离子轨道的稳定性由根据棒状电极4-1~4-4之间的离子的运动方程(Mathieu方程)导出的下式(2)、(3)所示的无量纲参数a、q决定。

[0117] [数学式2]

$$a = \frac{8eZU}{\Omega_{RF}^2 m r_0^2} \quad (2)$$

[0119] [数学式3]

$$[0120] \quad q = \frac{4eZV_{RF}}{\Omega_{RF}^2 m r_0^2} \quad (3)$$

[0121] 此处,无量纲参数 a 、 q 是QMS中的稳定性参数。另外,(2)、(3)式中, m 是离子质量, Z 是离子的带电价数, r_0 是相对的杆(棒状)电极之间的距离的半值, e 是基本电荷, m/Z 是离子的质量电荷比, U 是对杆电极施加的直流电压, V_{RF} 、 Ω_{RF} 是高频电压的振幅和角频率。

[0122] 决定了 r_0 、 U 、 V_{RF} 、 Ω_{RF} 的值时,各离子物种与其质量电荷比 m/Z 相应地,与图13所示的 a - q 平面上的不同的 (a, q) 点对应。此时,根据(2)、(3)式,各离子物种的不同 (a, q) 点全部存在于以下(4)式的直线上。

[0123] [数学式4]

$$[0124] \quad a = \frac{2U}{V_{RF}} q \quad (4)$$

[0125] 在图13中示出对于 x 、 y 两个方向的离子轨道给出稳定解的 a 、 q 的定量的范围(稳定透过区域)。为了仅使具有某一特定的质量电荷比 m/Z 的离子物种通过棒状电极之间、使其他离子物种向QMS外不稳定出射而进行质量分离,需要将 U 、 V_{RF} 比调节为与图13所示的稳定透过区域的顶点附近相交。

[0126] 稳定透过的离子振动地在 z 方向上通过棒状电极之间,与此相对,不稳定化离子的振动发散,向 x 、 y 方向出射。利用这一点,在四极杆质量分析装置中,为了仅使具有特定的质量电荷比 m/Z 的离子物种通过,而如图13所示,以操作点位于稳定透过区域的顶点附近的点的方式,调节对电极的施加电压,检测通过的离子。

[0127] 结果,得到如图14所示的质谱数据。

[0128] 质量分析装置中作为分析对象的离子是正负两种离子。特别是,将源于活体的样品等作为分析对象的情况下,因为样品是微量的,所以要求减少检测损失地稳定地进行高灵敏度分析。

[0129] 因此,闪烁体56劣化导致的检测灵敏度的不稳定性 and 闪烁体56的更换等维护导致的分析中断导致的分析结果的不稳定性,是要尽可能避免的事项。

[0130] 根据本实施例3,能够避免正负两种离子与闪烁体56直接碰撞,不存在闪烁体56劣化导致的检测灵敏度的不稳定性 and 闪烁体56的更换导致的分析中断,所以能够实现一种能够稳定地进行高灵敏度分析的质量分析装置。

[0131] 另外,本实施例3中,采用了四极杆质谱仪,但也可以是飞行时间型、离子阱型、三重QMS型等其他类型的质谱仪。

[0132] 另外,也能够使控制部8的对于离子检测装置5的控制功能与质量分析部4等其他部的控制功能独立,成为仅控制离子检测装置5的控制部。这样的控制部可以作为实施例1和实施例2的离子检测装置5的控制部。

[0133] (实施例4)

[0134] 接着,对于本发明实施例4进行说明。

[0135] 图15是实施例4的检测正负两种离子的离子检测装置的概略结构图。

[0136] 实施例1和实施例2中,用正离子用转换倍增极52和与该正离子用转换倍增极52相对的相对电极54生成了负电位势垒,但实施例4中,代替相对电极54地,使用在正离子用转换倍增极52附近配置的网状电极70。其他结构与实施例1相同。

[0137] 网状电极70是形成有微小的大量开口的电极。

[0138] 如图15所示,网状电极70与正离子用转换倍增极52中的靠近开口62的位置的端部接触,向开口62与上述基准线65平行地延伸。

[0139] 通过用正离子用转换倍增极52和网状电极70生成的负电位势垒,也能够避免从开口62进入的负离子与闪烁体56直接碰撞,能够得到与实施例1同样的效果。

[0140] 图16是表示图15所示的例子的变形例的图。

[0141] 图15所示的例子中,网状电极70的一端与正离子用转换倍增极52接触,但图16所示的例子中,网状电极70不与正离子用转换倍增极52接触地,向开口62与上述基准线65平行地延伸。

[0142] 其他结构与图15所示的的例子相同。

[0143] 图16所示的例子中,也能够得到与实施例1同样的效果。

[0144] (实施例5)

[0145] 接着,对于本发明实施例5进行说明。

[0146] 实施例5是在实施例1和实施例2的相对电极54之外也配置辅助电极71A和71B的例子。

[0147] 图18是沿着图17所示的A-A'线的截面图。另外,图17和图18中,关于相对电极54省略了图示。

[0148] 图18所示的彼此相对的辅助电极71A和71B在图17的与纸面垂直的方向上彼此相对,平行地配置。对辅助电极71A和71B施加的电压是与相对电极54施加的电极相同程度的。

[0149] 通过配置辅助电极71A和71B,而在用正离子用转换倍增极52和相对电极54生成的负电位势垒之外,也用辅助电极71A、71B和正离子用转换倍增极52生成负电位势垒,由此能够避免从开口62进入的负离子与闪烁体56直接碰撞。

[0150] 图19是表示图18所示的例子的变形例的图。

[0151] 图18所示的例子中,辅助电极71A和71B相互平行地配置,但图19所示的例子中的辅助电极71A和71B向正离子用转换倍增极52倾斜,成八字状地配置。

[0152] 成为图19所示的结构也能够得到与图18所示的例子同样的效果。

[0153] 另外,也可构成为配置辅助电极71A和71B而不配置相对电极54。

[0154] 如上的说明,本发明通过分别设置使正离子和负离子碰撞的转换倍增极(CD) 52、53,在对离子检测装置5的离子进入口62与闪烁体56之间形成负电位势垒,而能够避免负离子与闪烁体56直接碰撞。

[0155] 由此,具有防止闪烁体56劣化、闪烁体56的长寿化、免维护性、以及正负两种离子的高灵敏度检测的效果。

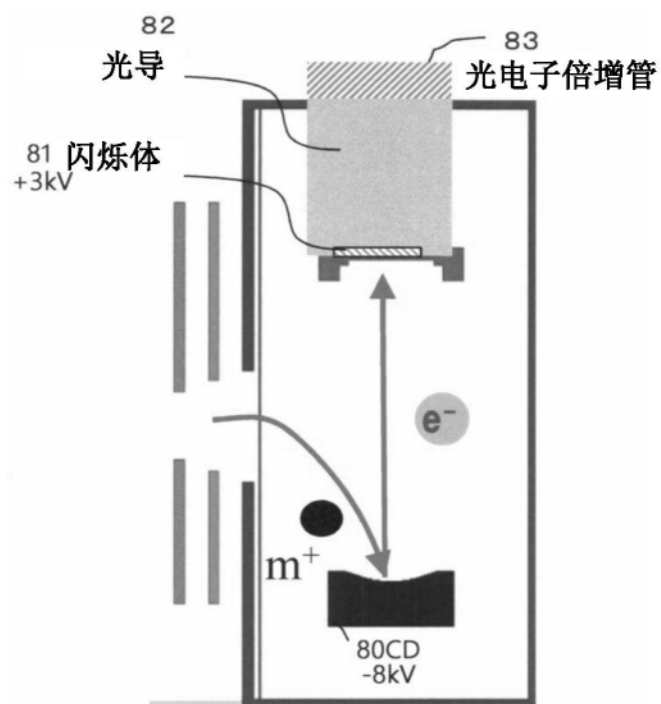
[0156] 由此,能够实现一种检测正负两种离子的离子检测装置,其能够避免负离子与闪烁体直接碰撞,能够防止闪烁体劣化,实现闪烁体的长寿化、免维护化、正负两种离子的高灵敏度检测。

[0157] 另外,能够实现使用上述离子检测装置的质量分析装置。

[0158] 另外,将相对电极54、网状电极70、辅助电极71A、71B总称地定义为负电位势垒生成电极。

[0159] 附图标记说明

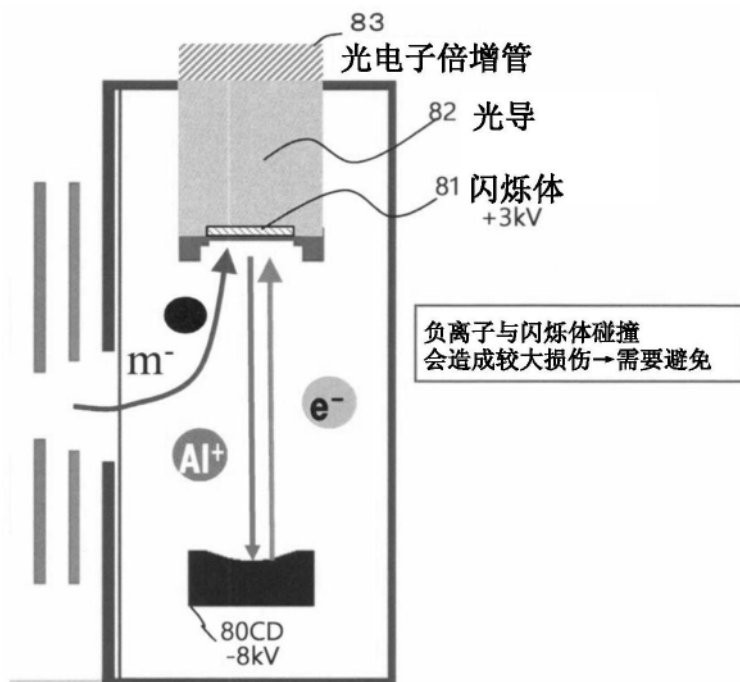
[0160] 1…前处理系统,2…离子化部,3…离子输送部,4…质量分析部,4-1、4-2、4-3、4-4…四极杆电极系统中的4根棒状电极,5…离子检测装置,6…数据处理部,7…显示部,8…控制部,9…电压源,10…用户输入部,11…质量分析装置,51…壳体,52…正离子用转换倍增极(CD),53…负离子用转换倍增极,54…相对电极,56…闪烁体,57…光导外壁,58…光电子倍增管,59…光导,60-1、60-2、60-3…离子入口电极系统,61…绝缘部件,62…离子入口,63…正离子用CD的碰撞面的中心点,64…相对电极的相对面的中心点,65…基准线,66…负离子用CD的碰撞面的中心点,67…闪烁体碰撞面的中心点,70…网状电极,71A、71B…辅助电极,81…闪烁体,82…发光层。



(1) 检测正离子时

<现有技术>

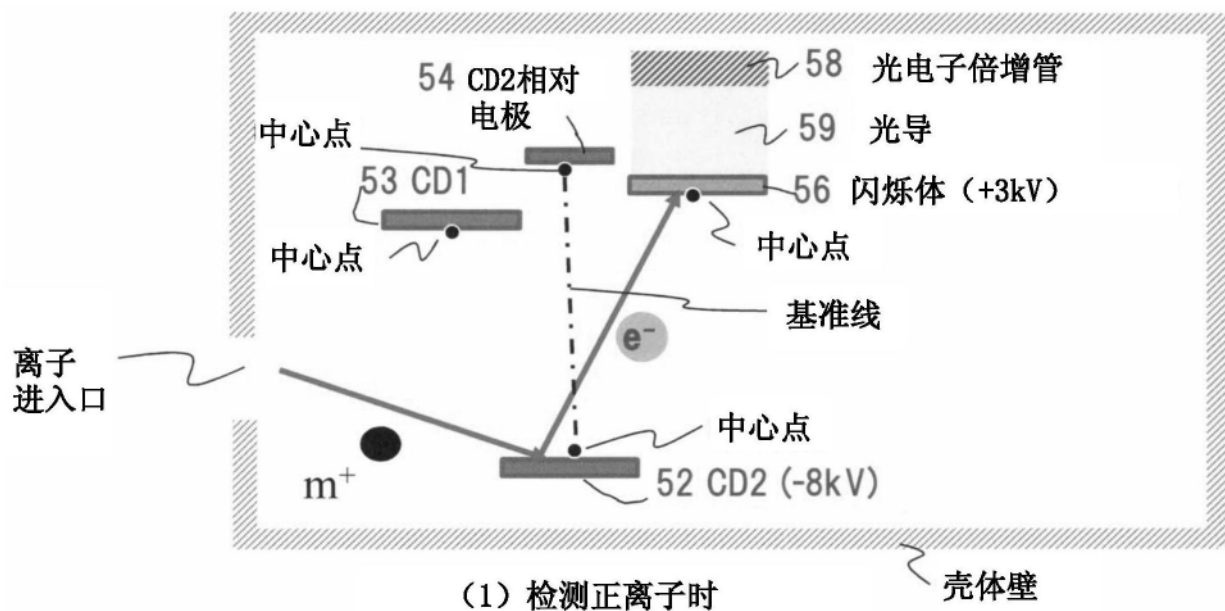
图2A



(2) 检测负离子时

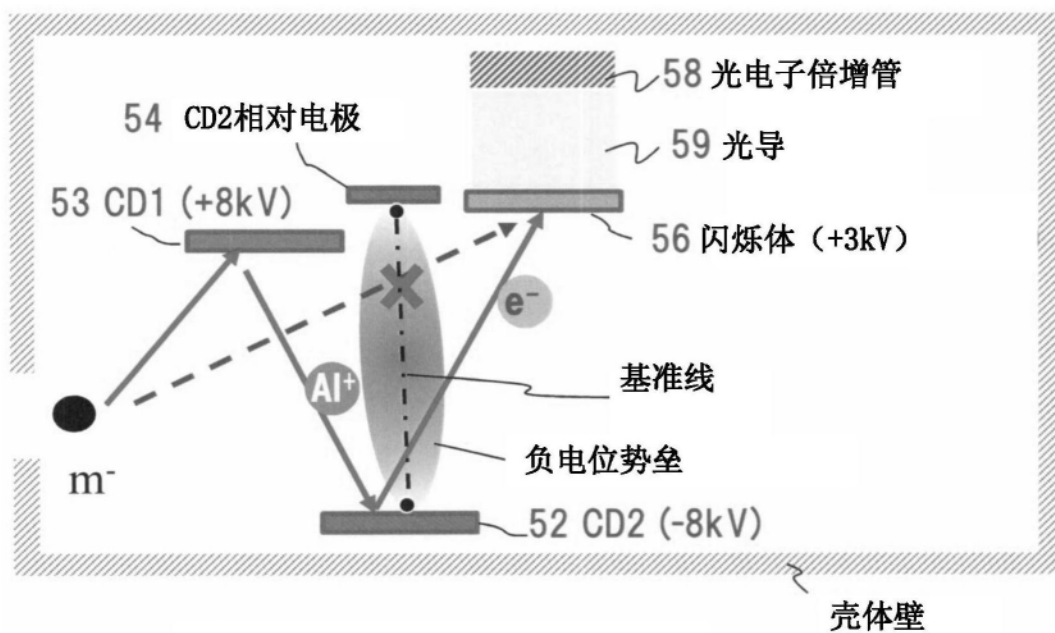
<现有技术>

图2B



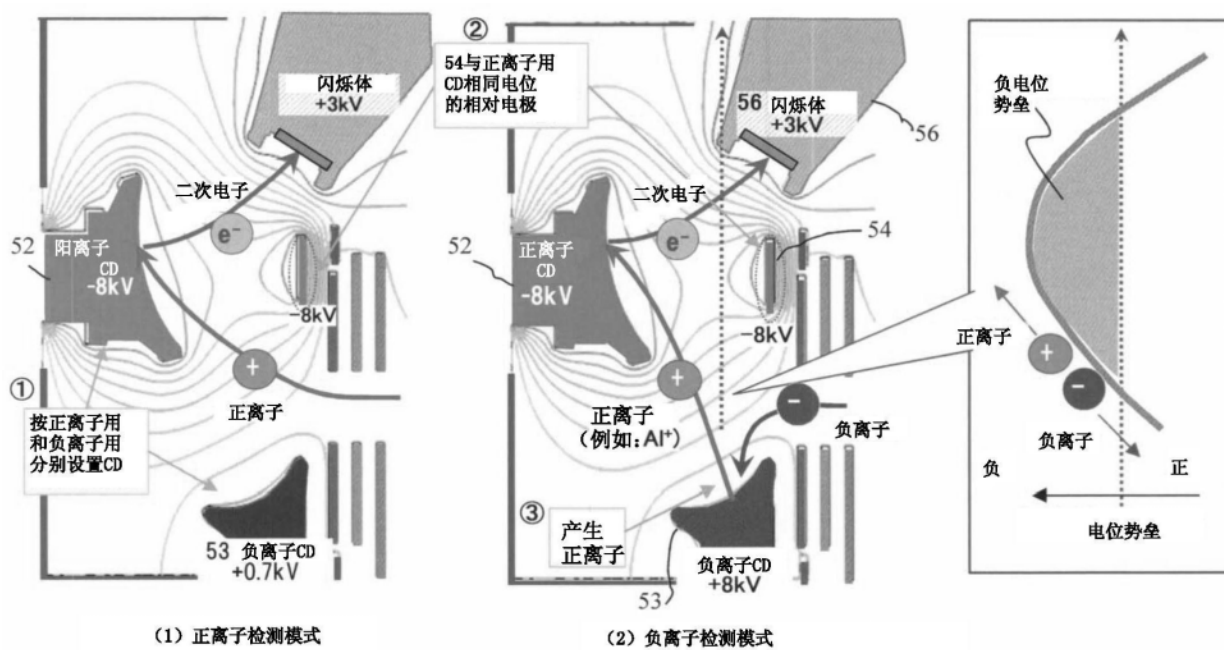
(1) 检测正离子时

图3A



(2) 检测负离子时

图3B



(1) 正离子检测模式

(2) 负离子检测模式

图4

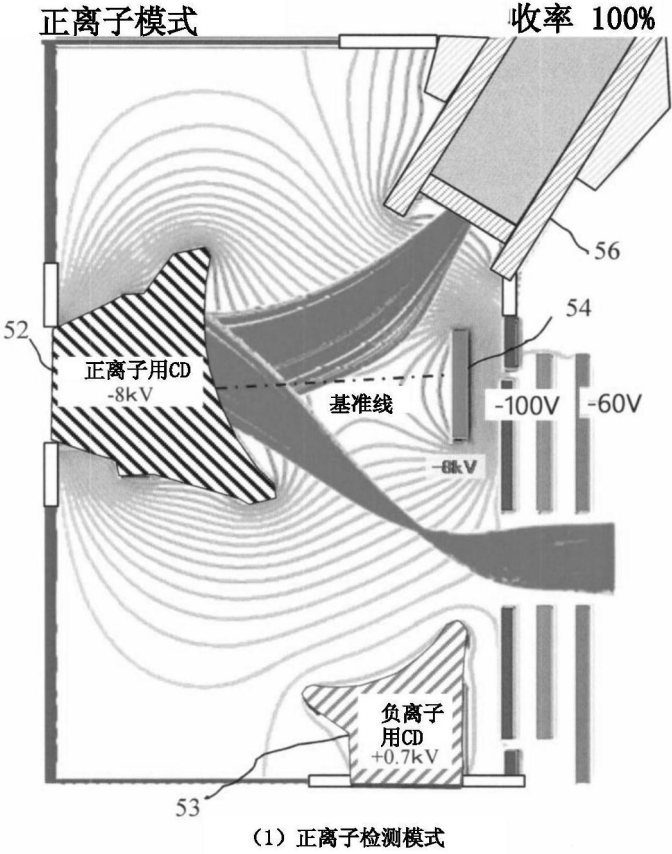


图5A

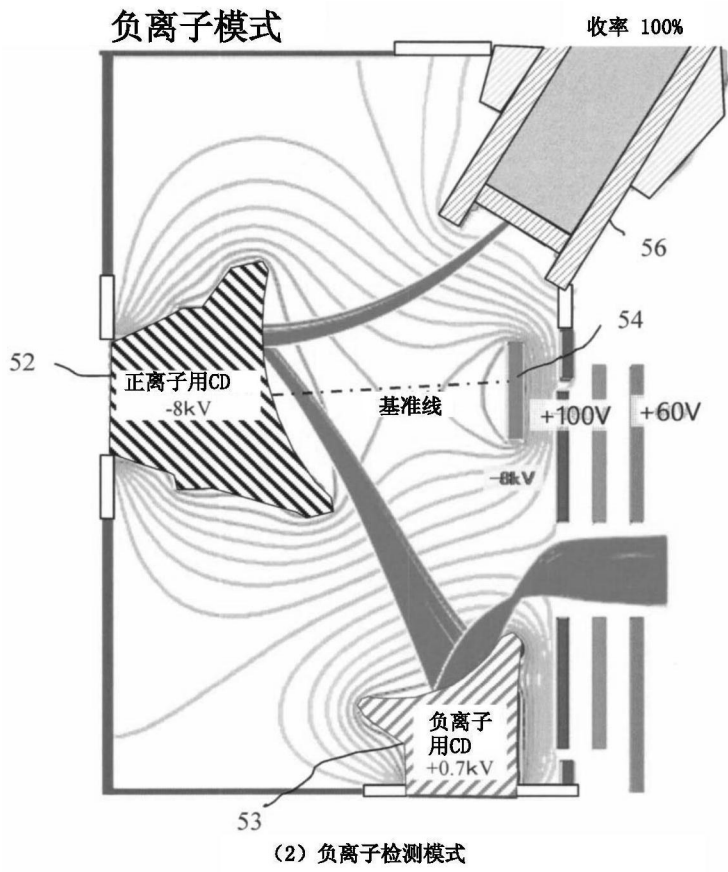
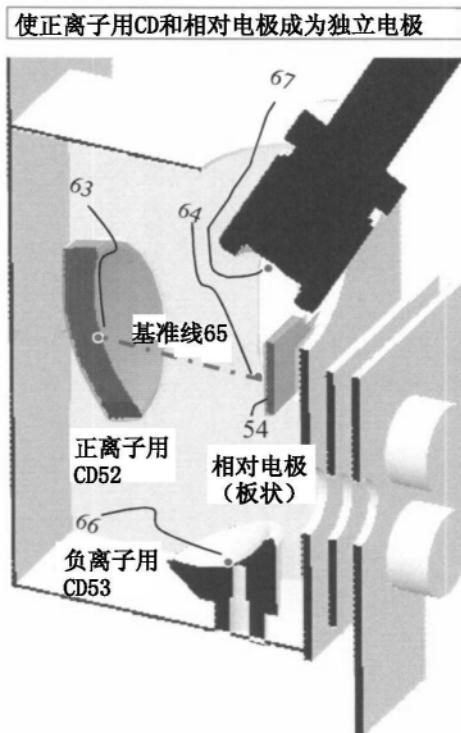


图5B



对于正离子用CD和相对电极能够施加不同的电压

图6

正离子用CD与相对电极一体化



图7

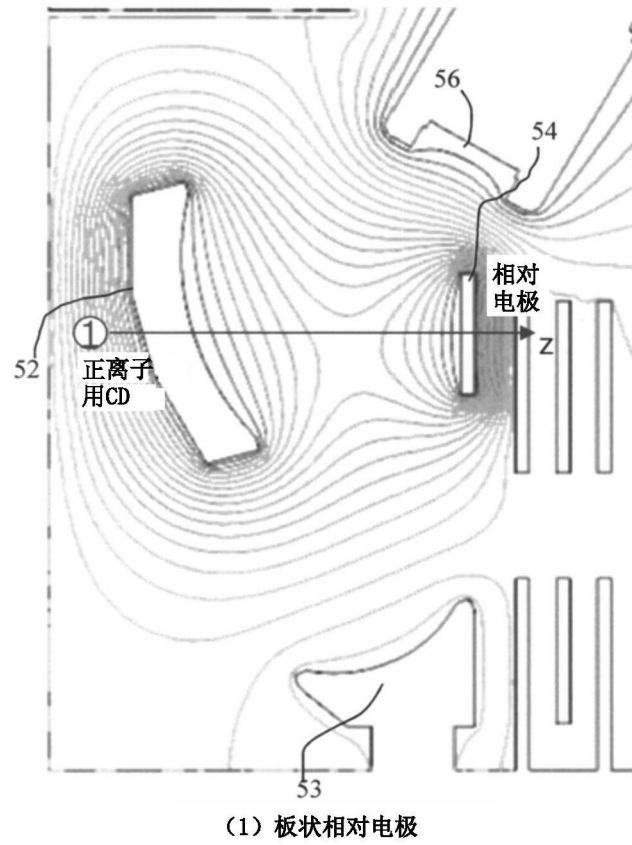


图8A

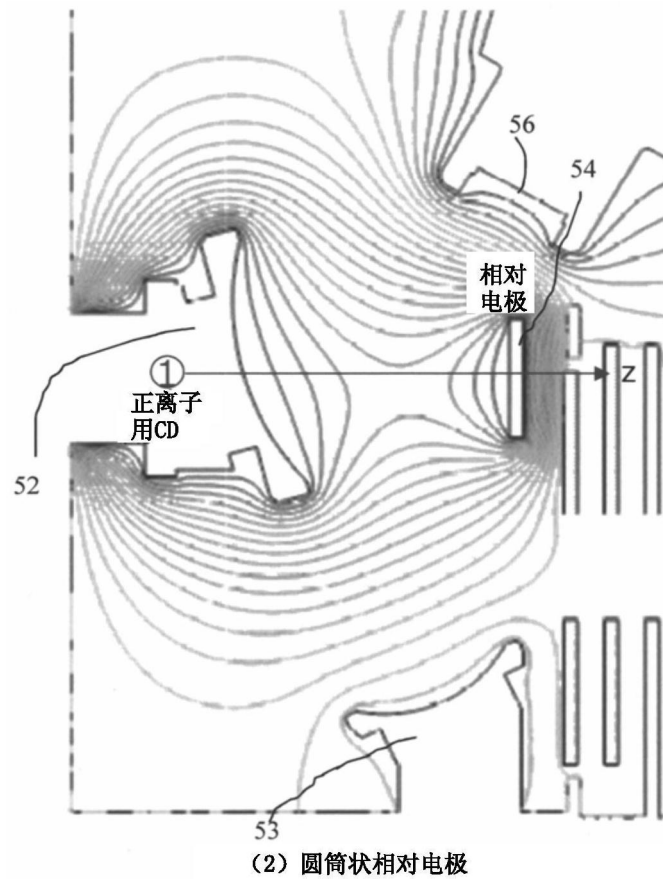


图8B

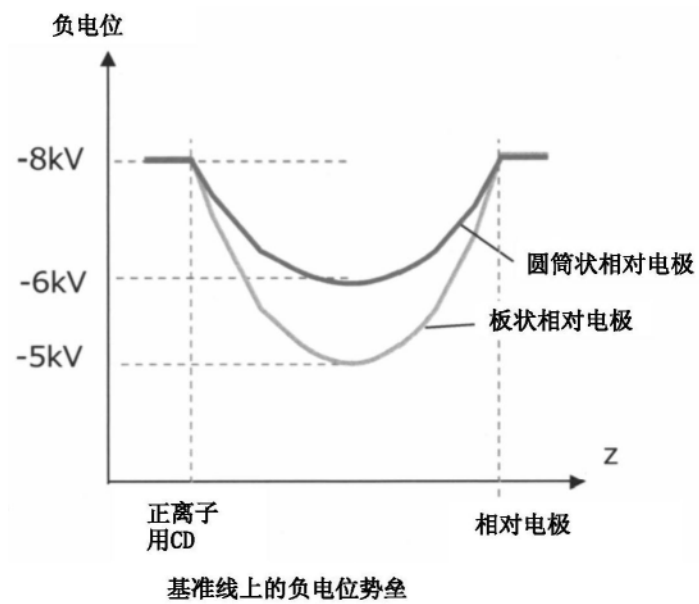


图9

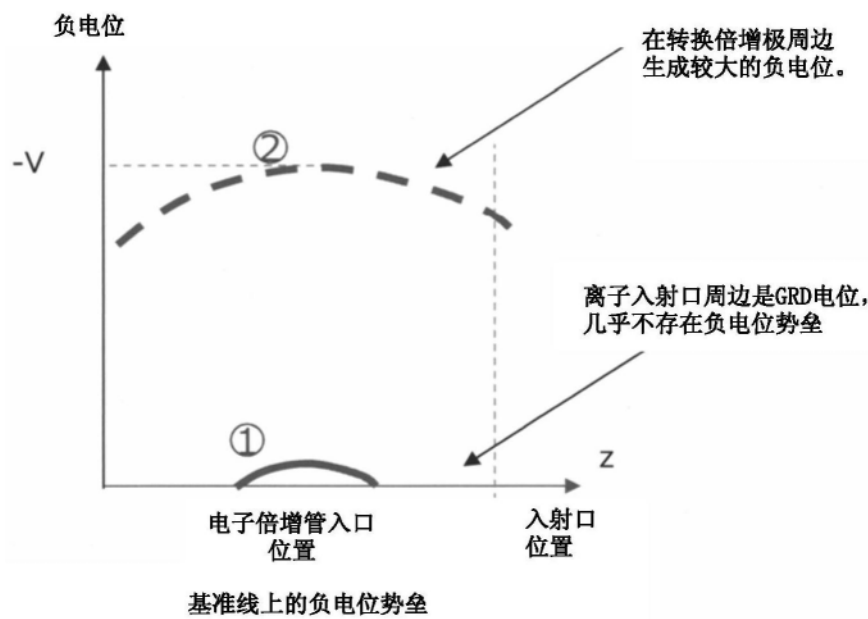


图10

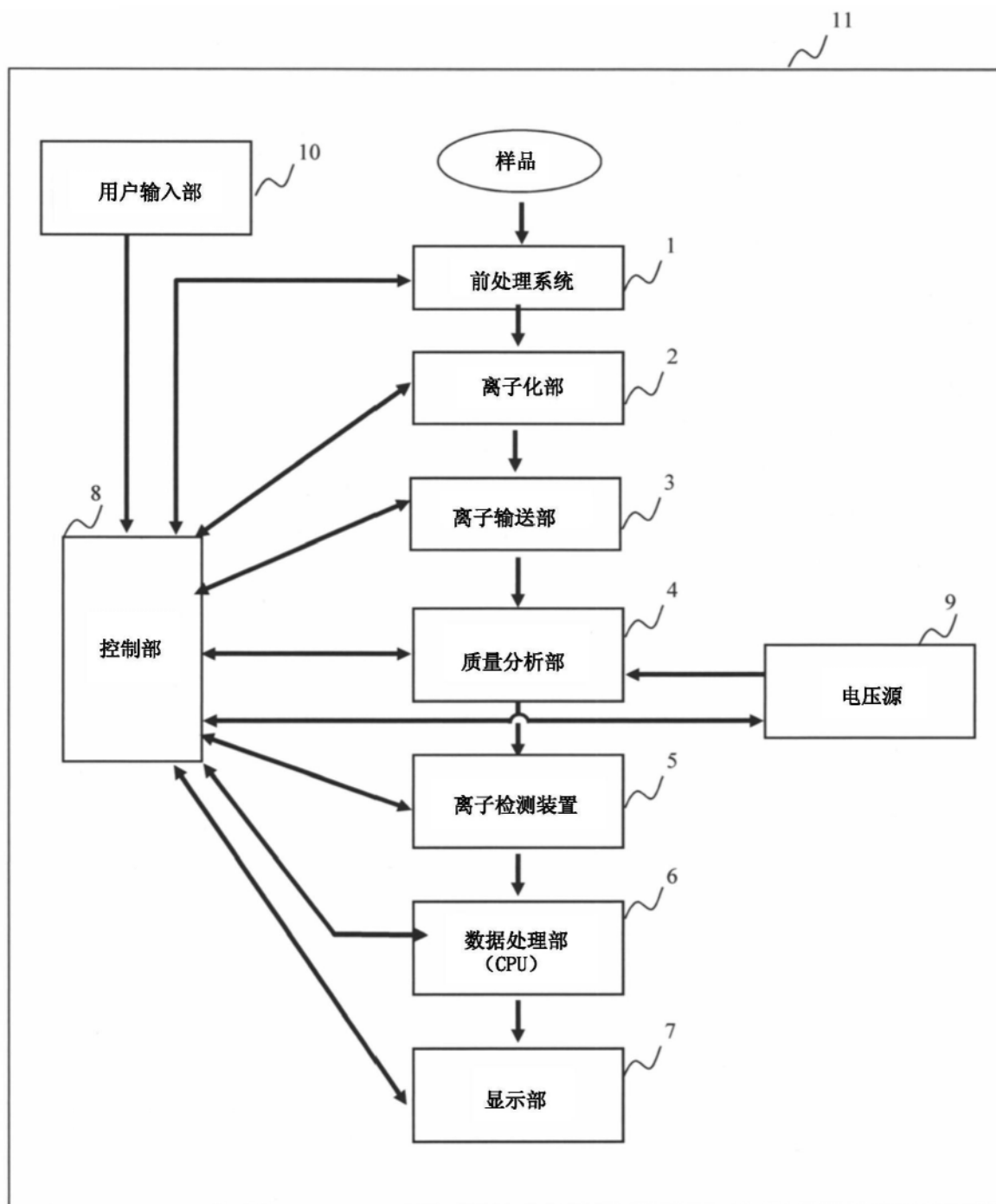


图11

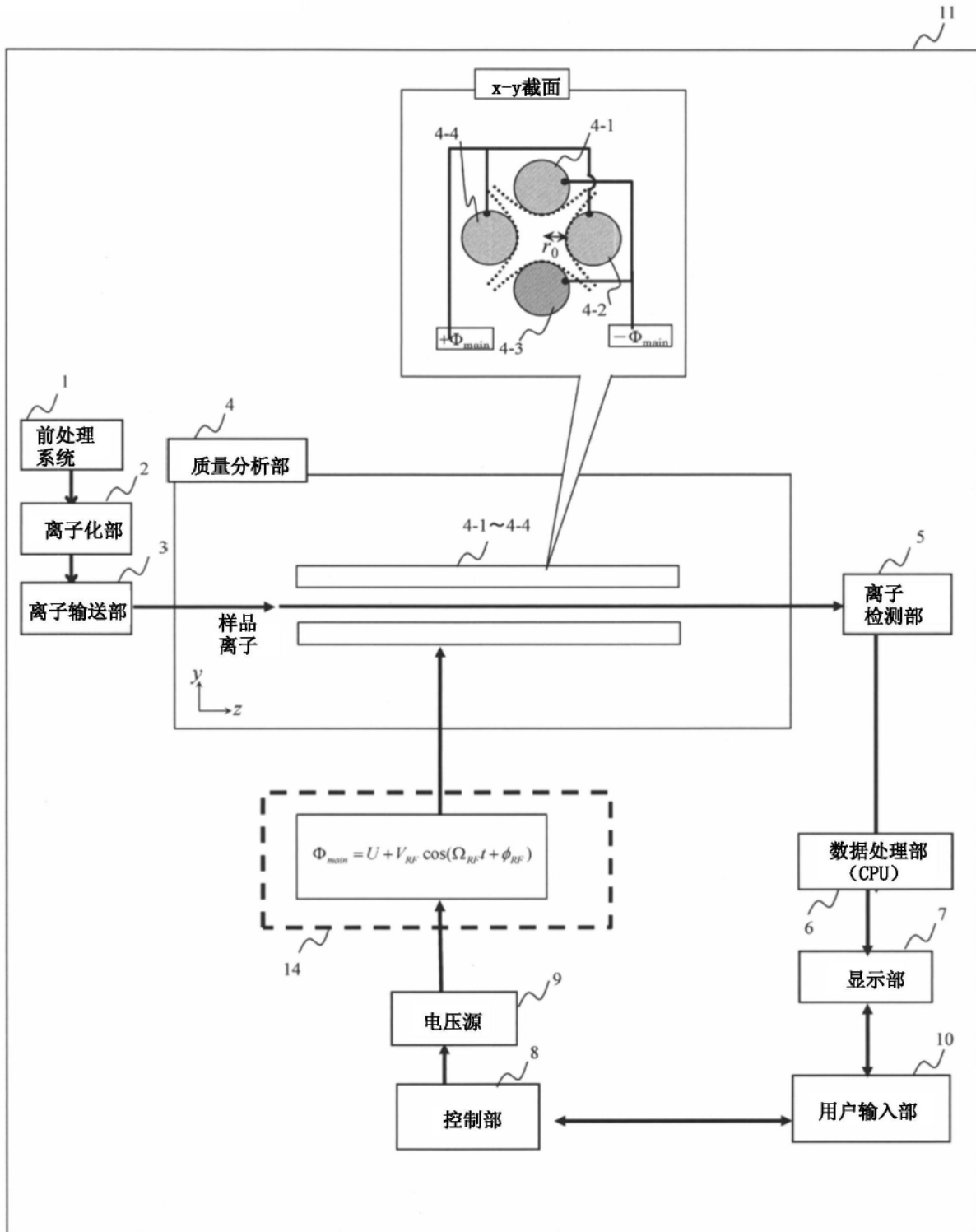


图12

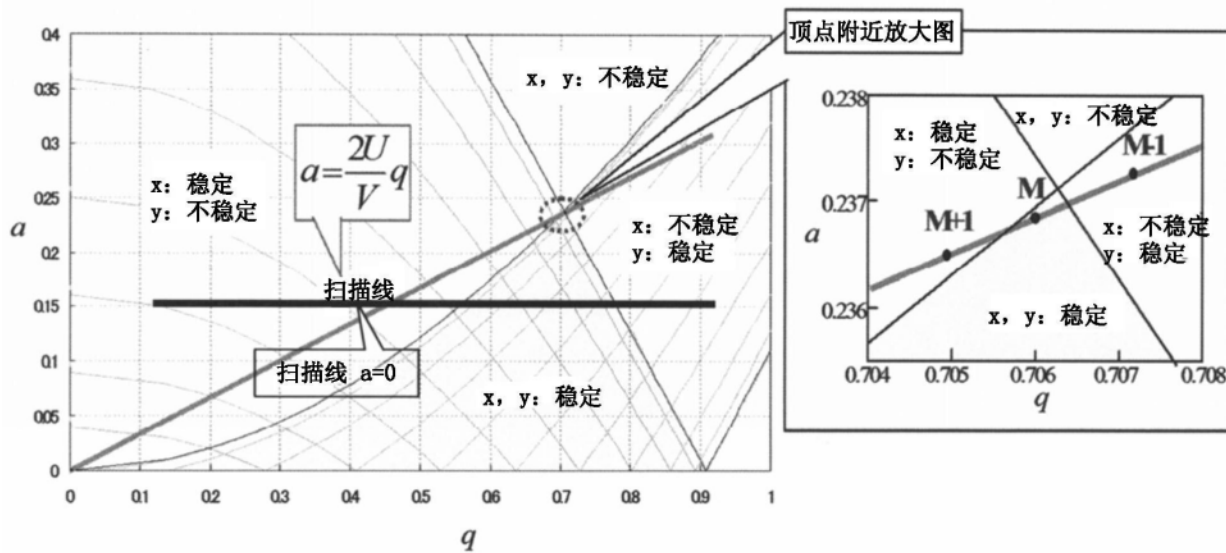


图13

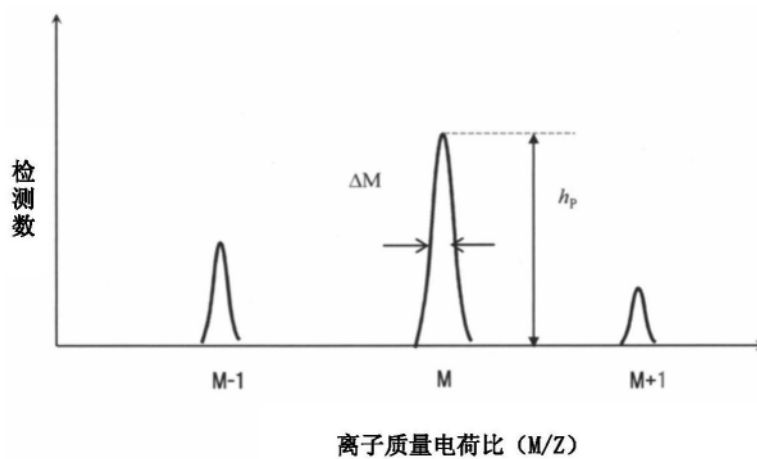


图14

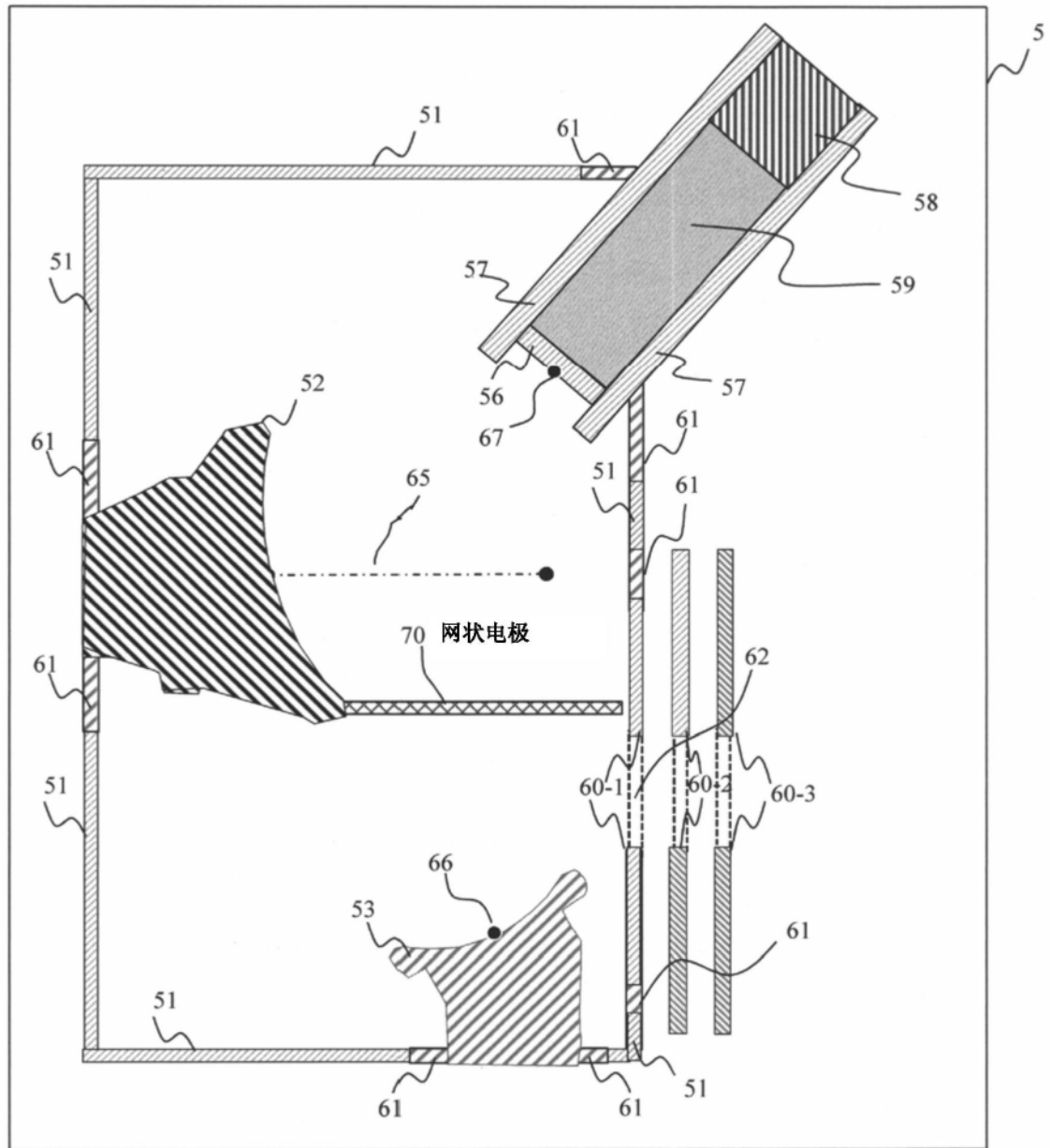


图15

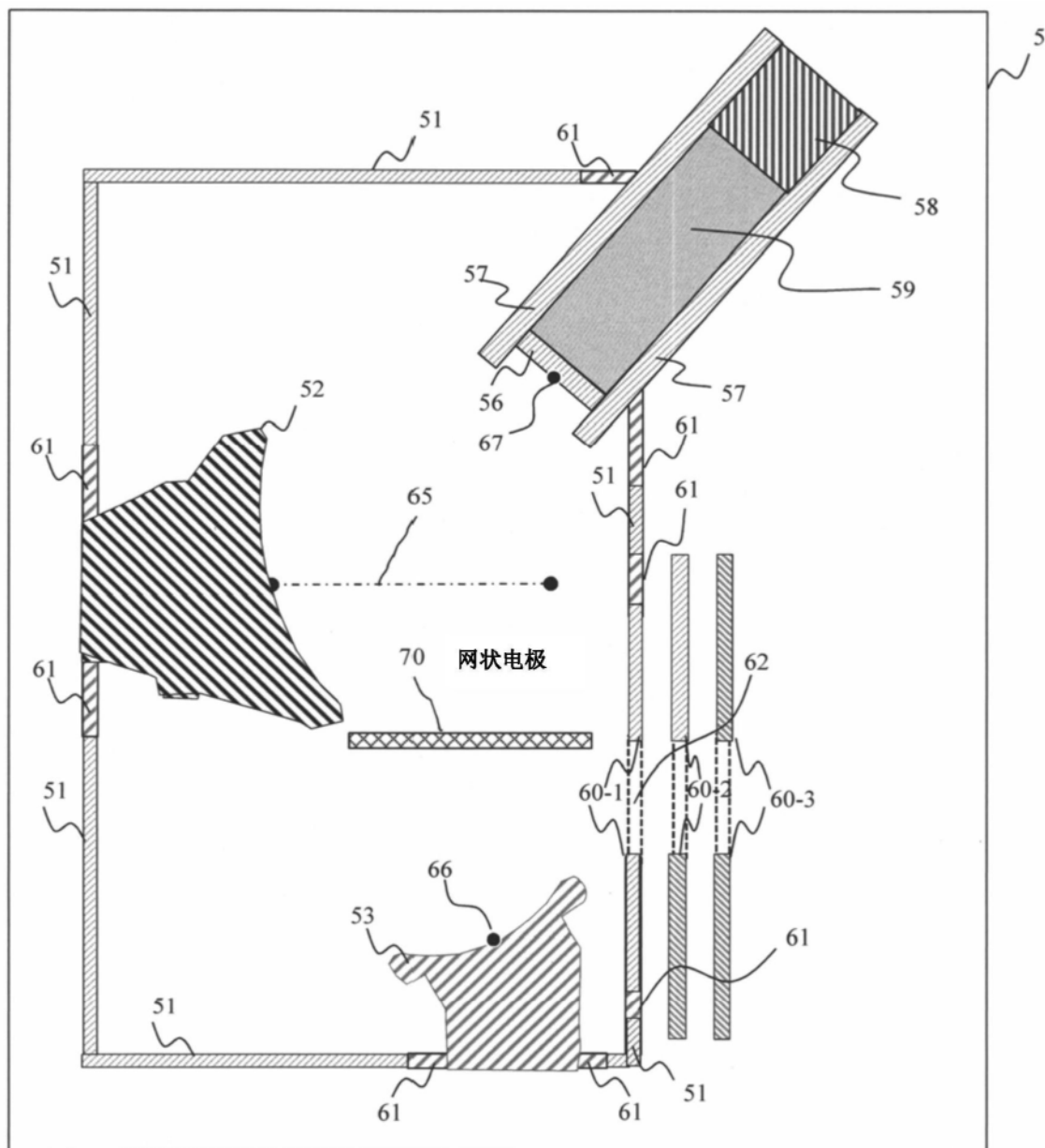


图16

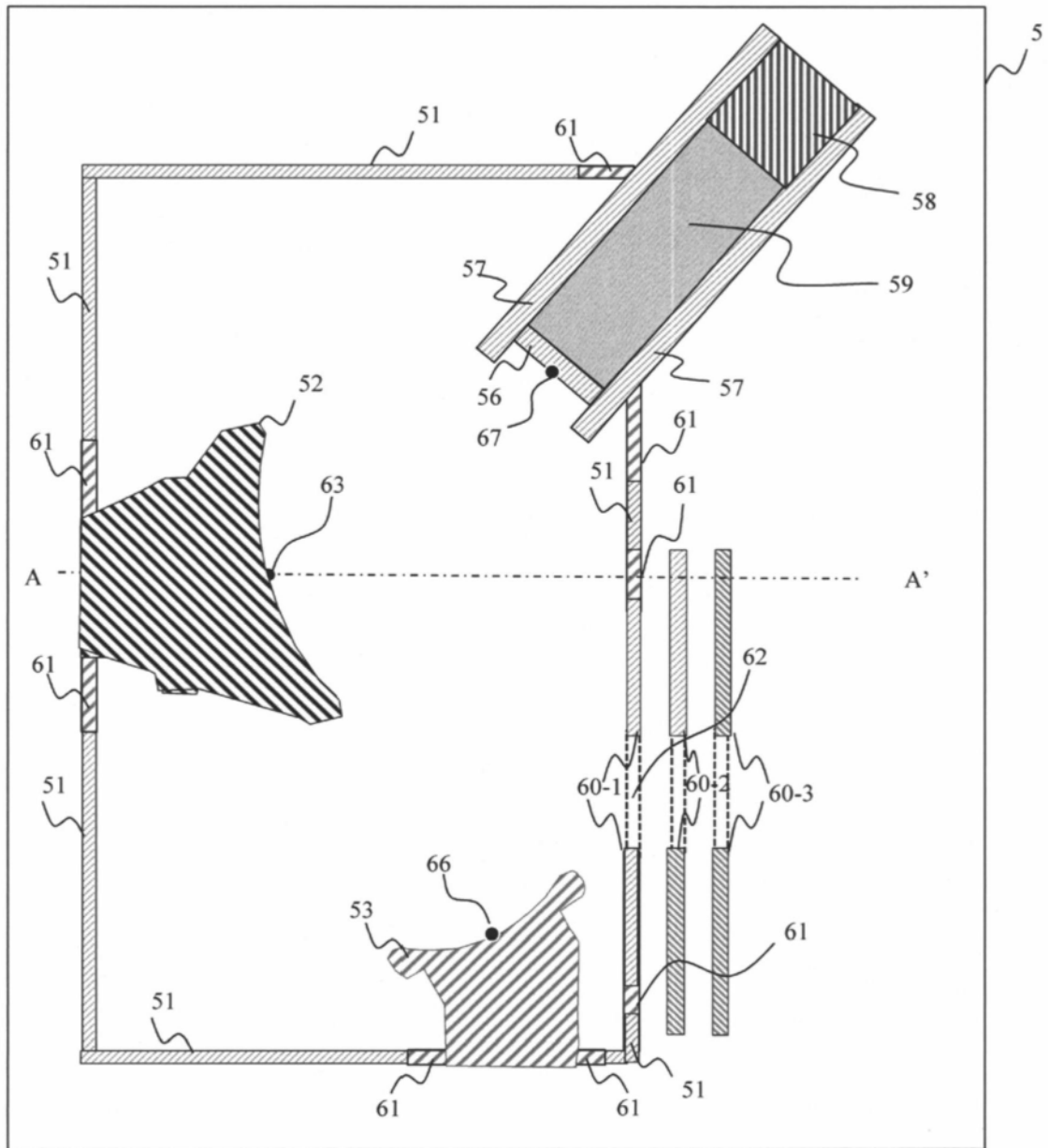


图17

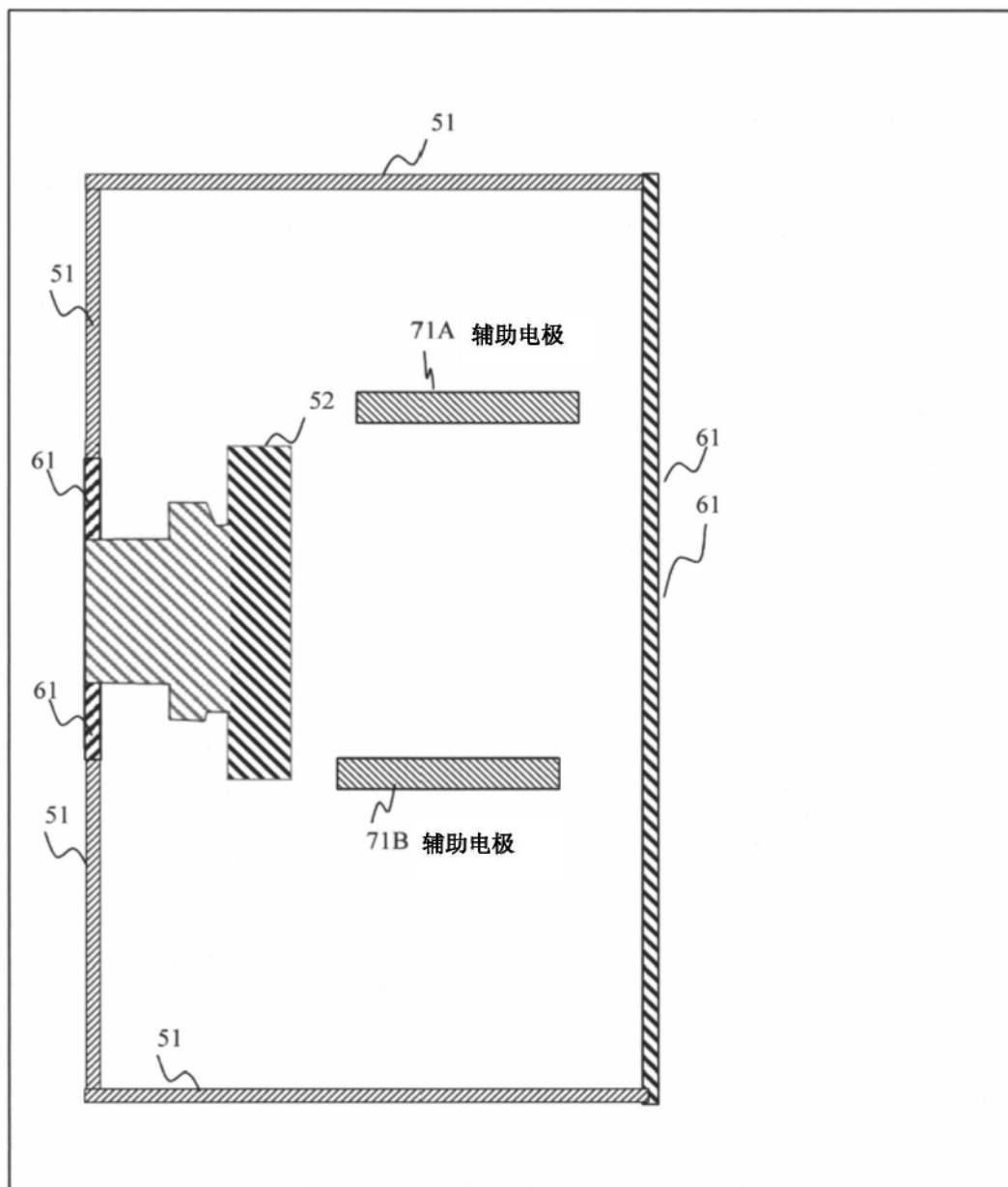


图18

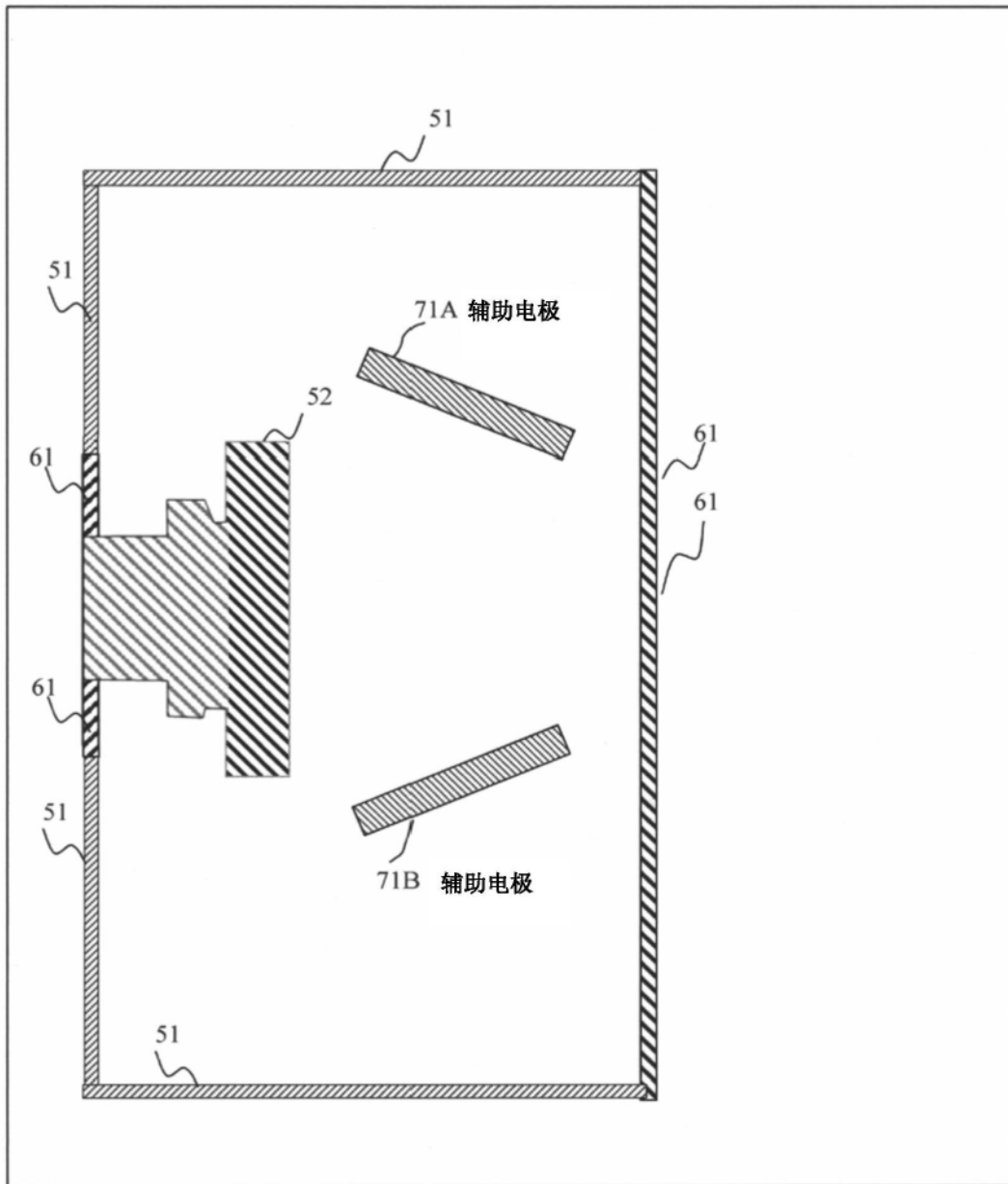


图19

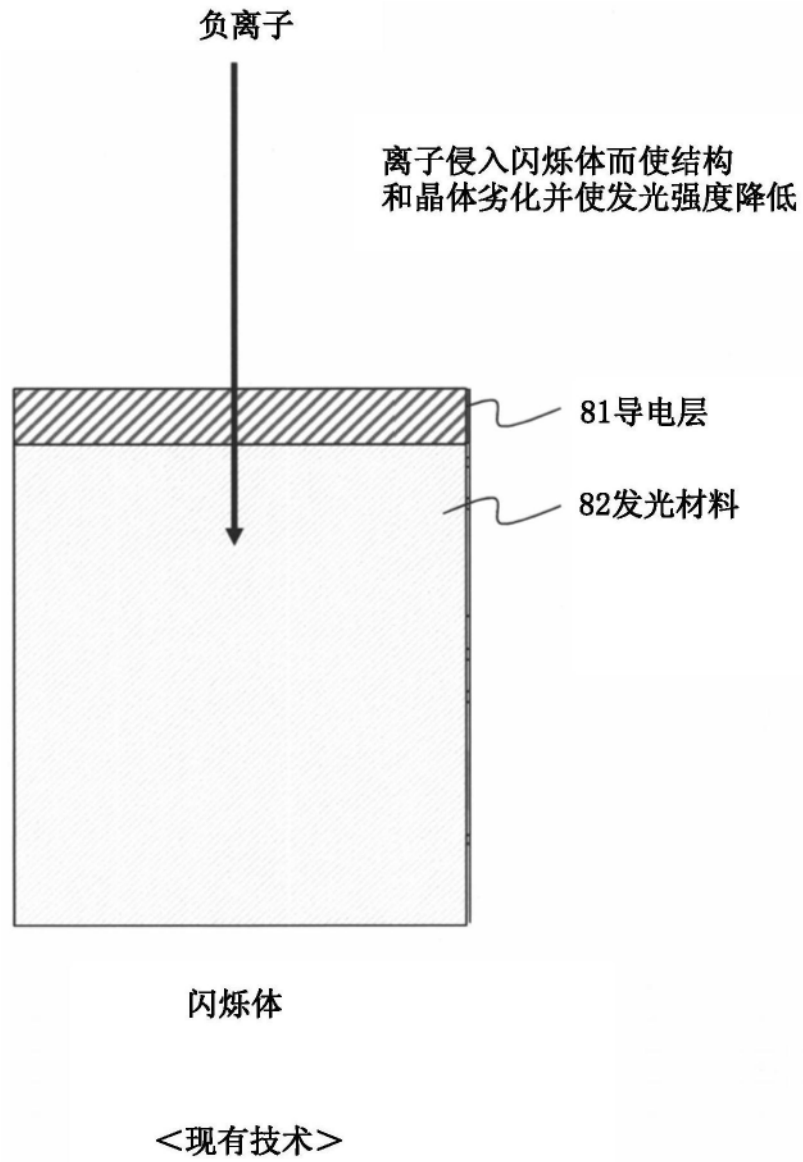


图20