



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103456596 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201310218253. 1

US 2003/0122069 A1, 2003. 01. 03,

(22) 申请日 2013. 06. 04

JP H10-275588 A, 1998. 10. 13,

(30) 优先权数据

US 2010/0264307 A1, 2010. 10. 21,

2012-126926 2012. 06. 04 JP

审查员 邢玉良

(73) 专利权人 株式会社日立高新技术

地址 日本东京都

(72) 发明人 诸熊秀俊 石黑浩二 熊野峻

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 张敬强 严星铁

(51) Int. Cl.

H01J 49/42(2006. 01)

G01N 27/62(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102468111 A, 2012. 05. 23,

CN 101820979 A, 2010. 09. 01,

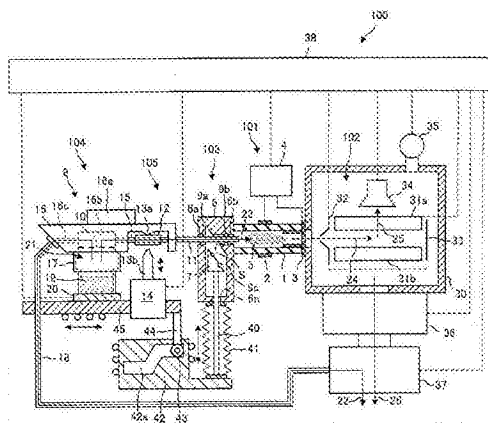
权利要求书2页 说明书16页 附图15页

(54) 发明名称

质量分析装置

(57) 摘要

本发明提供质量分析装置(100),其测定试样的更换容易,且能抑制带水。该质量分析装置具有:分离被离子化的试样气体的质量分析部(102);利用来自质量分析部的差动排气对内部进行减压,并对上述试样气体进行离子化的离子源(101);使测定试样气化,并且产生试样气体的试样容器(17);将在试样容器产生的试样气体导入离子源的细管(11);连接试样容器与细管,且开闭自如的弹性管(12);以夹住弹性管的方式关闭或打开弹性管的堰(13a、13b);以及使试样容器、细管以及弹性管一体化,并能一并地从主体装卸的筒(8)。试样容器在筒的脱离状态时,能相对于筒装卸。



1. 一种质量分析装置,其特征在于,  
具有:  
分离被离子化的试样气体的质量分析部;  
利用来自上述质量分析部的差动排气对内部进行减压,并对上述试样气体进行离子化的离子源;  
装有测定试样,使上述测定试样气化,并且产生上述试样气体的试样容器;  
将在上述试样容器产生的上述试样气体导入上述离子源的细管;  
连接上述试样容器与上述细管,且开闭自如的弹性管;  
以夹住上述弹性管的方式关闭或打开上述弹性管的堰;以及  
使上述试样容器、上述细管以及上述弹性管一体化,并能一并地从主体装卸的筒。
2. 根据权利要求1所述的质量分析装置,其特征在于,  
上述堰是一对堰,间歇性地互相远离,从而间歇性地打开上述弹性管。
3. 根据权利要求2所述的质量分析装置,其特征在于,  
上述一对堰中的一方是以接近上述弹性管的方式固定在上述筒上,在上述筒脱离时,与上述筒一起脱离的固定堰,  
上述一对堰中的另一方是在上述筒的安装状态时,进行相对于上述固定堰接近或远离的运动,在上述筒脱离时,残留在质量分析装置的上述主体侧,并从上述筒离开的移动堰。
4. 根据权利要求1~3任一项所述的质量分析装置,其特征在于,  
上述试样容器在上述筒的脱离状态时,能相对于上述筒装卸。
5. 根据权利要求1~3任一项所述的质量分析装置,其特征在于,  
具有在上述筒的安装状态时,加热上述试样容器内的上述测定试样的加热机构,  
上述加热机构在上述筒脱离时,残留在质量分析装置的上述主体侧,并从上述筒离开。
6. 根据权利要求1~3任一项所述的质量分析装置,其特征在于,  
具有:  
设在上述筒上,连接在上述试样容器与上述弹性管上的气室;  
设在上述筒上,从上述筒的外侧到达上述气室的贯通孔;以及  
在上述筒的安装状态时,连接在上述贯通孔上,并经过上述贯通孔与上述气室对上述试样容器内进行减压的减压机构,  
上述气室与上述贯通孔在上述筒脱离时,与上述筒一体地脱离,  
上述减压机构在上述筒脱离时,残留在质量分析装置的上述主体侧,并从上述筒离开。
7. 根据权利要求6所述的质量分析装置,其特征在于,  
具有气体过滤器,其设在上述贯通孔内,吸附上述贯通孔内的上述试样气体,在上述筒脱离时,与上述筒一体地脱离。
8. 根据权利要求1~3任一项所述的质量分析装置,其特征在于,  
具有:  
设在上述筒上,连接在上述试样容器与上述弹性管上的气室;以及  
设在上述筒上,在上述筒的安装状态时,加热上述气室内的上述试样气体的气体加热机构,  
上述气室与上述气体加热机构在上述筒脱离时,与上述筒一体地脱离。

9. 根据权利要求1~3任一项所述的质量分析装置,其特征在于,  
具有:

设在上述筒上,连接在上述试样容器与上述弹性管上的气室;以及  
在上述筒的安装状态时,向上述气室导入流体并稀释上述试样气体的稀释机构,  
上述气室在上述筒脱离时,与上述筒一体地脱离,  
上述稀释机构在上述筒脱离时,残留在质量分析装置的上述主体侧,并从上述筒离开。

10. 根据权利要求9所述的质量分析装置,其特征在于,

具有在上述筒的安装状态时,加热上述稀释机构内的上述流体的流体加热机构,  
上述流体加热机构在上述筒脱离时,残留在质量分析装置的上述主体侧,并从上述筒  
离开。

11. 根据权利要求1~3任一项所述的质量分析装置,其特征在于,

上述离子源通过从上述细管导入上述试样气体,使内压上升,在上述内压为100Pa~  
10000Pa时,使上述试样气体离子化,

上述质量分析部在与上述离子源的内压的上升连动地上升的内压转为下降,且降低为  
0.1Pa以下时,分离离子化了的上述试样气体。

12. 根据权利要求1~3任一项所述的质量分析装置,其特征在于,

具有:

插入孔,其设在上述离子源上,通过插入上述细管,在对与上述细管之间进行密封的状  
态下连接上述细管与上述离子源,通过拔去上述细管,解除上述细管与上述离子源的连接;  
以及

对上述插入孔进行开闭的开闭阀,

伴随用于插入的上述细管向上述插入孔的前进移动,上述细管与上述开闭阀接近,在  
上述细管与上述开闭阀的距离缩短到第一规定距离时,上述开闭阀开始开阀,使上述细管  
通过,

伴随用于上述细管从上述插入孔拔去的后退移动,上述细管被拔去,并远离上述插入  
孔,在上述细管与上述插入孔的距离增长到第二规定距离时,上述开闭阀结束闭阀。

## 质量分析装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及质量分析装置,尤其涉及适于小型轻量化的质量分析装置。

### 背景技术

[0002] 在质量分析装置中,利用质量分析部对离子化的测定试样(试样气体)进行质量分析。质量分析部被收放在真空房间内,在0.1Pa以下的高真空中被保管,另一方面,试样气体的离子化利用在专利文献1所示的大气压下离子化的方式、在专利文献2所示那样的10~100Pa左右的减压下离子化的方式,因此进行离子化的环境下的压力与进行质量分析的环境下的压力存在差。因此,在将质量分析部的真空度(压力)维持为能质量分析的范围的状态下,为了将离子化了的试样气体导入质量分析部,提出了专利文献3所示的差动排气方式。另外,在专利文献4中,除了差动排气方式,还提出了将离子化了的试样气体间歇性地导入质量分析部的方式。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献1:US7064320

[0005] 专利文献2:US4849628

[0006] 专利文献3:US7592589

[0007] 专利文献4:W02009/023361

[0008] 根据专利文献4的将离子化了的测定试样间歇性地导入质量分析部的方式,在停止导入的期间恢复由于导入而下降的质量分析部的真空度,能够在高真空下实施质量分析。在该方式中,即使小型的真空泵,也能够使质量分析部为高真空,因此有利于质量分析装置的小型轻量化。

[0009] 但是,在专利文献4的将离子化了的试样气体间歇性地导入质量分析部的方式中,有可能产生在用于调整间歇导入的试样气体的气体量的利用不锈毛细管或夹阀开闭的硅管上残留上次测定的试样气体的带水的问题(污染问题)。作为该对策,考虑加热不锈毛细管或硅管,从而防止污染的方法。但是,该方法会导致加热器或其电源等的增设,因此无法适用于质量分析装置的小型轻量化。另外,一般地,为了通过加热防止污染,需要将配管等加热为200℃以上,其结果,将硅管加热为200℃以上是不恰当的。

[0010] 因此,期望在每次测定时更换(更换测定试样)不锈毛细管或硅管等有可能产生污染问题的部位。但是,通过重新产生该更换作业,质量分析装置的质量分析的作业必然变得麻烦。即,如果与更换试样一起进行具有产生污染问题(带水)的可能性的部位的更换,则是有用的。

### 发明内容

[0011] 因此,本发明所要解决的课题在于提供测定试样的更换容易,并能够抑制带水的质量分析装置。

[0012] 为了解决上述课题,本发明的特征在于,具有:

- [0013] 分离被离子化的试样气体的质量分析部；
- [0014] 利用来自上述质量分析部的差动排气对内部进行减压,并对上述试样气体进行离子化的离子源；
- [0015] 装入上述试样,使上述测定试样气化,并且产生上述试样气体的试样容器；
- [0016] 将在上述试样容器产生的上述试样气体向上述离子源导入的细管；
- [0017] 连接上述试样容器与上述细管,且开闭自如的弹性管；
- [0018] 以夹住上述弹性管的方式关闭或打开上述弹性管的堰;以及
- [0019] 使上述试样容器与上述细管以及上述弹性管一体化,并能一并地从主体装卸的筒。
- [0020] 另外,本发明是一种质量分析装置,其特征在于,具有:
- [0021] 分离被离子化的试样气体的质量分析部；
- [0022] 利用来自上述质量分析部的差动排气对内部进行减压,并使上述试样气体离子化的离子源；
- [0023] 将上述试样气体导入上述离子源的细管；
- [0024] 插入孔,其设在上述离子源,通过插入上述细管,在对与上述细管之间进行密封的状态下连接上述细管与上述离子源,通过拔出上述细管,解除上述细管与上述离子源的连接;以及
- [0025] 开闭上述插入孔的开闭阀,
- [0026] 伴随用于插入的上述细管向上述插入孔的前进移动,上述细管与上述开闭阀接近,在上述细管与上述开闭阀的距离缩短到第一规定距离时,上述开闭阀开始开阀,使上述细管通过,
- [0027] 伴随用于上述细管从上述插入孔拔去的后退移动,拔出上述细管,远离上述插入孔,在上述细管与上述插入孔的距离增长到第二规定距离时,上述开闭阀结束闭阀。
- [0028] 本发明的效果如下。
- [0029] 根据本发明,能够提供测定试样的更换容易,并能够抑制带水的质量分析装置。另外,上述以外的课题、结构及效果根据以下的实施方式的说明变得明确。

## 附图说明

- [0030] 图1A是本发明的第一实施方式的质量分析装置的结构图。
- [0031] 图1B是本发明的第一实施方式的质量分析装置的质量分析部的结构图。
- [0032] 图2A是表示在质量分析装置的主体上安装筒的样式的图。
- [0033] 图2B是表示在质量分析装置的主体上安装筒后的样式的图。
- [0034] 图2C是表示从筒取下试样容器的样式的图。
- [0035] 图3A是表示将细管插入离子源的样式的图(其一)。
- [0036] 图3B是表示将细管插入离子源的样式的图(其二)。
- [0037] 图3C是表示将细管插入离子源的样式的图(其三)。
- [0038] 图3D是表示将细管插入离子源的样式的图(其四)。
- [0039] 图4A是利用本发明的第一实施方式的质量分析装置实施的质量分析方法的流程图(其一)。

[0040] 图4B是利用本发明的第一实施方式的质量分析装置实施的质量分析方法的流程图(其二)。

[0041] 图5是表示伴随夹阀的开闭(a)的、离子源(电介质容器)内的压力(b)的变动与质量分析部(真空房间)内的压力(c)的变动的图表。

[0042] 图6与质量分析部的质量分析方法(电压扫描方式)顺序(离子蓄积-排气等待时间-离子选择-离子离解-质量扫描(分离))对应,(a)是表示滑动阀的开闭的图表,(b)是表示阻挡放电部的压力的图表,(c)是表示质量分析部的压力的图表,(d)是表示阻挡放电电极交流电压的图表,(e)是表示孔DC电压的图表,(f)是表示内盖电极/终端盖电极DC电压的图表,(g)是表示贮存偏斜DC电压的图表,(h)是表示贮存RF电压的图表,(i)是表示辅助交流电压的图表,(j)是表示离子检测器的接通断开的图表。

[0043] 图7与质量分析部的质量分析方法(频率扫描方式)的顺序(离子蓄积-排气等待时间-离子选择-离子离解-质量扫描(分离))对应,(a)是表示夹阀的开闭的图表,(b)是表示阻挡放电部的压力的图表,(c)是表示质量分析部的压力的图表,(d)是表示阻挡放电电极交流电压的图表,(e)是表示孔DC电压的图表,(f)是表示内盖电极/终端盖电极DC电压的图表,(g)是表示贮存偏斜DC电压的图表,(h)是表示贮存RF电压的图表,(i)是表示辅助交流电压的图表,(j)是表示离子检测器的接通断开的图表。

[0044] 图8是本发明的第一实施方式的变形例的质量分析装置的主要部分的结构图。

[0045] 图9是本发明的第二实施方式的质量分析装置的试样导入部的结构图。

[0046] 图10是本发明的第三实施方式的质量分析装置的试样导入部的结构图。

[0047] 图中:1—电介质容器(电介质隔壁),2—阻挡放电电极,3—孔,4—阻挡放电源,5—阻挡放电部,6—滑动阀容器(阀容器),6a—外侧插入孔,6b—插入孔,6c—贯通孔,7—滑动阀阀体(阀体),8—筒,9a—第一O环,9b—第二O环,9c—阀体O环,10—过滤器,11—细管(毛细管),12—弹性管,13a—固定堰(夹阀的一对堰),13b—移动堰(夹阀的一对堰),14—夹阀驱动部,15—试样气体配管,16—筒主体(试样容器盖),16a—筒把手,16b—气室,16c、16d—贯通孔,16e、16f—钩,17—试样容器,18—减压配管(减压机构),19—测定试样,20—加热器(加热机构),21—头空间,22—被排出的试样气流,23—所测定的试样气流,24—试样分子离子流,25—被质量分离的试样分子离子流,26—从真空房间排出的气流,30—真空房间,31a、31b、31c、31d—直线离子贮存电极(上下,左右),32—内盖电极,33—终端盖电极,34—离子检测器,35—真空量计,36—涡轮分子泵,37—粗真空泵,38—控制电路,39a—直线离子贮存电极用电源(贮存RF电压+辅助交流电压),39b—直线离子贮存电极用电源(贮存RF电压),40—阀体轴,41—真空波纹管,42—槽凸轮(从动滑块(直动从动件),主动滑块(直进主动件)),42a—凸轮槽,43—导向辊(从动销),43a—从动滑块(直动从动件),44—导向辊轴,45—试样导入部基座(主动滑块,直进主动件),45a—钩,46—稀释用配管(稀释机构),47—流量控制部(稀释机构),48—配管加热器(流体加热机构),49—外气(大气)流,50—气体过滤器,51—气室金属容器,52—金属容器加热器(气体加热机构),100—质量分析装置,101—离子源,102—质量分析部,103—滑动阀(开闭阀),104—试样导入部,105—夹阀,S—插入孔6b的开口面,D1—第一规定距离,D2—第二规定距离。

## 具体实施方式

[0048] 接着,一边适当参照附图一边详细地说明本发明的实施方式。另外,在各图中,对共同的部分标注相同的符号并省略重复的说明。

[0049] (第一实施方式)

[0050] 图1A表示本发明的第一实施方式的质量分析装置100的结构图。质量分析装置100具有真空房间30。在真空房间30上串联地连接有涡轮分子泵36与粗真空泵37。由此,能够将真空房间30内减压为大约0.1Pa以下的高真空。在真空房间30中设有真空量计35,能够测定真空房间30内的真空度(压力)。所计测的真空度被发送到控制电路38。在控制电路38中,根据接收的真空度,控制涡轮分子泵36与粗真空泵37的运转。在真空房间30中收放质量分析部102。详细结构将于后述,在质量分析部102中,实施离子蓄积、排气等待、离子选择、离子离解、质量扫描等,能够从离子化了的测定试样19分离目标离子。

[0051] 在真空房间30中,在用于导入离子化了的测定试样19的入口设有孔3。孔3的孔径能够为 $\phi 0.1\text{mm} \sim \phi 1\text{mm}$ 左右。在孔3上连接有离子源101。离子源101具有电介质容器(电介质隔壁)1与阻挡放电电极2。电介质容器1两端开口,呈管(管)状。一端的开口通过孔3连接在真空房间30上。另一端的开口连接在滑动阀103的滑动阀容器(阀容器)6上。在电介质容器1中插入贯通滑动阀容器6,并从该另一端的开口插入的细管(毛细管)11。细管11为了抑制测定试样19等向电介质容器1流入,电介质容器1内通过孔3进行差动排气,从而减压。

[0052] 在阻挡放电电极2与孔3之间能通过电介质容器(电介质隔壁)1施加交流电压与DC电压。在阻挡放电电极2与孔3之间产生的磁力线及电力线贯通电介质容器1。通过阻挡放电用交流电源4在阻挡放电电极2上施加交流电压,在孔3上施加DC电压。该交流电压及DC电压的接通断开等控制由控制电路38进行。并且,通过施加交流电压,在电介质容器1的内侧充电的电荷向孔3放电。该放电时产生的等离子体或热电子对在电介质容器1内流通的测定试样19气化了了的试样气体等进行离子化。

[0053] 滑动阀103具有滑动阀容器(阀容器)6、从滑动阀容器6的外侧向内侧贯通的三个孔即外侧插入孔6a、插入孔6b及贯通孔6c。滑动阀容器6通过插入孔6b连接在离子源101上。外侧插入孔6a与插入孔6b的孔径大致相等,是 $\phi 3\text{mm}$ 左右,配置为互相的中心轴在一条直线上一致。外侧插入孔6a的中心轴与插入孔6b的中心轴的延长线一致。由此,细管11能够同时贯通外侧插入孔6a与插入孔6b。因此,外侧插入孔6a作为使细管11向插入孔6b的方向前进移动的导向件起作用。外侧插入孔6a使外部大气与滑动阀容器6内连通,插入孔6b使滑动阀容器6内与电介质容器1内连通。因此,插入孔6b看上去设在离子源101(电介质容器1)上。在插入孔6b中设有第二O环9b,通过插入细管11,能够在密封与该细管11之间的状态下气密地连接细管11与离子源101。相反地,通过从插入孔6b(离子源101)拔出细管11,能够解除细管11与离子源101的连接。同样地,外侧插入孔6a设在滑动阀容器6上,在外侧插入孔6a中设有第一O环9a。通过在滑动阀容器6中从外侧插入孔6a插入细管11,能够在密封细管11与该外侧插入孔6a之间的状态下气密地连接细管11与滑动阀容器6。相反地,通过从外侧插入孔6a(滑动阀容器6)拔出细管11,解除细管11与滑动阀容器6的连接并互相分离,从而能进行具备细管11的筒8从质量分析装置100的主体的装卸。在贯通孔6c中贯通有阀体轴40。

[0054] 另外,滑动阀103具有设在滑动阀容器6内的滑动阀阀体7、支撑滑动阀阀体7的阀体轴40。滑动阀阀体7从滑动阀容器6的内侧堵塞插入孔6b的开口面S,能够对滑动阀103进行闭阀。能够相对于滑动阀阀体7将插入孔6b的开口面S的周围视为阀座。也可以将由该阀

体与阀座构成的阀视为滑动阀(开闭阀)103。在该场合,视为滑动阀容器6收放滑动阀103。另外,为了提高堵塞插入孔6b时的密封度,在滑动阀阀体7上安装阀体O环9c。在与插入孔6b的开口面S相对的面上设有阀体O环9c,能够利用滑动阀阀体7与阀体O环9c可靠地堵塞开口面S。

[0055] 另外,滑动阀103具有密封外侧插入孔6a的第一O环9a、密封插入孔6b的第二O环9b、密封贯通孔6c且覆盖贯通孔6c的阀体轴40的露出部的真空波纹管41。滑动阀阀体7连接在阀体轴40的一端。滑动阀阀体7通过使阀体轴40从滑动阀容器6的外侧移动,开闭插入孔6b,从而能够开闭滑动阀103。阀体轴40的滑动阀容器6的外侧以不会真空劣化地进行拉出或推入的移动的方式由真空波纹管41覆盖。阀体轴40的另一端连接在槽凸轮(从动滑块,直动从动件)42上。槽凸轮(从动滑块,直动从动件)42能在纸面上沿上下方向移动。槽凸轮(从动滑块,直动从动件)42与阀体轴40、滑动阀阀体7为一体地移动。

[0056] 在槽凸轮42上形成凸轮槽42a。在凸轮槽42a中设有以沿凸轮槽42a移动的方式在凸轮槽42a内被约束的导向辊(从动销)43。导向辊(从动销)43通过导向辊轴44安装在试样导入部基座(主动滑块、直进主动件)45上。在试样导入部基座45上装载并固定有包括筒8的试样导入部104。试样导入部基座45能在沿细管11的方向(在纸面上左右方向)上滑动。另一方面,槽凸轮42能在沿阀体轴40的方向(在纸面上上下方向)上滑动。即,试样导入部基座45作为直进主动件在纸面上沿左右方向移动。槽凸轮42作为相对于该直进主动件的直动从动件,与该试样导入部基座45的移动连动,相对于其移动方向的左右方向,在垂直方向的纸面上沿上下方向移动(所谓的直动)。试样导入部基座45作为在纸面上沿左右方向移动的主动滑块起作用,槽凸轮42与主动滑块的移动连动,相对于其移动方向直动。

[0057] 当试样导入部基座45在沿细管11的方向的前后方向上滑动时,细管11与试样导入部基座45成为一体地滑动,能够从插入孔6b插入电介质容器1或拔出。另外,当试样导入部基座45进行该滑动时,通过凸轮槽42a与导向辊(从动销)43,槽凸轮42在沿阀体轴40的方向上滑动,滑动阀阀体7对通向电介质容器1的插入孔6b进行开闭。详细结构将于后述,但滑动阀阀体7在将用于从试样导入部104将测定试样19(试样气体)向离子源101导入的细管11插入离子源101(滑动阀容器6)时打开,在将细管11从离子源101(滑动阀容器6)拔出时关闭。通过该开闭动作,能够在对离子源101进行减压的状态下将细管11插入离子源101或拔出。

[0058] 试样导入部104具有装入测定试样19的试样容器17、减压配管(减压机构)18、加热器(加热机构)20、夹阀105以及细管11。试样容器17由筒主体(试样容器盖)16(过滤器10)盖上盖。过滤器10使气体通过,但液体不会通过,在测定试样19是液体的场合,防止测定试样19进入细管11或减压配管18。试样容器17通过气室16b与贯通孔16c,连接在减压配管(减压机构)18上。气室16b设在筒主体16上,并连接在试样容器17与弹性管12上。贯通孔16c设在筒主体16上,并从筒主体16的外侧贯通到气室16b。减压配管18在筒8相对于试样导入部104的主体为安装状态时,连接在贯通孔16c上,经过贯通孔16c与气室16b,对试样容器17内进行减压。即,减压配管18作为对试样容器17内进行减压的减压机构起作用。减压配管18连接在粗真空泵37上,能够对试样容器17内进行减压。由此,能够促进测定试样19的气化。另外,试样容器17内的压力能够通过减压配管18的传导与粗真空泵37的排气能力调整。加热器20对试样容器17进行加热,并对测定试样19进行加热。由此,能够促进测定试样19的气化。当利用减压配管18降低试样容器17内的压力,利用加热器20提高试样容器17内的测定试样19

的温度时,能够进一步促进测定试样19的气化。

[0059] 另外,试样导入部104具有筒8。筒8通过筒主体16使试样容器17、细管11、弹性管12一体化。这些是与带水相关的部件。并且,通过该一体化,筒8能够一并将试样容器17、细管11、弹性管12从试样导入部104的主体装卸。加热器20与减压配管18在筒8从试样导入部104的主体脱离时,残留在试样导入部104的主体侧,并从筒8离开。气室16b与贯通孔16c形成在筒主体16上,因此在筒8从试样导入部104的主体脱离时,作为筒8一体地脱离。

[0060] 夹阀105由成对的两个堰13a、13b、被两个堰13a、13b夹持的弹性管12构成。弹性管12连接在试样容器17与细管11之间。弹性管12当外力进行作用时,弹性地变形并瘪下而关闭,但该外力未进行作用时,弹性地恢复到原来的形状而打开,为开闭自如。作为弹性管12,能够使用硅管、橡胶管等。一对堰13a、13b以夹着弹性管12的方式相对地设置,通过互相靠近或远离,对弹性管12进行关闭或打开。一对堰中的一方的固定堰13a以接近弹性管12的方式固定在筒8的主体16上。固定堰13a一体地形成在筒主体16上。因此,在筒8从试样导入部104的主体脱离时,固定堰13a与筒主体16一起脱离。一对堰中的另一方的移动堰13b由被控制电路38控制的滑动阀驱动部14驱动,通过挤压弹性管12,实现作为阀的闭阀状态,通过停止挤压弹性管12,实现作为阀的开阀状态。移动堰13b在筒8安装在试样导入部104的状态时,相对于固定堰13a靠近或远离。移动堰13b在筒8从试样导入部104的主体脱离时,残留在试样导入部104的主体侧,离开筒8。夹阀105能够在使开阀时间为大约200m秒以下的短时间进行开闭。即,夹阀105能够在大约200m秒以下的短时间实施从闭阀状态经过开阀状态再次为闭阀状态的动作。通过一对堰13a、13b间歇性地互相远离(靠近),能够间歇地打开(关闭)弹性管12。

[0061] 细管11一端连接在弹性管12上,另一端插入离子源101的电介质容器1内并连接。在通过孔3对该电介质容器1内进行差动排气的状态下,当对夹阀105进行开阀时,试样容器17内的测定试样19的试样气体按照顺序经过试样气体配管15、弹性管12、细管11,流入电介质容器1,产生试样气体的气流23。另外,细管11对试样气体的气流23产生较大的阻力,因此试样容器17内也由细管11进行差动排气。测定试样19的试样气体在夹阀105每次开阀时,从试样容器17导入电介质容器1,通过反复进行夹阀105的开闭,能够将测定试样19的试样气体间歇导入电介质容器1。并且,导入电介质容器1的试样气体的量与由于该导入而上升的电介质容器1内的到达压力能够通过使被减压的试样容器17内的压力与夹阀105的开阀时间变化来进行调整。例如,当使试样容器17内的压力下降、或使夹阀105的开阀时间缩短时,能够减少导入电介质容器1的试样气体的量,能够降低电介质容器1内的到达压力。相反地,当提高试样容器17内的压力或使夹阀105的开阀时间变长时,能够增加导入电介质容器1的试样气体的量,能够使电介质容器1的到达压力上升。

[0062] 就导入电介质容器1的试样气体而言,通过向阻挡放电电极2施加交流电压,利用在电介质容器1内产生的阻挡放电部5,一部分被离子化。该离子化的效率依赖于在阻挡放电部5上由阻挡放电产生的等离子体或热电子的密度。另外,也能够通过将试样气体导入阻挡放电部5的位置及流速,改变离子化效率。等离子体或热电子的密度由电介质容器1内的上述到达压力与施加在阻挡放电电极2上的交流电压的强度、产生阻挡放电的阻挡放电电极2的形状与孔3的距离、电介质容器1的介电常数及形状决定。通过调整试样容器17内的压力、夹阀105的开阀时间,能够再现性好地调整导入电介质容器1的试样气体的流量,因此能

够再现性好地调整电介质容器1内的上述到达压力,最终,能够再现性良好地调整试样气体的离子化的效率。将试样气体导入阻挡放电部5的位置能够由细管11相对于电介质容器1的插入量调整。当使细管11的插入量多时,试样气体通过阻挡放电部的距离变短,因此离子化效率下降。相反地,当使插入量小时,由于试样气体通过阻挡放电部的距离变长,因此离子化的效率上升。另外,从细管11导入的试样气体的流速能够通过电介质容器1的压力与由减压配管18减压的筒主体16的气室16b内的压力差、试样气体配管15、弹性管12、细管11的传导(内径与长度)调整。当试样气体的流速快时,试样气体通过阻挡放电部的时间变短,因此离子化的效率下降。相反地,当试样气体的流速慢时,试样气体通过阻挡放电部的时间变长,因此离子化的效率上升。

[0063] 在测定试样19的试样气体向电介质容器1的间歇导入中,夹阀105的开闭交替地反复。通过夹阀105打开一次而上升的电介质容器1内的压力通过夹阀105一次关闭,能够下降到其上升前的压力。电介质容器1内的暂时上升的压力通过利用夹阀105的闭阀进行的试样气体导入的停止与使用孔3的差动排气,能够从上述到达压力再现性良好地慢慢下降。因此,在该电介质容器1内的压力下降期间,能够再现性良好地长时间确保属于100Pa~10000Pa的压力带的时间。在该100Pa~10000Pa的压力带下,能够将大气(空气)作为主要的放电气体而产生电介质阻挡放电。当间歇性地开闭夹阀105时,位于试样容器17的头空间21的试样气体通过弹性管12与细管11,被间歇导入离子源101的电介质容器1的内部。当与试样气体被间歇导入的时机一致地在阻挡放电电极2上施加阻挡放电部的电压时,在阻挡放电部5上产生由阻挡放电产生的等离子体或热电子。并且,通过调整施加在阻挡放电电极2上的交流电压的强度或施加时间,能够产生尽量产生对高性能的质量分析必要的量的目标离子的试样分子离子。

[0064] 被离子化的试样气体(试样分子离子)与未被离子化的试样气体都如试样分子离子流24那样,通过孔3的细孔,从离子源101的电介质容器1内流入真空房间30内。通过孔3,能够使从离子源101到质量分析部102的距离最短化,能够使试样分子离子的传送损失为最小限。在此,从离子源101流入真空房间30的试样气体在每单位时间的流量由离子源101的上述到达压力、孔3的传导(细孔的大小)与真空房间30的真空度(压力)决定。相反地,从离子源101流入真空房间30的试样气体在每单位时间的流量对真空房间30的真空度(压力)变化带来影响。根据上述,通过调整上述传导,能够相对于再现性好的期望的上述到达压力,设定再现性好的从离子源101流入真空房间30的试样气体在每单位时间的流量与再现性好的真空房间30的真空度(压力)。

[0065] 从离子源101流入真空房间30的试样气体等所含的试样分子离子被构成四重极的直线离子贮存电极31a、31b、31c(参照图1B)、31d(参照图1B)产生的RF电场及DC电场、与由内盖电极32、终端盖电极33形成的DC电场,捕捉到直线离子贮存电极31a、31b、31c、31d内(离子蓄积)。另一方面,从离子源101流入真空房间30的、未被离子化的空气或试样气体未被捕捉在直线离子贮存电极31a、31b、31c、31d内,如被排出的气流26那样,从真空房间30通过涡轮分子泵36、粗真空泵37被排出到装置外。

[0066] 为了有效地将流入真空房间30的试样分子离子传送到直线离子贮存电极31a、31b、31c、31d内,在孔3与内盖电极32之间、内盖电极32与直线离子贮存电极31a、31b、31c、31d之间以及直线离子贮存电极31a、31b、31c、31d与终端盖电极33之间施加适当的偏压,将

试样分子离子在沿直线离子贮存电极31a、31b、31c、31d的方向上加速。例如,在测定的试样分子离子是正离子的场合,在孔3上施加-5V左右,在内盖电极32与终端盖电极上施加-10V左右,在直线离子贮存电极31a、31b、31c、31d的贮存偏压上施加-20V左右。通过施加这种偏压,能够将测定的正离子有效地贮存在直线离子贮存电极31a、31b、31c、31d内而蓄积,能够避免将不测定的负离子导入直线离子贮存电极31a、31b、31c、31d内。

[0067] 图1B表示质量分析部102的结构图。另外,在图1B中,表示以与导入试样分子离子等的方向垂直的平面剖切直线离子贮存电极31a、31b、31c、31d的剖视图。质量分析部102具有在圆周方向上等间隔且互相平行地配置的四个棒状电极(直线离子贮存电极)31a、31b、31c、31d,在隔着上述圆周的中心相对的两对直线离子贮存电极即31a与31b的对、31c与31d的对上分别施加不同的直线离子贮存电极用交流电压(贮存RF电压)39a、39b。贮存RF电压根据电极尺寸或测定质量范围,最适值不同,优选应用振幅5kV以下、频率500kHz~5MHz的RF电压。通过施加该贮存RF电压,并且,在内盖电极32与终端盖电极33之间设置数十V的DC电位差,能够在由四个离子直线贮存电极31a、31b、31c、31d包围的空间捕捉(离子蓄积)试样分子离子等离子。

[0068] 在质量分析部102中,相对于离子捕捉(离子蓄积)了的试样分子离子等,对每个不同的质量分离试样分子离子等(质量分离)。并且,在该质量分离前,需要充分地排出从离子源101流入真空房间30的、未被离子化的空气或试样气体,使质量分析部102的压力下降到能进行离子的质量分离的0.1Pa以下(需要所谓的排气等待)。流入质量分析部102的总计的气体量与流入离子源101的试样气体量相等,该试样气体量(分子量)由于为了使用夹阀105将被减压的试样容器17内的头空间21的气体在从数十ms到数百ms左右的短时间导入而充分少,因此即使涡轮分子泵36与粗真空泵37的容量小,也能够使质量分析部102在短时间内下降到能进行质量分析的皮Pa以下的压力。因此,能够减小涡轮分子泵36与粗真空泵37的容量,从而能够使质量分析装置100小型轻量化。另外,由于在短时间内使压力下降,因此能够提高反复实施质量分析时的吞吐量。另外,为了提高该吞吐量,测定试样19的更换不复杂是重要的。就该测定试样19的更换而言,作为筒8的装卸,之后详细记载。

[0069] 在对捕捉在质量分析部102的离子进行质量分析时,在相对的一对直线离子贮存电极31a与31b之间施加直线贮存电极用交流电压(辅助交流电压)39a。作为辅助交流电压39a,优选使用振幅50V以下、以频率5kHz~2MHz左右的单一频率使振幅连续地变化的交流电压(电压扫描方式)、或以一定的振幅连续地使频率变化的交流电压(频率扫描方式)。通过施加该辅助交流电压39a,被质量分析部102捕捉的离子根据辅助交流电压39a的振幅的变化、或频率的变化,以电荷量除特定的质量数而得的值(质量数/电荷量、 $m/z$ 值)的离子连续地被质量分离,在被质量分离的试样分子离子流25的方向上排出,利用由电子倍增管、多频板、或转换倍增器电极、闪烁器以及光电倍增器构成的离子检测器34转换为电信号,向控制电路38输送并蓄积(存储)。

[0070] 图2A表示在试样导入部104(质量分析装置100)的主体上安装筒8的样式。测定试样19被装入试样容器17中。试样容器17利用钩16f固定在筒主体(试样容器盖)16上,利用筒主体(试样容器盖)16盖上盖。在筒主体16上设有与试样容器17的头空间21连接的空间即气室16b。在该气室16b上连接与减压配管18连接的贯通孔16c、与弹性管12连接的试样气体配管15。试样气体配管15、弹性管12与细管11按照该顺序串联且在一直线上连接。细管11与试

样气体配管15被支撑在筒主体16上并固定。弹性管12由连接在两端的细管11与试样气体配管15支撑。因此,弹性管12被收放在凹部16g中,该凹部16g通过在弹性管12的两端侧与侧面侧等延伸,产生在筒主体16上,从而能够保护弹性管12。另外,在筒8中,在筒主体(试样容器盖)16上设有筒把手16a,处理变得容易。

[0071] 另外,在该气室16b与试样容器17之间设有过滤器10,测定试样的液体或固体不会进入减压配管18或弹性管12。测定试样19通过过滤器10、气室16b及贯通孔16c与外界接触,并且,通过过滤器10、气室16b、试样气体配管15、弹性管12、细管11与外界接触,因此能够防止测定试样19自然蒸发,而从试样容器17向外界流失。根据该结构,在将要进行质量分析之前,能够预先在多个筒8中装填分别不同的测定试样19并保存。另外,能够将一次测定后的筒8内的测定试样19在装入该筒8的装填下保存,因此能够再次测定。并且,该筒8是小型的,因此在保存上不需要空间,能够保存较多的筒8。由于对每个测定试样19中,筒8不同,因此通过对筒8使用新品,能够防止带水。在筒8、即筒主体(试样容器盖)16、试样容器17、弹性管12以及细管11上,即使在测定后洗净,测定试样19或其试样气体也会残存,在之后的测定中,有可能引起带水,在该场合,只要使用完筒8后废弃即可。这种方法对公正、公开且迅速地实施尿中的药物检查等是有效的。

[0072] 图2B表示在试样导入部104(质量分析装置100)的主体上安装筒8后的样式。如图2A与图2B所示,能够利用钩45a将筒8固定在试样导入部104(质量分析装置100)的主体上。如图2B所示,在安装筒8后,弹性管12被固定堰13a与移动堰13b夹持,为闭阀状态。即,夹阀105为常闭式。另外,将贯通孔16c连接在减压配管18上,对试样容器17内的头空间21进行减压。另外,试样容器17与加热器20接触并被加热。由此,测定试样19气化,产生的试样气体如被排出的试样气流22那样被排出到减压配管18侧。

[0073] 图2C表示从筒8卸下试样容器17的样式。在筒8未安装在试样导入部104(质量分析装置100)上时,操作员能够容易地接近钩16f,通过从试样容器17卸下钩16f,能够从筒8卸下试样容器17。并且,能够将测定试样装入试样容器17。试样容器17能利用钩16f安装在筒主体(试样容器盖)16上。试样容器17在筒8的脱离状态时,能相对于筒8装卸。

[0074] 图3A表示将筒8安装在试样导入部104(质量分析装置100)的主体上的样式。如图3A所示,在安装筒8的状态下,细管11未插入离子源101的电介质容器1。与电介质容器1连通的插入孔6b被滑动阀阀体7堵塞,滑动阀103闭阀。由此,电介质容器1内保持为减压。为了将细管11插入电介质容器1,使试样导入部基座(主动滑块、直进主动件)45滑动,使细管11向电介质容器1(滑动阀容器6的外侧插入孔6a)移动(前进移动)。伴随试样导入部基座(主动滑块、直进主动件)45的滑动,导向辊(从动销)43也移动,但该移动是在凸轮槽42a内,在不使槽凸轮(从动滑块(直动从动件))移动的停留范围内的移动。因此,在该停留范围的移动中,滑块阀103不会开阀,维持闭阀状态。该停留状态在细管11与滑动阀阀体7(滑动阀103)的距离变短并到达距离D1(第一规定距离、参照图3B)之前,或者细管11与插入孔6b的距离到达距离D2(第二规定距离、参照图3B)之前一直持续。

[0075] 并且,当使试样导入部基座45滑动(前进移动)时,成为图3B所示的状态。细管11的一端被插入外侧插入孔6a内,并插入到其中的第一O环9a。细管11与外侧插入孔6a之间由第一O环9a密封。细管11的另一端通过弹性管12关闭而被堵塞,因此细管11与滑动阀容器的内部空间还包括真空波纹管41的内部空间,成为被密封的空间。另外,滑动阀103不开阀地维

持闭阀状态,电介质容器1内保持为减压。导向辊(从动销)43在上述停留范围的终端部移动。细管11朝向滑动阀主体7(滑动阀103)前进,因此看上去要碰撞,但当细管11与滑动阀阀体7(滑动阀103)的距离变窄为距离D1(第一规定距离)时,或者细管11与插入孔6b的距离变窄为距离D2(第二规定距离)时,如图3C所示,滑动阀阀体7(滑动阀103)开始开阀,并从插入孔6b离开,因此细管11与滑动阀阀体7不会碰撞。当细管11与滑动阀阀体7的距离比距离D1窄时,通过试样导入部基座45(导向辊43)的图面的右向的移动,导向辊43在凸轮槽42a内移动,因此按下槽凸轮(从动滑块(直动从动件))42。由此,安装在槽凸轮42上的阀体轴40下降,安装在阀体轴40上的滑动阀阀体7下降。能够细管11与滑动阀阀体7不干涉地使滑动阀103开阀。在细管11与滑动阀阀体7(滑动阀103)靠近,细管11与滑动阀阀体7的距离变短到距离D1时,滑动阀阀体7开始开阀(下降)。细管11能横着通过滑动阀阀体7而前进。

[0076] 另外,当滑动阀阀体7下降时,滑动阀103为开阀状态,无法维持电介质容器1内的减压。但是,在细管11与滑动阀阀体7(滑动阀103)的距离变短到上述距离D1时,或者细管11与插入孔6b的距离变短到上述距离D2时,细管11插入外侧插入孔6a的第一O环9a,在对外侧插入孔6a与细管11之间进行密封的状态下连接细管11与滑动阀容器6。并且,如上所述,细管11、滑动阀容器与真空波纹管41的内部空间是外气不会进入的密封的空间,因此被限量的空气只流入电介质容器1内,能够维持电介质容器1内的减压。另外,当细管11未靠近滑动阀阀体7时,滑动阀阀体7不会打开,因此从接近滑动阀阀体7的细管11到电介质容器1(插入孔6b、第二O环9b)的距离小。由于用于将该这种小距离移动到细管11所需的时间也短,因此插入孔6b未被滑动阀阀体7或细管11封闭的时间也短,因此电介质容器1内的真空度的下降(压力的上升)也小。因此,即使省略了外侧插入孔6a的场合,也能够维持电介质容器1内的减压。

[0077] 并且,当使试样导入部基座45滑动(前进移动)时,成为图3D所示的状态。为了将细管11插入电介质容器1,当使试样导入部基座(主动滑块、直进主动件)45滑动,并使细管11朝向电介质容器1(滑动阀容器6的插入孔6b)移动时,如图3D所示,细管11被插入离子源101的电介质容器1内。细管11的一端被插入插入孔6b内,并插入到其中的第二O环9b。细管11与插入孔6b之间由第二O环9b密封。细管11的另一端通过弹性管12关闭而被堵塞,因此细管11与电介质容器1的内部空间为外气不会进入的被密封的空间。由此,电介质容器1内保持为减压。另外,电介质容器1切断滑动阀容器6与真空波纹管41的内部空间的连接。伴随试样导入部基座(主动滑块、直进主动件)45的滑动,导向辊(从动销)43也移动,该移动是在凸轮槽42a内不使槽凸轮(从动滑块(直动从动件))移动的停留范围内的移动。在该停留范围内,能够在使滑动阀阀体7为开阀状态下,停止滑动阀阀体7的移动。据此,根据细管11的用于插入的移动距离,能够缩小滑动阀阀体7的移动距离,因此能够较小地设计收放滑动阀阀体7与阀体轴40的滑动阀容器6与真空波纹管41的内部空间的体积。并且,能够进一步抑制电介质容器1内的真空度的下降(压力的上升)。根据上述,细管11向电介质容器1的插入结束。

[0078] 并且,使用图3A~图3D所述的用于细管11向电介质容器1内的插入的各种动作是可逆的,通过该插入(前进移动)时的相反的动作(后退动作),能够将细管11从电介质容器1拔去。例如,当导向辊(从动销)43在凸轮槽42a内拔去(后退移动)时,沿插入时前进的去路上逆向返回(回路)。具体地说,如从图3D向图3C的变化所示,细管11从电介质容器11被拔出,接着,从插入孔6b、尤其第二O环9b拔出。接着,如从图3C向图3B的变化所示,细管11远离

插入孔6b。滑动阀阀体7上升,开始闭阀,细管11从插入孔6b拔出,在它们之间的距离拓宽到上述距离D2时,滑动阀阀体7(滑动阀103)如图3B所示,结束闭阀。此时,细管11与滑动阀阀体7(滑动阀103)只离开上述距离D1,细管11、滑动阀阀体7(滑动阀103)不会碰撞。另外,在细管11与插入孔6b的距离变长到上述距离D2时,还将细管11插入外侧插入孔6a的第一O环9a,在密封外侧插入孔6a与细管11之间的状态下连接细管11与滑动阀容器6。因此,如上所述,细管11、滑动阀容器6与真空波纹管41的内部空间是外气不会进入的被密封的空间,因此被限量的空气只流入电介质容器1内,能够维持电介质容器1内的减压。

[0079] 另外,插入孔6b的开口面S的垂线相对于插入孔6b的中心轴倾斜,不为平行或垂直的关系。堵塞滑动阀阀体7的开口面S的面在开阀状态时、闭阀状态时都与开口面S平行地配置,在开闭时也在维持该平行的关系的状态下移动。滑动阀阀体7的开闭时的移动方向是阀体轴40的长度方向,与开口面S不平行。因此,在闭阀时,当使滑动阀阀体7上升,并接近开口面S时,堵塞滑动阀阀体7的开口面S的面与开口面S的周围的壁面抵接。与插入孔6b连通的离子源101被差动排气,因此在滑动阀阀体7与开口面S的壁面抵接,并堵塞开口面S的瞬间,插入孔6b内为减压,滑动阀阀体7吸附在开口面S的周围的壁面上。由此,滑动阀阀体7能够可靠地闭阀。

[0080] 接着,如从图3B向图3A的变化所示,细管11从外侧插入孔6a(第一O环9a)被拔出。最后,如从图3A向图2A的变化所示,卸下筒8。这样,筒8的装卸在对电介质容器1进行减压的状态下进行。并且,由于卸下筒8,因此能够使筒8为用完废弃部分。据此,通过预先准备多个筒8,能够一边更换筒8一边进行测定,能够提高测定的吞吐量。另外,由于将筒8使用完废弃并更换,因此能够防止带水。另外,筒8的装卸的细管11的插入、拔去如上所述能够只通过使试样导入部基座45滑动来容易地进行。即,滑动阀阀体7等的运动通过凸轮槽42a等,与试样导入部基座45的滑动(运动)连动,不会相对于试样导入部基座45的滑动(运动)产生时机的偏差,能够只通过使试样导入部基座45滑动的简单的运动可靠地进行插入、拔去的一连串的动作。

[0081] 图4A与图4B表示利用本发明的第一实施方式的质量分析装置100实施的质量分析方法的流程图。首先,在图4A的步骤S1中,当通过操作员接通质量分析装置100的电源时,质量分析装置100(控制电路38)起动。控制电路38通过使用涡轮分子泵36或粗真空泵37或真空量计35等的控制,自动地进行真空房间30的排气。控制电路38利用真空量计35对真空房间30内的真空度(变化)进行监视,判断真空房间30内的真空度是否到达规定的真空度。当判断为到达规定的真空度后,进入步骤2。

[0082] 在步骤S2中,如图2C所示,操作员从筒8卸下试样容器17,将测定试样19装入试样容器17。操作员将试样容器17安装在筒8上。如从图2A向图2B的变化所示,操作员将该筒8安装在试样导入部104的主体上。如图2B所示,利用夹阀105(固定堰13a与移动堰13b)压扁弹性管12并关闭,夹阀105成为闭阀状态。该夹阀105的闭阀状态持续到步骤S7的结束。另外,减压配管(减压机构)18通过贯通孔16c连接在试样容器17上。

[0083] 在步骤S3中,减压配管(减压机构)18对试样容器17内的头空间21进行减压。

[0084] 在步骤S4中,如从图3A向图3B的变化所示,操作员每次在试样导入部104使试样导入部基座(主动滑块,直进主动件)45在滑动阀103的方向上移动。另外,由该操作员进行的移动持续到步骤S6的结束。并且,如图3B所示,将细管11插入并贯通到外侧插入孔6a内的第

一0环9a。在该期间,夹阀105与滑动阀103是关闭状态。

[0085] 即使步骤S5中,也如从图3B向图3C的变化所示,操作员也每次在试样导入部104使试样导入部基座(主动滑块,直进主动件)45向滑动阀103的方向进一步移动。滑动阀阀体7下降,滑动阀103为开阀状态。与电介质容器1内连通的插入孔6b开口。

[0086] 即使在步骤S6中,也如从图3C向图3D的变化所示,操作员每次在试样导入部104,使试样导入部基座(主动滑块,直进主动件)45向滑动阀103的方向进一步移动。如图3D所示,细管11贯通插入孔6b内的第二0环9b,并插入到电介质容器1内。控制电路38判断试样导入部104是否移动到能进行测定的规定的位置。控制电路38在判断为未移动到规定的位置的场合,督促操作员进一步移动试样导入部基座45,在判断为移动到规定的位置的场合,督促操作员停止移动。

[0087] 在步骤S7中,控制电路38利用真空量计35监视真空房间30内的真空度(变化),在步骤S5中暂时下降的真空度恢复并上升,判断是否是规定值以上。在真空房间30内的真空度是规定值以上的场合,进入步骤S8。在小于规定值的场合,产生错误,不会进入步骤S8。由于认为在细管11的插入中具有不良状况,因此返回步骤S4,或返回步骤S2,再次进行细管11的插入。

[0088] 在图4B的步骤S8中,控制电路38开始测定,因此打开夹阀105(弹性管12),将试样气体导入离子源101(电介质容器1内)。图5表示伴随夹阀105的开阀(a)的、离子源101(电介质容器1内)的压力(b)的变动与真空房间30内的(c)的变动。如图5(a)与(b)所示,当打开夹阀105时,电介质容器1内的压力上升,再现性好为数十ms,到达适于在将大气用于阻挡放电的场合的阻挡放电方式的离子化的压力(例如100~10000Pa,优选1000~2500Pa,在图5(b)的例子中,为1800Pa)。如图5(c)所示,真空房间30内的压力也通过差动排气与电介质容器1内的压力上升连动地逐渐上升到30~100Pa左右。

[0089] 在步骤S9中,控制电路38在电介质容器1中产生阻挡放电,开始试样气体的离子化。通过使阻挡放电与电介质容器1内的压力的变动同步地开始结束,实现最适的离子化。如图5(a)所示,当使夹阀105在30ms~100ms的短时间内开阀时,如图5(b)所示,电介质容器1内的压力进入适于阻挡放电方式的离子化的压力带100~10000Pa,优选1000Pa~2500Pa的范围。电介质容器1内的压力进入该压力带中的时间为适于阻挡放电方式的离子化的时间带(50ms~1s),如果是该时间带内,则能够容易地进行阻挡放电。另外,适于阻挡放电方式的离子化的时间带比在质量分析中对确保充分的试样分子离子必要的反应离子的离子化所需的时间(离子化实施时间)长。离子化实施时间如果是该时间带中,则能够任意地设定。例如,可以使开始时间一致,或跨越夹阀105的闭阀时而设定,或使结束时间一致。控制电路38在所设定的离子化实施时间产生阻挡放电。在阻挡放电中,当在配置在电介质容器1的外侧的两个阻挡放电电极2上从阻挡放电用交流电源4施加数kV、数MHz的交流电压时,在阻挡放电部5上产生阻挡放电。通过该阻挡放电部5的大气内的水分(H<sub>2</sub>O)或氧分子(O<sub>2</sub>)利用阻挡放电变化为H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>或O<sub>2</sub><sup>-</sup>等反应离子,并移动到质量分析部102。

[0090] 在步骤S10中,如图5(a)所示,控制电路38在步骤S8中打开夹阀105后,在经过规定时间(30ms~100ms)后,关闭夹阀105。

[0091] 在步骤S11中,控制电路38在质量分析部102中装入在步骤S9中离子化了的试样气体等的离子。步骤S11与步骤S9的离子化的开始连动地开始。步骤S11的结束与步骤S9的离

子化的结束如图5(a)与(b)所示,为步骤S10的夹阀105的闭阀后。

[0092] 在步骤S12中,控制电路38从步骤S10的结束(夹阀105的闭阀)到收放质量分析部102的真空房间30内的压力充分地下降等待1~2秒。当在步骤S10中,夹阀105闭阀时,电介质容器1内的压力(图5(b))与真空房间30内的压力(图5(c))逐渐下降。并且,真空房间30内的压力(图5(c))从夹阀105闭阀后,在1~2秒后,到达能质量分析的压力(0.1Pa以下)。因此,通过等待1~2秒,质量分析部102为能进行质量分析的状态(压力)。具体地说,判断真空房间30内的压力是否到达规定的压力(能进行质量分析的0.1Pa以下的压力)以下。并且,在判断为压力未到达规定的压力以下的场合,不转移到步骤S13,反复实施该判断。并且,在判断为压力到达规定的压力以下的场合,进入步骤S13。

[0093] 在步骤S13中,控制电路38实施质量分析(质量扫描)。实施离子选择、离子离解、质量分离,并存储该测定结果。

[0094] 在步骤S14中,控制电路38根据来自操作员的输入等,判断是否结束相同的测定试样19的测定。在不结束相同的测定试样19的测定地利用相同的测定试样19继续不同的测定的场合(步骤S14,No),返回步骤S8,实施再次测定。由此,能够反复对测定试样19进行质量分析。另外,在结束相同的测定试样19的测定的场合(步骤S14,Yes),进入步骤S15。

[0095] 在步骤S15中,操作员如从图3D向图3C,并向图3B的变化所示,每次在试样导入部104使试样导入部基座(主动滑块,直进主动件)45向离开滑动阀103的方向移动。另外,由该操作员进行的移动持续到步骤S17的结束。如图3C所示,细管11被拔出,并从电介质容器1内拔出,并且,也从插入孔6b内的第二O环9b拔出。如从图3C向图3B的变化所示,细管11进一步被拔出,将其前端后退到外侧插入孔6a内的第一O环9a。是细管11被插入外侧插入孔6a内的第一O环9a并贯通,外侧插入孔6a被细管11与第一O环9a密封的状态。

[0096] 在步骤S16中,与操作员进行的从图3C向图3B的变化所示的试样导入部基座45的移动连动,滑动阀阀体7上升,滑动阀103为闭阀状态。与电介质容器1内连通的插入孔6b被滑动阀103封闭。

[0097] 在步骤S17中,操作员如从图3B向图3A的变化所示,每次在试样导入部104将试样导入部基座(主动滑块,直进主动件)45向离开滑动阀103的方向移动。细管11被从外侧插入孔6a内的第一O环9a拔出。细管11从滑动阀容器6被完全拔出。

[0098] 在步骤S18中,操作员如从图3A向图2A的变化所示,将筒8从试样导入部104的主体卸下。

[0099] 在步骤S19中,操作员判断是否具有接下来测定的测定试样19。在具有接下来的测定试样19的场合(步骤S19,Yes),返回步骤S2,在没的场合(步骤S19,No),结束质量分析方法的流程。

[0100] 图6与质量分析部102的质量分析方法(电压扫描方式)的顺序(离子蓄积及排气等待-离子选择-离子离解-质量扫描(分离))对应,(a)表示夹阀105的开闭,(b)表示阻挡放电部5(电介质容器1内)的压力,(c)表示质量分析部102(真空房间30内)的压力,(d)表示阻挡放电电极2的交流电压,(e)表示孔3DC电压,(f)表示内盖电极32/终端盖电极33DC电压,(g)表示贮存偏斜DC电压,(h)表示贮存RF电压,(i)表示辅助交流电压,(j)表示离子检测器34的接通断开。如图6所示,质量分析方法(电压扫描方式)的顺序由离子蓄积及排气等待步骤、离子选择步骤、离子离解步骤、质量分离步骤这四个步骤构成。另外,离子蓄积步骤与排

气等待步骤同时进行,在时间上重合,合并为一个步骤,但发生的事项能分离,由于可以依次在不同时间进行,因此在之后分开说明。

[0101] (离子蓄积步骤)

[0102] 首先,如图6(a)所示,打开夹阀105(参照图1A)。这样,如图6(b)与(c)所示,阻挡放电部5(电介质容器1内)的压力与质量分析部102的压力上升。如图6(b)与(d)所示,与阻挡放电部5(电介质容器1)的压力上升为适当的值的时机一致,在阻挡放电电极2上从阻挡放电源4施加数kV、数MHz的交流电压或脉冲电压,产生阻挡放电。在阻挡放电部5产生的离子通过在试样气体的粘性流、孔3、内盖电极32、直线离子贮存电极31a、31b、31c、31d、终端盖电极33上分别施加适当的DC电压(例如,在测定的试样分子离子是正离子的场合,作为孔3DC电压,为-5V,作为内盖电极32/终端盖电极33DC电压为-10V,作为偏斜DC电压为-20V),从而在试样分子离子流24的方向上被搬运。在施加阻挡放电电极电压(图6(d))后,在滞后适当的时间后,当将贮存RF电压(图6(h))施加到直线离子贮存电极31a、31b、31c、31d时,试样分子离子在直线离子贮存电极31a、31b、31c、31d的中央部直线地被贮存(蓄积)。

[0103] (排气等待步骤)

[0104] 排气等待步骤的开始为夹阀105的闭阀时。离子蓄积步骤期间是施加阻挡放电电极电压(图6(d))的期间,该期间横跨夹阀105的闭阀时。因此,排气等待步骤与离子蓄积步骤重合。排气等待步骤的终期直到质量分析部102的压力是能进行质量分析的0.1Pa以下的规定的压力。排气等待步骤的时间是1~2秒左右。

[0105] (离子选择步骤)

[0106] 在离子选择步骤中,为了在所贮存的离子中、选择特定的范围的m/z值的试样分子离子(目标离子),如图6(i)所示,在直线离子贮存电极31a与32b上施加辅助交流电压39a,如图6(h)所示,贮存RF电压39b也高,进行FNF(Filtered Noise Field)处理。由此,将想要测定的特定的范围的m/z值以外的试样分子离子从贮存区域排出。另外,在对贮存的试样分子离子全部进行质量分离的场合,省略该FNF处理。

[0107] (离子离解步骤)

[0108] 在离子离解步骤中,对试样分子离子进行CID(Collision Induced Dissociation)处理,从而产生乘积离子。如图6(i)所示,将成为CID的目标的与目标离子(目标离子)的m/z值一致的辅助交流电压39a施加到直线离子贮存电极31a与31b上,使目标离子与位于质量分析部102的中性分子(N<sub>2</sub>或O<sub>2</sub>)碰撞,从而被撞碎(离解)(产生乘积离子)。目标离子与辅助交流电压39a共鸣,在贮存处内与中性分子(缓冲气体)多重碰撞并分解,产生乘积离子。作为缓冲气体的压力,优选0.01~1Pa左右的压力。另外,在不需要对乘积离子进行质量分离的场合,省略该CID处理。

[0109] (质量分离步骤)

[0110] 最后,如图6(h)与(i)所示,对贮存RF电压39a、39b与辅助交流电压39a的电压值(波高值)进行扫描,按照m/z值小的离子顺序,从直线离子贮存电极31a的狭缝沿离子检测器34的方向作为被质量分离的试样分子离子流25排出。由m/z值的不同产生的在离子检测器34中的检测时机的不同成为质量分析的MS谱并存储。即,能够从被检测的离子的质量数与其信息量得到质量分析谱。在质量扫描步骤中,如图6(j)所示,需要使离子检测器34的电

压为接通。另外,由于离子检测器34的电压使用在稳定化方面需要时间的高电压,因此可以在离子选择步骤或离子离解步骤期间接通。这是因为,作为离子检测器34,假想在电子倍增管等压力高的区域,无法施加高电压,因此在离子检测器34使用光电倍增器或半导体检测器等场合,能够在装置工作中总是接通离子检测器34的电压(总是接通),能够省略接通断开的开关动作。

[0111] 在以上的离子蓄积步骤、排气等待步骤、离子选择步骤、离子离解步骤、质量分离步骤这五个步骤中,进行MS/MS测定,但如果是通常的MS测定,则能够省略离子选择步骤与离子离解步骤。另外,在进行多次MS/MS分析( $MS^n$ )的场合,可以反复多次进行离子选择步骤与离子离解步骤。

[0112] 图7表示与图6的电压扫描方式不同的与利用频率扫描方式的质量分析方法的顺序(离子蓄积及排气等待-离子选择-离子离解-质量扫描(分离)对应,(a)表示夹阀105的开闭,(b)表示阻挡放电部5(电介质容器1内)的压力,(c)表示质量分析部102(真空房间30内)的压力,(d)表示阻挡放电电极2交流电压,(e)表示孔3DC电压,(f)表示内盖电极32/终端盖电极33DC电压,(g)表示贮存偏斜DC电压,(h)表示贮存RF电压,(i)表示辅助交流电压,(j)表示离子检测器34的接通断开。图7的频率扫描方式与图6的电压扫描方式不同之处在于,是质量分离步骤。在图6的电压扫描方式中,如图6(h)与(i)所示,对贮存RF电压39a、39b与辅助交流电压39a的电压值(波高值)进行扫描,但在图7的频率扫描方式中,如图7(i)所示,对辅助交流电压39a的频率进行扫描,如图7(h)所示,将贮存RF电压39a、39b的电压值与频率保持为一定。即使在图7的频率扫描方式中,也按照 $m/z$ 值小的离子的顺序,从直线离子贮存电极31a的狭缝向离子检测器34的方向排出离子。

[0113] (第一实施方式的变形例)

[0114] 图8表示本发明的第一实施方式的变形例的质量分析装置100的主要部分的结构图。第一实施方式的变形例与第一实施方式的不同点在于将槽凸轮42安装在试样导入部基座45这一点。槽凸轮42与试样导入部基座45一起成为主动滑块、直进主动件。另一方面,导向辊(从动销)43安装在从动滑块(直动从动件)43a上。从动滑块(直动从动件)43a与阀体轴40或滑动阀阀体7为一体地移动,即使这种结构,也能得到与第一实施方式相同的作用、效果。

[0115] (第二实施方式)

[0116] 图9表示本发明的第二实施方式的质量分析装置的试样导入部104的结构图。第二实施方式与第一实施方式的不同点在于,具有在筒8的安装状态时,将外气(大气、流体)向气室16b导入并稀释试样气体的稀释机构(稀释用配管46与流量控制部47)。稀释用配管46利用钩16e能装卸地固定在筒主体16上。流量控制部47支撑在试样导入部104的主体上。稀释用配管46通过设在筒主体16上的贯通孔16d连接在气室16b上。将由流量控制部47调整的适当的量的外气(大气)如外气流49那样,能够通过稀释用配管46与贯通孔16d,安装在气室16b上。由此,在试样气体的浓度高的场合等,能够稀释试样气体。另外,流量控制部47连接在控制电路38(参照图1A)上,在测定开始后,当判断为测定试样19的浓度高时,自动地调节流量控制部47,能够增加稀释的外气的量。另外,预先利用适当的量的外气稀释气室16b,在测定开始后,当判断为测定试样19的浓度低时,自动地调节流量控制部47,减少稀释的外气(大气)的量,能够提高测定灵敏度。另外,在没有该第二实施方式那样的稀释试样气体的机

构的场合,在判断为测定开始后测定试样19的浓度高时,如果中断试样导入,则能够防止产生带水。另外,在筒8从试样导入部104的主体脱离时,卸下钩16e,稀释用配管46与流量控制部47残留在试样导入部104的主体侧,能够从筒8分离。稀释用配管46与流量控制部47能够在反复测定时使用。另外,可以在流量控制部47上连接填充了成分清楚的气体(流体)的气缸(容器)。

[0117] (第三实施方式)

[0118] 图10表示本发明的第三实施方式的质量分析装置的试样导入部104的结构图。第三实施方式与第二实施方式不同点在于具有加热稀释用配管46内的流体的配管加热器(流体加热机构)48、加热气室16b内的试样气体的金属容器加热器(气体加热机构)52、设在贯通孔16c内且吸附贯通孔16c内的试样气体的气体过滤器。另外,第二实施方式的气室16b换为在热传导性方面高的金属性,成为气室金属容器51。气室金属容器51由金属容器加热器52加热,能够防止其内部的试样气体冷却而凝结。另外,稀释用配管46也由配管加热器48加热,在外气(大气)通过稀释用配管46时变暖。因此,能够防止流入气室金属容器51的外气冷却试样气体。利用这种结构,能够不使暂时气化的试样气体凝结地进行保持。另外,在筒8从试样导入部104的主体脱离时,配管加热器48残留在试样导入部104的主体侧,能够从筒8分离。配管加热器48能够在反复测定时使用。

[0119] 另外,从贯通孔16c通过减压配管18排出试样气体,因此通过在贯通孔16c上设置气体过滤器,能抑制试样气体流入减压配管18。能够降低减压配管18内的试样气体的残留。另外,在筒8从试样导入部104的主体脱离时,金属容器加热器52与气体过滤器能够与筒8一体地处理。

[0120] 另外,本发明未限定于上述第一~第三实施方式,包括多种变形例。例如,上述第一~第三实施方式为了使本发明容易明白地说明而详细地说明,但未必具备说明的全部的结构。另外,能将某实施方式的一部分替换为其他实施方式的结构,并且,能在某实施方式上添加其他实施方式的结构。另外,就各实施方式的结构的一部分而言,也能够进行其他结构的追加、删除、置换。

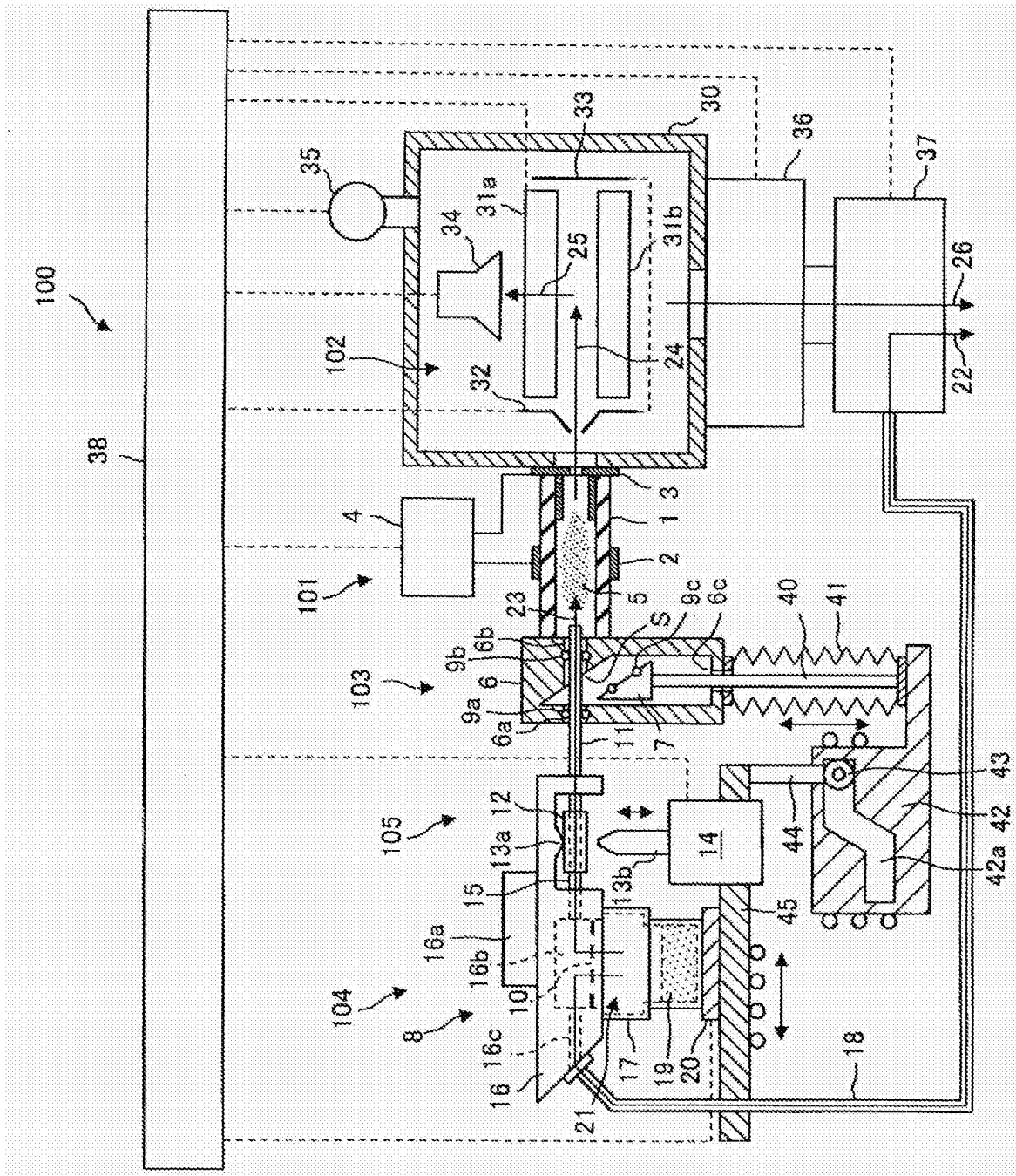


图1A

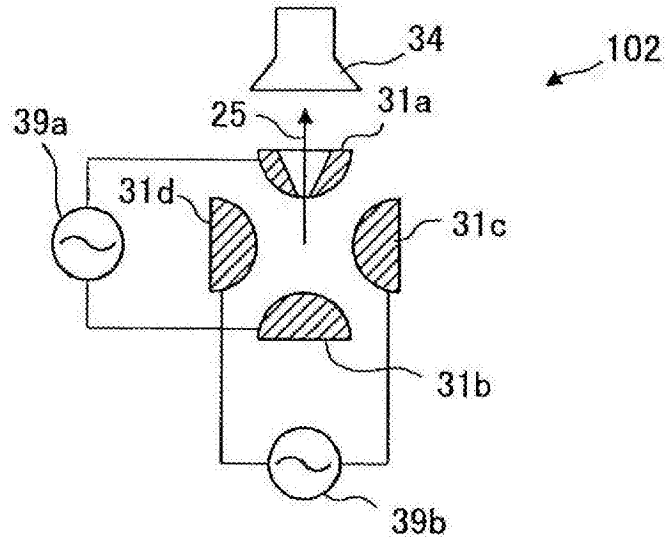


图1B

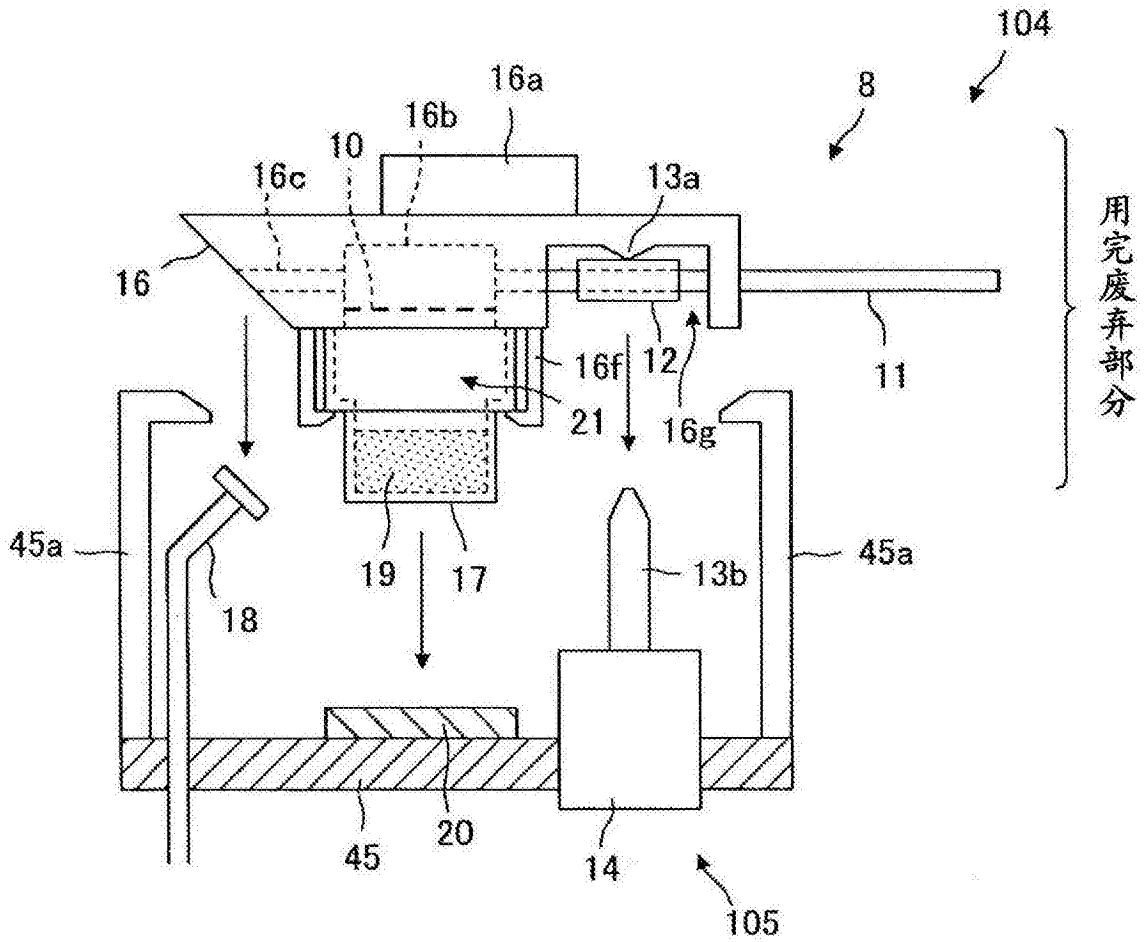


图2A

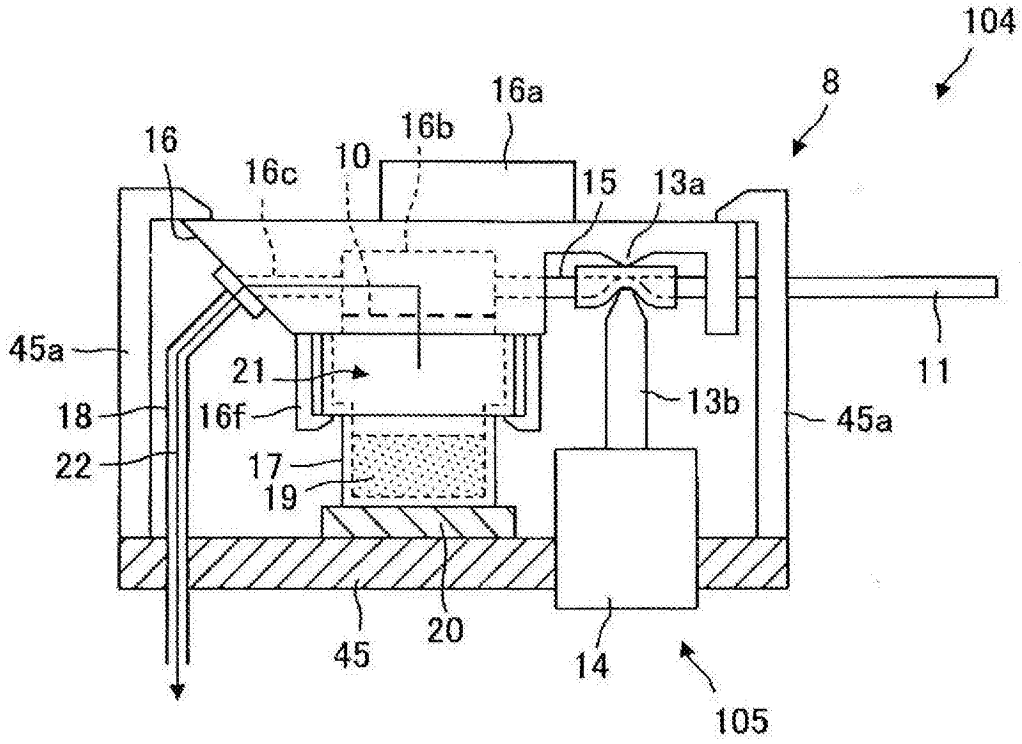


图2B

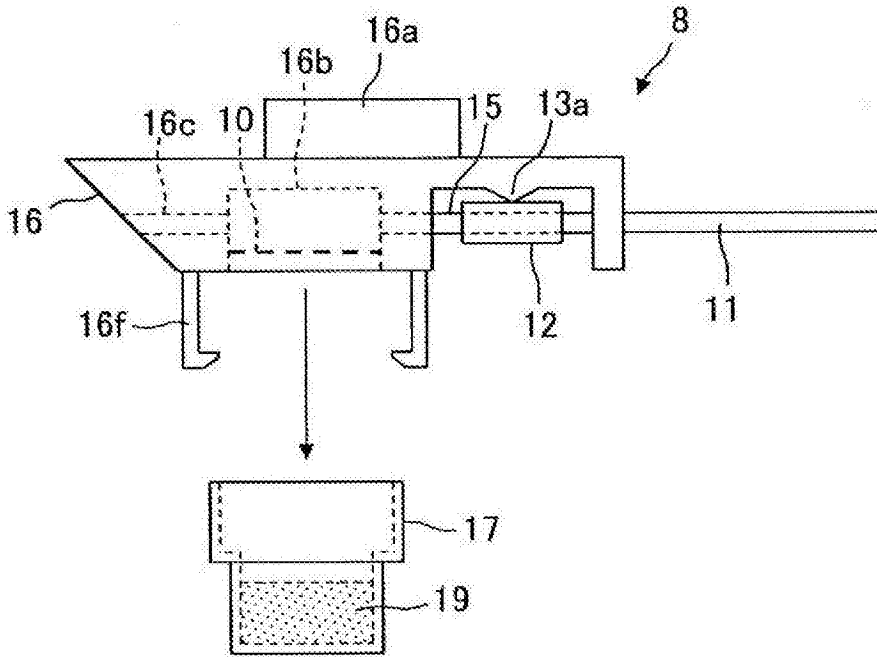


图2C

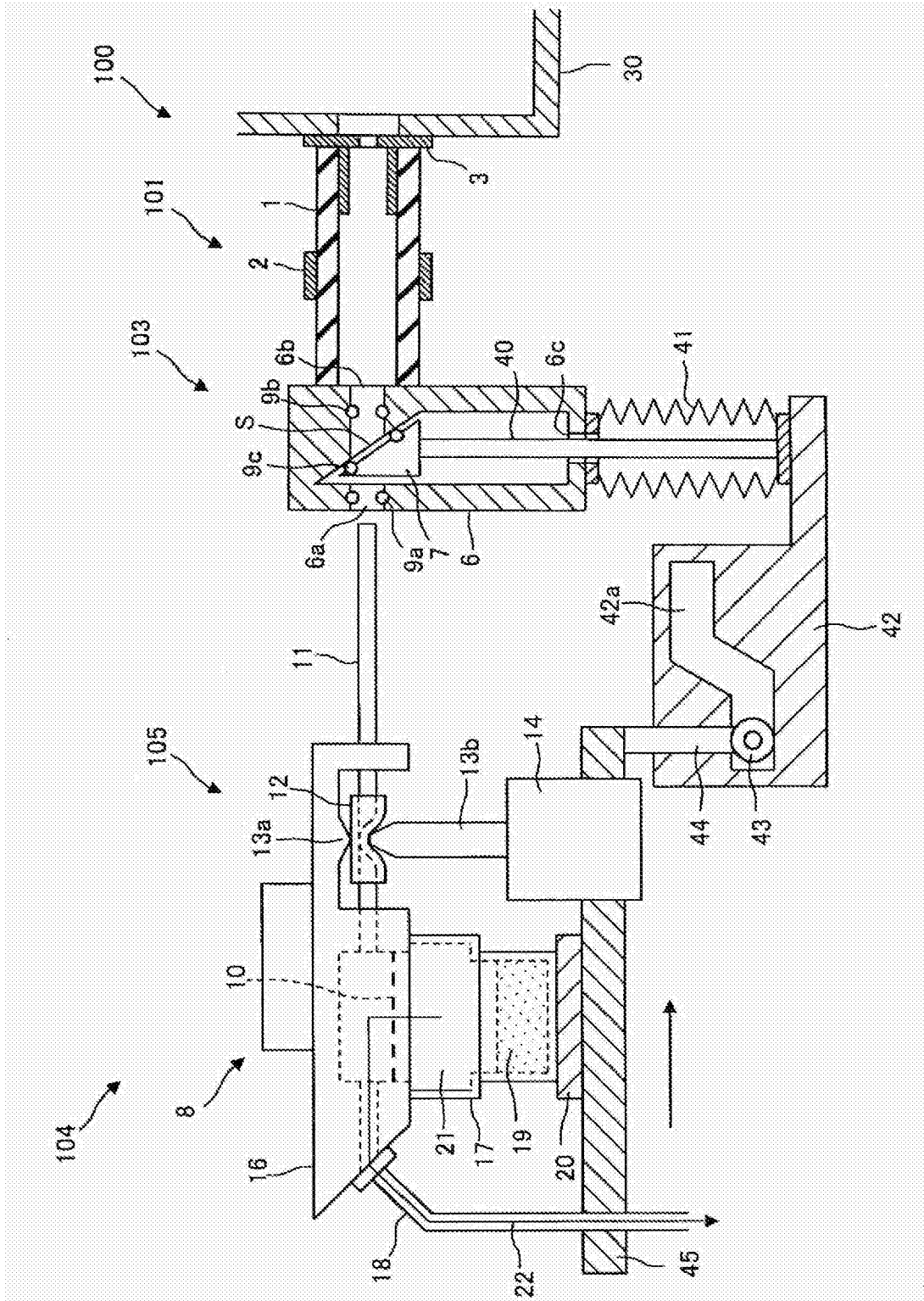


图3A







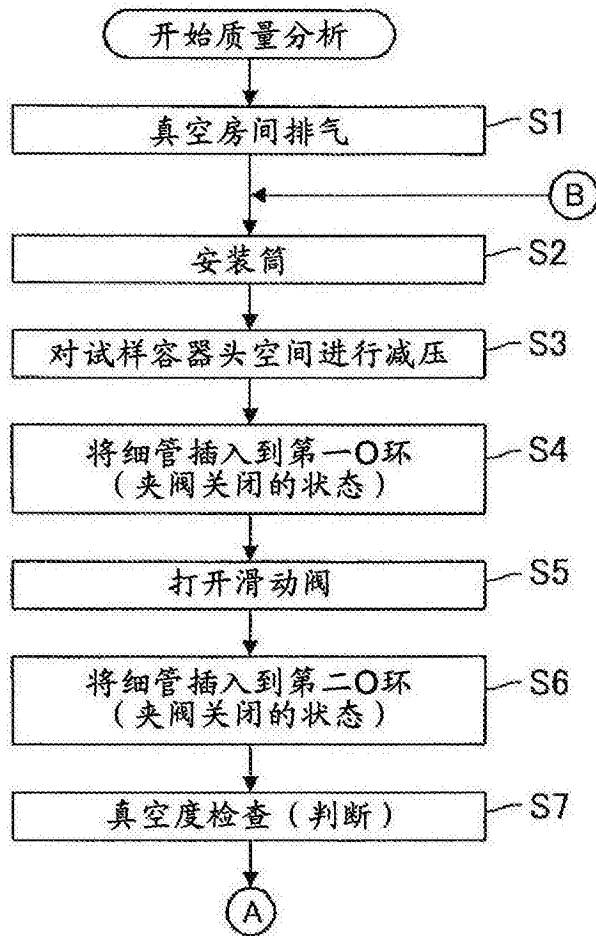


图4A

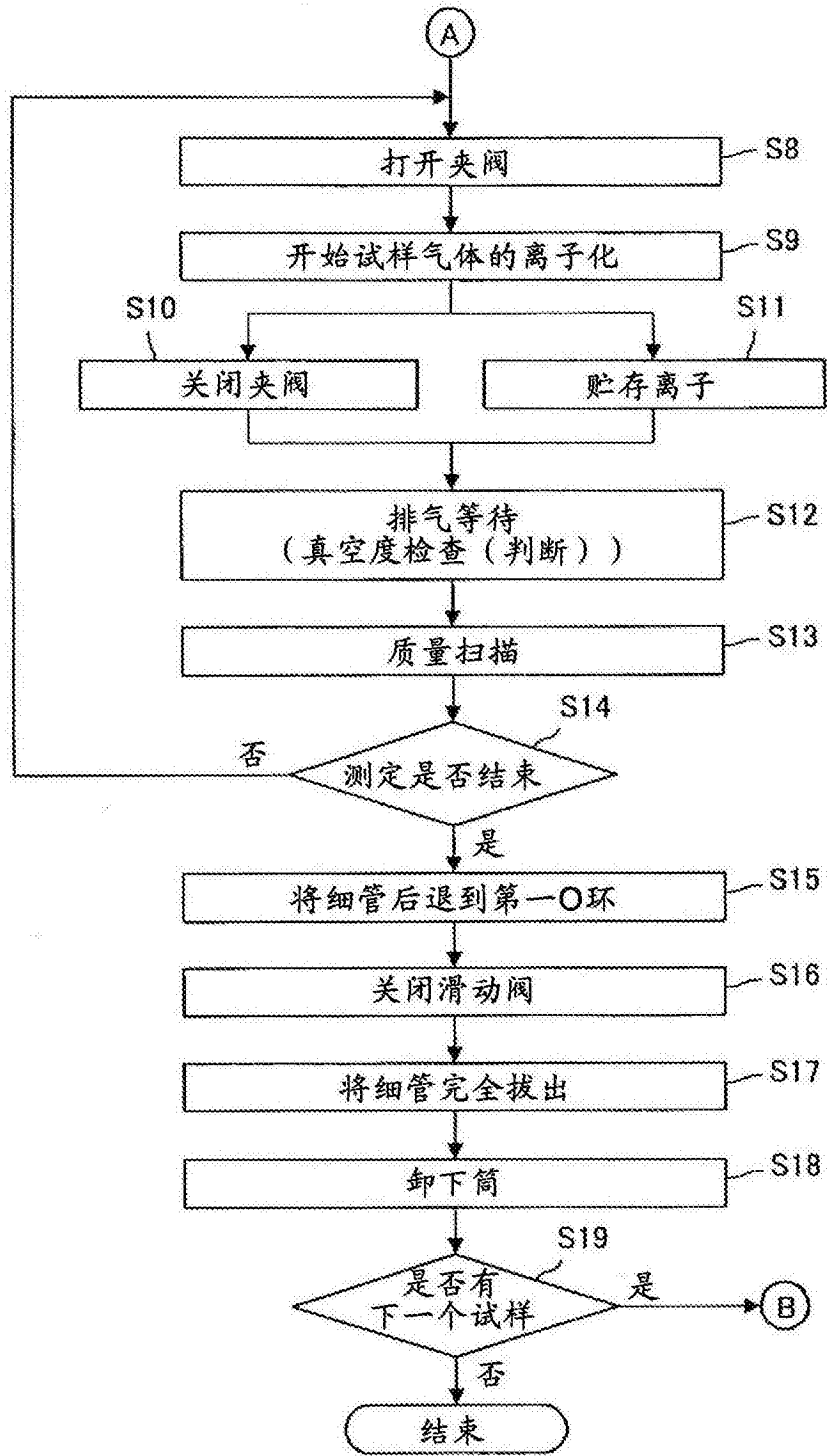


图4B

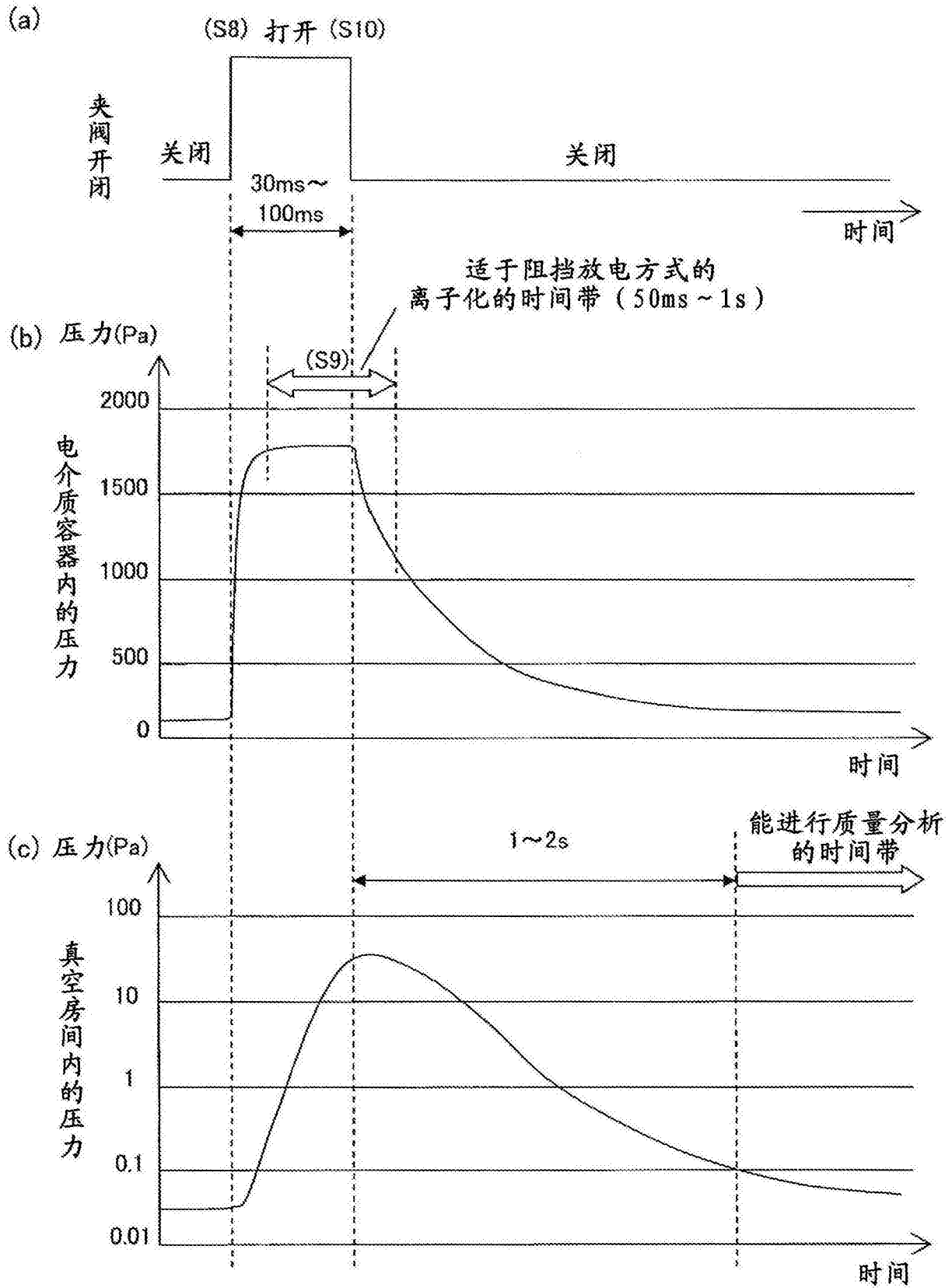


图5

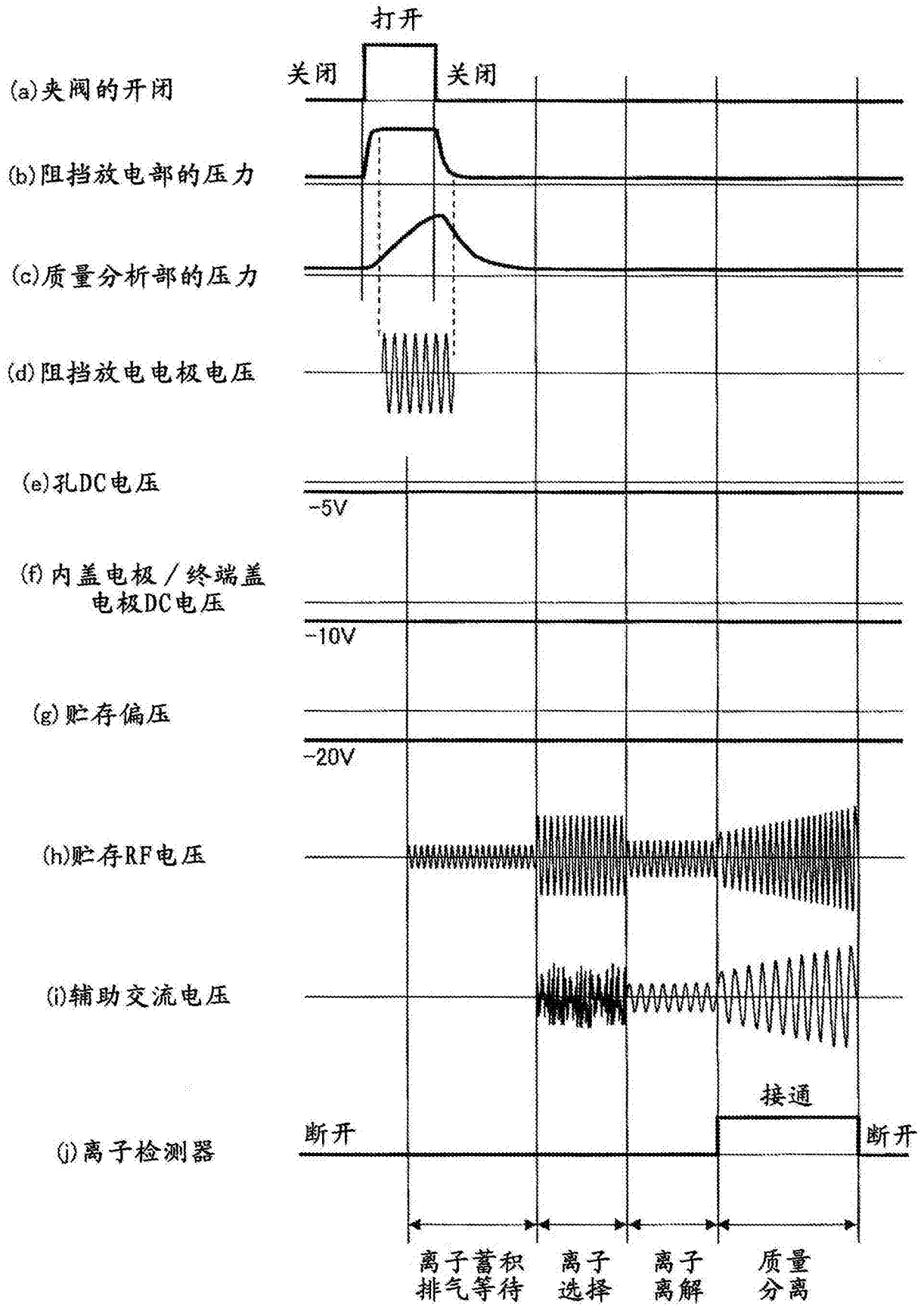


图6

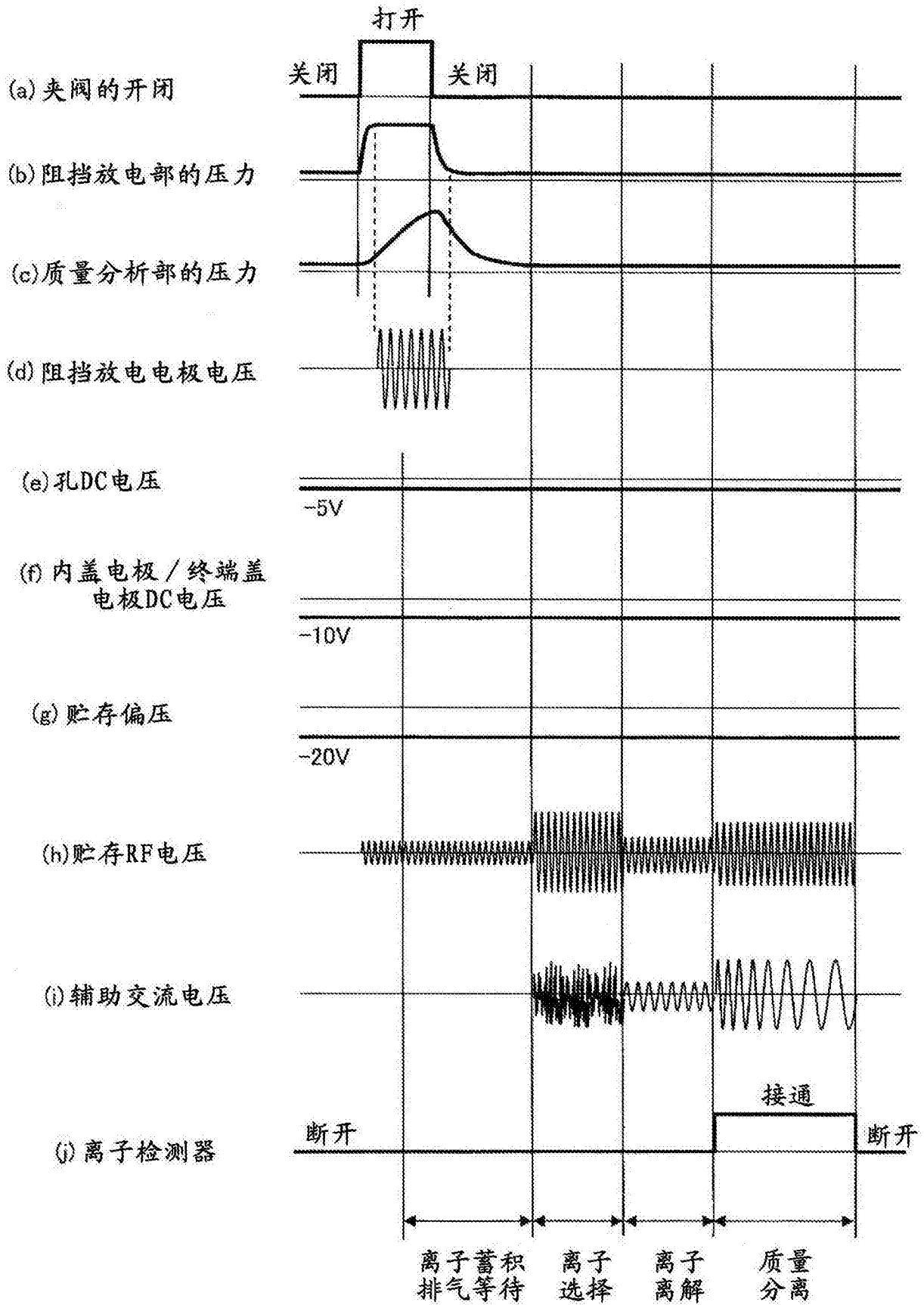


图7

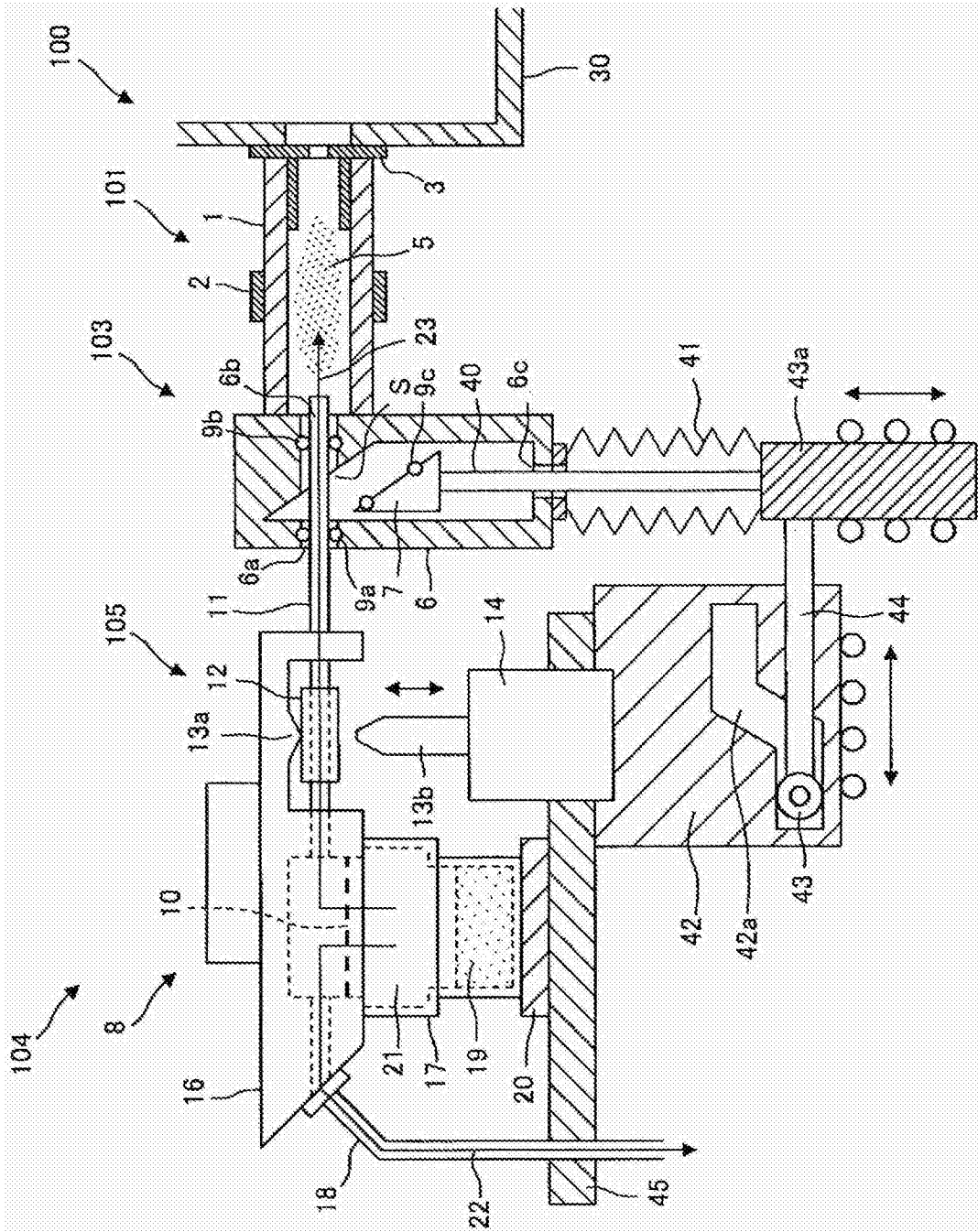


图8

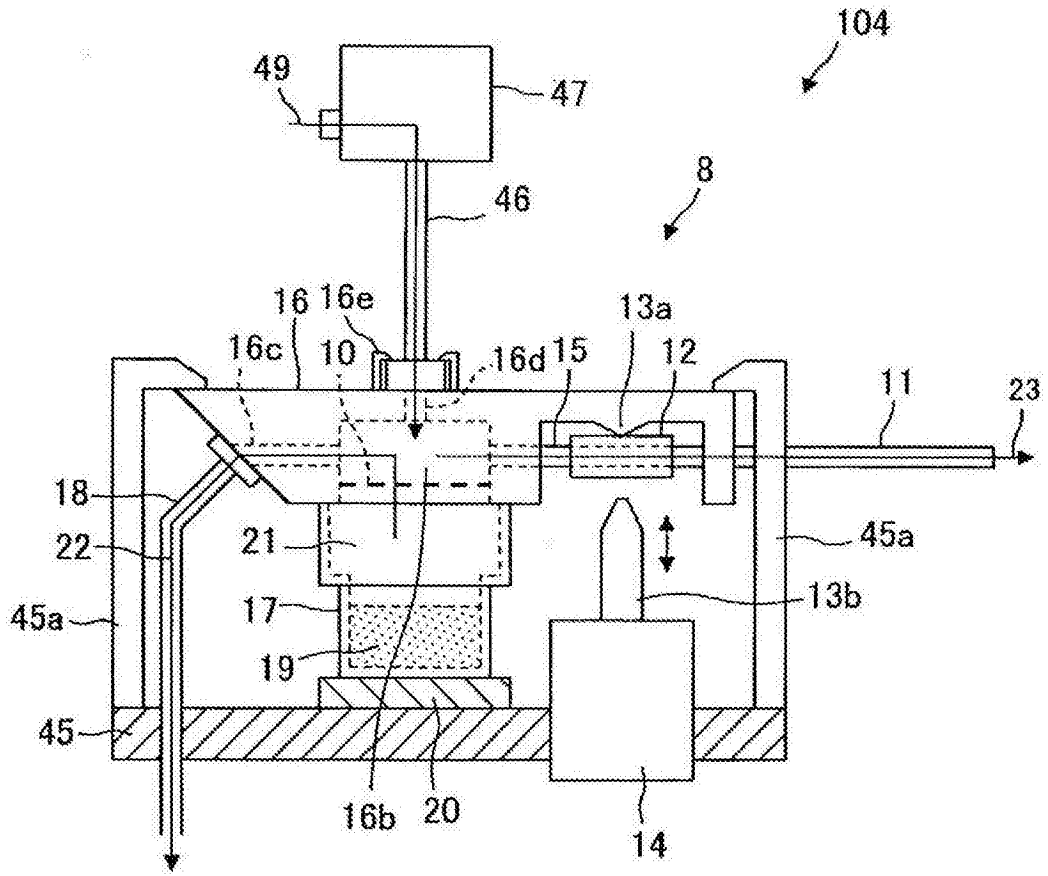


图9

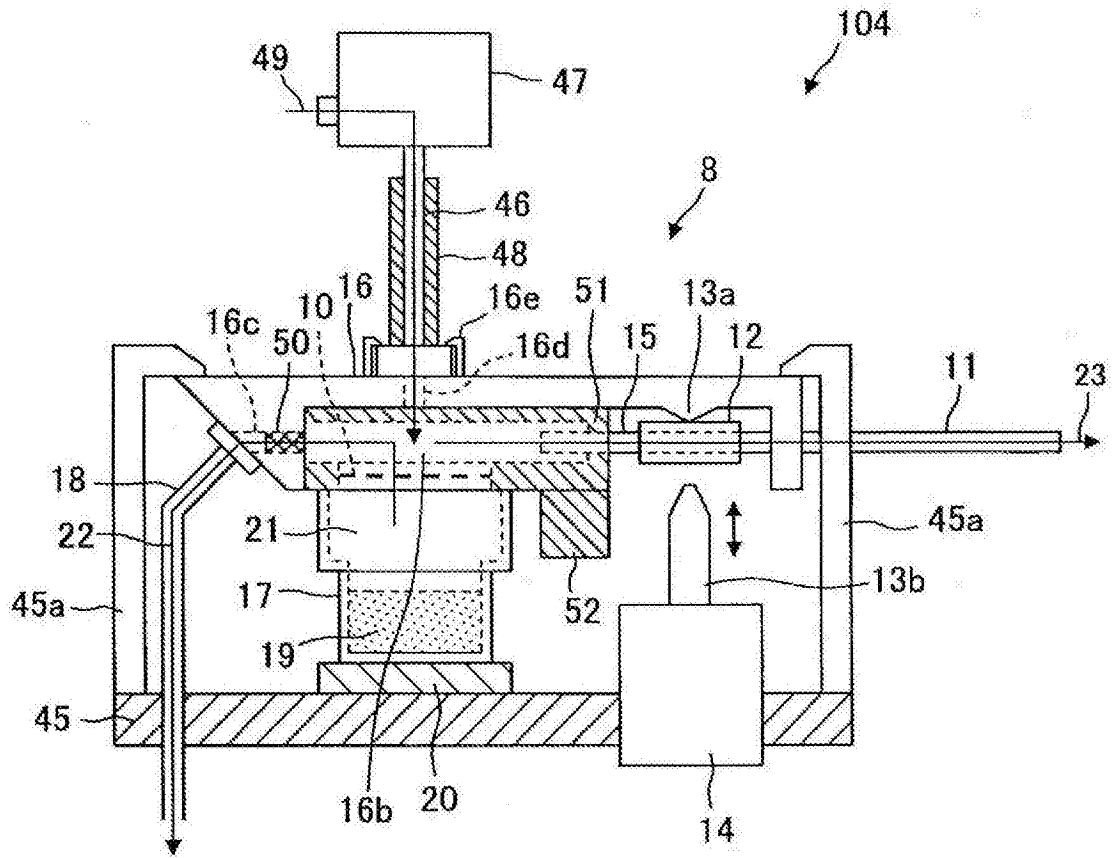


图10