(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106248778 A
(43)申请公布日 2016.12.21

(21)申请号 201610542019.8

(22)申请日 2011.01.31

(30)优先权数据
2010-020451 2010.02.01 JP

(62)分案原申请数据
201110034522.X 2011.01.31

(71)申请人 株式会社岛津制作所
地址 日本京都府

(72)发明人 品田惠 堀池重吉 西本尚弘

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇

(51)Int.Cl.
G01N 27/70(2006.01)
G01N 30/64(2006.01)

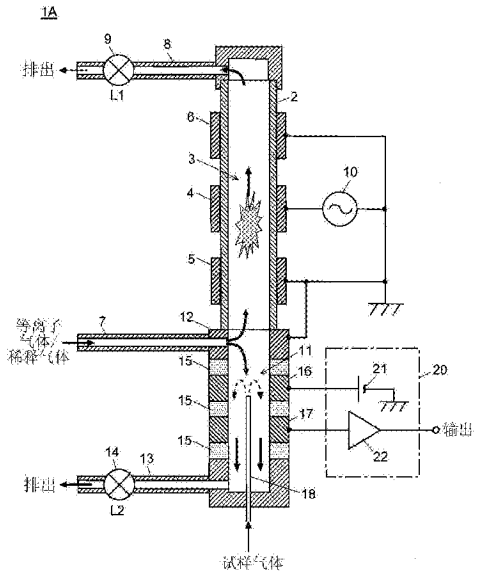
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54)发明名称

放电离子化电流检测器

(57)摘要

提供了一种能够大量供给等离子气体以使等离子稳定并同时降低试样稀释率以提高检测灵敏度的放电离子化电流检测器。用于供给还用作稀释气体的等离子气体的气体供给管(7)连接至位于具有用于生成等离子的电极(4～6)的第一气体通路(3)与具有用于检测离子的电极(16和17)的第二气体通路的连接部附近的位置处。第一气体排出管(8)连接至第一气体通路(3)的另一端,并且第二气体排出管(13)连接至第二气体通路(11)的另一端。在气体排出管(8和13)中分别设置流量控制器(9和14)。可以独立地调节通过等离子生成区域的气体的流量和通过离子电流检测区域的气体的流量。因此,例如,可以增大前者的流量以使等离子稳定,同时减小后者的流量以提高针对低浓度试样的检测灵敏度。



CN 106248778 A

1.一种放电离子化电流检测器，其包括：第一气体通路，用于使等离子气体通过；等离子生成器，用于利用低频交流电场在所述第一气体通路中产生介质阻挡放电，以从所述等离子气体生成等离子；从所述第一气体通路连续延伸出的第二气体通路；以及电流检测器，用于在所述第二气体通路中检测由于试样气体中的试样成分通过所述等离子的作用而被离子化所产生的离子电流，所述放电离子化电流检测器还包括：

a)等离子气体供给口和等离子气体排出口，用于使等离子气体通过所述第一气体通路，其中，所述等离子气体供给口被设置在所述第一气体通路中由所述等离子生成器生成等离子的等离子生成区域的一侧，并且所述等离子气体排出口被设置在所述第一气体通路中所述等离子生成区域的另一侧；

b)试样气体注入器，用于将试样气体供给至所述第二气体通路中；

c)稀释气体供给口和稀释气体排出口，用于在稀释所述试样气体之后使所述试样气体通过所述第二气体通路，其中，所述稀释气体供给口被设置在所述第二气体通路中由所述电流检测器检测离子电流的电流检测区域的一侧，并且所述稀释气体排出口被设置在所述第二气体通路中所述电流检测区域的另一侧；以及

d)流量控制器，其分别设置在所述等离子气体供给口和所述稀释气体供给口，或者分别设置在所述等离子气体排出口和所述稀释气体排出口，以根据所述试样气体的种类和/或浓度来独立地控制通过所述等离子生成区域的气体的流量和通过所述电流检测区域的气体的流量，从而使得上述放电离子化电流检测器能够应用于宽的试样浓度范围的测量。

2.一种放电离子化电流检测器，其包括：等离子生成器，用于利用低频交流电场在气体通路中产生介质阻挡放电，以从等离子气体生成等离子；和电流检测器，用于在位于所述等离子生成器下游侧的所述气体通路中，检测由于试样气体中的试样成分通过所述等离子的作用而被离子化所产生的离子电流，所述放电离子化电流检测器还包括：

a)等离子气体供给口，用于使等离子气体通过所述气体通路，其中，所述等离子气体供给口被设置在与由所述电流检测器检测离子电流的电流检测区域相对的、由所述等离子生成器生成等离子的等离子生成区域的一侧；

b)气体分离排出口，用于将所述等离子气体的一部分从所述气体通路的位于所述等离子生成区域和所述电流检测区域之间的空间排出；

c)试样气体注入器，用于将试样气体供给至所述气体通路的位于所述气体分离排出口和所述电流检测区域之间的区域中；

d)气体排出口，其设置在所述气体通路的位于所述电流检测区域下游侧的区域中；以及

e)流量控制器，其分别设置在所述气体分离排出口和所述气体排出口，以根据所述试样气体的种类和/或浓度来独立地控制通过所述等离子生成区域的气体的流量和通过所述电流检测区域的气体的流量，从而使得上述放电离子化电流检测器能够应用于宽的试样浓度范围的测量。

放电离子化电流检测器

[0001] 本申请是申请日为2011年01月31日、申请号为201110034522.X、发明名称为“放电离子化电流检测器”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种主要适合作为气相色谱(GC)检测器的放电离子化电流检测器，并且更具体地，涉及一种使用低频阻挡放电的放电离子化电流检测器。

背景技术

[0003] 作为气相色谱检测器，传统上已经提出并实际应用了诸如热导池检测器(TCD)、电子捕获检测器(ECD)、火焰离子化检测器(FID)、火焰光度检测器(FPD)和火焰热离子检测器(FTD)等的各种类型的检测器。在这些检测器中，FID应用得最广泛，特别是用于检测有机物质。FID是利用氢火焰使试样气体中的试样成分离子化并检测由此产生的离子电流的装置。FID可以获得约6个量级的宽动态范围。然而，FID存在以下缺陷：(1)FID的离子化效率低，这使得FID的最小可检测量不够低。(2)FID对于醇类、芳香族物质和含氯物质的离子化效率低。(3)FID需要为高危险性物质的氢，因此必须配置防爆设备或类似的特殊设备，这使得整个系统更难以运转。

[0004] 另一方面，作为能够高灵敏度检测从无机物质到低沸点有机化合物的各种化合物的检测器，传统上已知有脉冲放电检测器(PDD)(例如，参考美国专利5,394,092)。在PDD中，利用高压脉冲放电来激发氦或其它物质的分子。当这些分子从激发态恢复至基态时，这些分子产生光能。利用该光能使要分析的分子离子化，并且检测由所生成的离子产生的离子电流，以获得与要分析的分子的量(浓度)相对应的检测信号。

[0005] 在大多情况下，与FID相比，PDD可以实现更高的离子化效率。例如，FID对于丙烷的离子化效率不高于0.0005％，而PDD可以实现的离子化效率的程度高达0.07％。尽管具有该优势，PDD的动态范围不如FID的动态范围宽；事实是，PDD的动态范围比FID的动态范围低一个或多个数位。这是PDD不如FID应用广泛的原因之一。

[0006] 对于传统的PDD的动态范围而言最有可能的制约因素是为了离子化所产生的等离子的不稳定性和等离子态的周期性波动。为了解决该问题，已经提出了放电离子化电流检测器(例如，参考美国专利5,892,364)。该检测器使用低频AC激发介质阻挡放电(以下称为低频阻挡放电)来产生稳定可靠的等离子态。利用低频阻挡放电所产生的等离子是非平衡大气压等离子，其不会如同利用射频放电所产生的等离子那样容易变热。此外，防止了在利用脉冲高压激发产生等离子的情况下由于电压施加状态的转变而发生的等离子的周期性波动，从而可以容易地获得稳定可靠的等离子态。基于这些发现，本发明人对使用低频阻挡放电的放电离子化电流检测器进行了各种研究，并且对这种技术作出了多个提案(例如，参考以下文献：国际公开WO2009/119050；Shinada et al.，“Taikiatsu Maikuro-purazuma Wo Mochiita Gasu Kuromatogurafu You Ion-ka Denryuu Kenshutsuki(Excited Ionization Current Detector for Gas Chromatography by Atmospheric Pressure

Microplasma)",Extended Abstracts of 55th Meeting of Japan Society of Applied Physics and Related Societies in 2008Spring;以及Shinada et al.,"Taikiatsu Maikuro-purazuma Wo Mochiita Gasu Kuromatogurafu You Ion-ka Denryuu Kenshutsuki(II)(Excited Ionization Current Detector for Gas Chromatography by Atmospheric Pressure Microplasma:Part II)",Extended Abstracts of 69th Annual Meeting of Japan Society of Applied Physics in 2008Autumn)。

[0007] 如前面所解释的,低频阻挡放电产生稳定的等离子态并且在降噪方面也具有优势。然而,低频阻挡放电存在以下问题。

[0008] 在放电离子化电流检测器中,试样气体通常与等离子气体混合,并且在该混合气体中发生试样的离子化。在该处理中,优选以高流量供给等离子气体,以提高等离子的稳定性和离子化效率。这主要是因为等离子气体的流量越高将使得来自(由等离子加热后的)电极的热辐射的量越大,从而防止了电极过热并由此被损坏。流量较高还有助于快速去除从电极和管道线的内壁释放的杂质,由此减低这些杂质的影响。另一方面,等离子气体还用作试样气体的稀释气体。从该角度来看,应当降低等离子气体的流量,以提高试样成分的检测灵敏度。因此,为了使检测器可应用于各种目的,需要适度选择等离子气体的流量,以实现等离子稳定性和检测灵敏度之间的适当平衡。这意味着该检测器不能用于诸如检测极少量的成分等的极端情况。

[0009] 在针对旨在检测挥发性有机化合物(VOC)或类似物质的场分析所设计的便携式GC系统的情况下,使用小型气瓶作为气体供给源。因此,在检测操作期间需要以尽可能低的流量供给等离子气体。另一方面,当对高浓度试样进行测量时,降低等离子气体的流量可能导致试样稀释得不够充分,由此使得试样的浓度在检测灵敏度的线性范围外并因此不能正确地测量该试样的浓度。

[0010] 因而,在传统的放电离子化电流检测器的情况下,由于试样浓度的可检测范围极大依赖于等离子气体的流量,使得难以实现针对各种目的和用途以及具有宽浓度范围的各种试样使用一个装置,从而需要针对各个不同的需求准备专用的装置。考虑到该点而研发了本发明,并且本发明的目的是提供一种可应用于宽的试样浓度范围并能够根据测量的目的、用途和条件进行最佳测量的放电离子化电流检测器。

发明内容

[0011] 旨在解决前述问题的本发明的第一方面是一种放电离子化电流检测器,其包括:第一气体通路,用于使等离子气体通过;等离子生成器,用于利用低频交流电场在所述第一气体通路中产生介质阻挡放电,以从所述等离子气体生成等离子;从所述第一气体通路连续延伸出的第二气体通路;以及电流检测器,用于在所述第二气体通路中检测由于试样气体中的试样成分通过所述等离子的作用而被离子化所产生的离子电流,所述放电离子化电流检测器还包括:

[0012] a)等离子气体供给口和等离子气体排出口,用于使等离子气体通过所述第一气体通路,其中,所述等离子气体供给口被设置在所述第一气体通路中由所述等离子生成器生成等离子的等离子生成区域的一侧,并且所述等离子气体排出口被设置在所述第一气体通路中所述等离子生成区域的另一侧;

[0013] b)试样气体注入器，用于将试样气体供给至所述第二气体通路中；

[0014] c)稀释气体供给口和稀释气体排出口，用于在稀释所述试样气体之后使所述试样气体通过所述第二气体通路，其中，所述稀释气体供给口被设置在所述第二气体通路中由所述电流检测器检测离子电流的电流检测区域的一侧，并且所述稀释气体排出口被设置在所述第二气体通路中所述电流检测区域的另一侧；以及

[0015] d)流量控制器，其分别设置在所述等离子气体供给口和所述稀释气体供给口，或者分别设置在所述等离子气体排出口和所述稀释气体排出口。

[0016] 等离子气体的例子包括氦、氩、氮、氖、氙以及其中两个以上的任意混合。这些气体还可用作稀释气体。

[0017] 等离子生成器可以包括：一对放电电极，其暴露至第一气体通路的内部，其中，至少一个放电电极涂覆有介质材料；和AC电源，用于向放电电极施加频率范围为1kHz～100kHz的低频AC电压。

[0018] 在本发明的第一方面的第一模式中，在所述第一气体通路和所述第二气体通路的连接部处设置既用作所述等离子气体供给口又用作所述稀释气体供给口的公共口；以及所述流量控制器分别设置在所述等离子气体排出口和所述稀释气体排出口。

[0019] 在本发明的第一方面的第二模式中，在所述第一气体通路和所述第二气体通路的连接部处设置既用作所述等离子气体排出口又用作所述稀释气体排出口的公共口；以及所述流量控制器分别设置在所述等离子气体供给口和所述稀释气体供给口。

[0020] 在第一模式中，当通过用作等离子气体供给口和稀释气体供给口的公共口所供给的气体流到达第一气体通路和第二气体通路的连接部附近时，气体被分离到第一气体通路和第二气体通路中，从而形成分别流向等离子气体排出口和稀释气体排出口的两个气体流。前一气体流通过第一气体通路中的等离子生成区域，而后一气体流通过第二气体通路中的电流检测区域。由于这两个气体流基本上彼此独立，因此可以分别利用设置在等离子气体排出口和稀释气体排出口的流量控制器来独立地调节这两个气体流的流量。

[0021] 在第二模式中，将等离子气体从等离子气体供给口引入至第一气体通路中，而将稀释气体从稀释气体供给口供给至第二气体通路中。这两种气体均朝向用作等离子气体排出口和稀释气体排出口的公共口，从而彼此合流并被排出。与第一模式相同，前一气体流通过第一气体通路中的等离子生成区域，而后一气体流通过第二气体通路中的电流检测区域。由于这两个气体流基本上彼此独立，因此可以分别利用设置在等离子气体供给口和稀释气体供给口的流量控制器来独立地调节这两个气体流的流量。

[0022] 因而，在根据本发明的第一方面的放电离子化电流检测器中，尽管第一气体通路和第二气体通路形成一个连续通路，但等离子气体流和稀释气体流实际上是分离的，由此使得这两种气体至少在等离子气体通过等离子生成区域和稀释气体通过电流检测区域之前没有混合。因此，可以通过使用两个流量控制器来单独地控制等离子气体的流量和稀释气体的流量。因此，在第一模式和第二模式中，均可以将等离子气体的流量设置为能够以稳定的方式生成等离子的适当水平，并且还可以最优地设置稀释气体的流量以使得稀释度为与试样气体中试样的浓度相对应的适当水平。以这种方式，可以在等离子的稳定性没有下降的情况下提高检测灵敏度。

[0023] 当使用低频介质阻挡放电时，本发明特别有利。尽管通过该放电处理生成的等离

子是非平衡等离子并因此不存在发热的问题，但仍存在即使在室温下也从管道线的内壁和电极释放出杂质的问题。在这种条件下，增大等离子气体的流量能够有效地去除杂质，由此增强了等离子的稳定性并提高了离子化效率。同时，即使当试样气体中所包含的试样成分的量极少时，也可以通过将稀释气体的流量设置为足够低的水平以产生平滑的稀释气体流来获得高电流输出。在低频介质阻挡放电时，即使以在使用正常的金属电极放电的情况下将对电极造成损坏的低流量供给等离子气体，也发生检测试样成分所需的放电。因此，例如，在场分析或应当将等离子气体消耗降到尽可能低的程度的类似情况下，可以通过在正常测量模式期间将等离子气体和稀释气体的流量均设置为低水平来适当地进行分析，并且仅当进行高浓度试样的测量时才增大稀释气体的流量。在后一测量时，如果同时增大等离子气体的流量，则离子化效率将改变，从而将导致不正确的含量测定。在本发明中，由于可以在不改变等离子气体的流量的情况下仅增大稀释气体的流量，因此可以避免该问题。因而，可以正确地测定所关注的含量。

[0024] 利用等离子激发离子化试样的处理主要受从等离子发出的激发光的作用的影响。即使由等离子产生的化学物类等不能到达电流检测区域，只要从等离子生成区域发出的激发光能够到达电流检测区域，也可以实现充分高的离子化效率。因此，等离子气体流不能到达电流检测区域的事实不再是试样离子化的抑制因素。

[0025] 根据本发明的第一方面的放电离子化电流检测器可以具有能够在第一模式和第二模式之间切换的结构。更具体地，所述放电离子化电流检测器可以具有以下结构：在所述第一气体通路和所述第二气体通路的连接部处设置公共供给/排出口；在隔着由所述等离子生成器生成等离子的所述等离子生成区域与所述连接部相对的所述第一气体通路的一端处设置等离子气体排出/供给口；在隔着由所述电流检测器检测离子电流的所述电流检测区域与所述连接部相对的所述第二气体通路的一端处设置稀释气体排出/供给口；在所述公共供给/排出口、所述等离子气体排出/供给口和所述稀释气体排出/供给口分别设置用于改变气体流动方向的切换单元；所述流量控制器分别设置在所述等离子气体排出/供给口和相应的切换单元之间以及所述稀释气体排出/供给口和相应的切换单元之间；以及设置用于移动利用所述试样气体注入器将所述试样气体注入至所述第二气体通路中的位置的注入位置改变单元。

[0026] 在第二模式中，由于需要以特定的流量供给稀释气体以产生平滑的通过电流检测区域的试样气体流，因此不能将稀释率设置为极低的水平。作为对比，在第一模式中，可以进一步减少通过电流检测区域的稀释气体的流量，从而可以容易地降低稀释率。因而，与第二模式相比，第一模式在检测灵敏度方面存在优势。因此，在对低浓度试样进行测量时，优选使用第一模式。然而，在第一模式中，当高浓度试样通过试样气体注入器注入至气体通路中并且该试样没有被稀释气体充分稀释时，由于从等离子发出的激发光被试样气体吸收并且在到达电流检测区域之前变弱，因此离子化效率可能下降。在第二模式中很少出现这种情况。因此，在对高浓度试样进行测量时，优选使用第二模式。另外，第二模式允许使用不同种类的气体作为等离子气体和稀释气体。

[0027] 在具有前述结构的放电离子化电流检测器中，可以根据所关注的试样的浓度范围、试样种类、测量目的或其它条件来选择第一模式和第二模式之一。可以手动或自动进行该选择。例如，具有前述结构的放电离子化电流检测器可以进一步包括控制器，所述控制器

用于进行控制以利用所述切换单元改变所述气体流动方向以及利用所述注入位置改变单元移动所述试样气体的注入位置。

[0028] 旨在解决前述问题的本发明的第二方面是一种放电离子化电流检测器，其包括：等离子生成器，用于利用低频交流电场在气体通路中产生介质阻挡放电，以从等离子气体生成等离子；和电流检测器，用于在位于所述等离子生成器下游侧的所述气体通路中，检测由于试样气体中的试样成分通过所述等离子的作用而被离子化所产生的离子电流，所述放电离子化电流检测器还包括：

[0029] a)等离子气体供给口，用于使等离子气体通过所述气体通路，其中，所述等离子气体供给口被设置在与由所述电流检测器检测离子电流的电流检测区域相对的、由所述等离子生成器生成等离子的等离子生成区域的一侧；

[0030] b)气体分离排出口，用于将所述等离子气体的一部分从所述气体通路的位于所述等离子生成区域和所述电流检测区域之间的空间排出；

[0031] c)试样气体注入器，用于将试样气体供给至所述气体通路的位于所述气体分离排出口和所述电流检测区域之间的区域中；

[0032] d)气体排出口，其设置在所述气体通路的位于所述电流检测区域下游侧的区域中；以及

[0033] e)流量控制器，其分别设置在所述气体分离排出口和所述气体排出口。

[0034] 在根据本发明的第一方面的放电离子化电流检测器中，通过等离子生成区域的气体流和通过电流检测区域的气体流彼此分离。作为对比，在根据本发明的第二方面的放电离子化电流检测器中，已经通过了等离子生成区域的等离子气体的一部分通过气体分离排出口被排出，并且剩余部分通过电流检测区域。通过等离子生成区域的气体流和通过电流检测区域的气体流之间不存在明显的分离。然而，后一系统在以下方面与前一系统是相同的：可以通过适当地设置两个流量控制器的流量来独立地控制通过等离子生成区域的气体的流量和通过电流检测区域的气体的流量。

[0035] 如至此为止所述的，根据本发明的第一方面和第二方面的放电离子化电流检测器的特征均在于，可以独立地控制通过等离子生成区域的气体(即，等离子气体)的流量和通过电流检测区域的气体(即，稀释气体)的流量。该特征具有以下有益效果。

[0036] (1)可以增大通过等离子生成区域的气体的流量，以增强等离子的稳定性并提高由从等离子发出的激发光所引起的离子化的效率。同时，当试样气体中所关注的成分的浓度低(极小)时，可以减小通过电流检测区域的气体的流量，以降低稀释率并由此提高检测灵敏度。

[0037] (2)在场分析或应当将气体消耗减少至尽可能低的程度的类似情况下，可以将通过等离子生成区域的气体的流量降低至能足以生成等离子的范围内。对于高浓度试样，可以增大通过电流检测区域的气体的流量以使得试样被稀释得更多，从而可以在高线性的检测范围内检测试样。

[0038] (3)仅需要一个检测器就可适当地执行与测量目的和测量环境、所关注的试样的种类和浓度或其它因素相对应的测量。该检测器可以以与专用检测器所达到的精度和灵敏度相同程度的精度和灵敏度来进行各种测量。

附图说明

[0039] 图1是根据本发明的一个实施例的放电离子化电流检测器的示意性结构图。

[0040] 图2是根据本发明的另一实施例的放电离子化电流检测器的示意性结构图。

[0041] 图3是根据本发明的又一实施例的放电离子化电流检测器的示意性结构图。

[0042] 图4是根据本发明的又一实施例的放电离子化电流检测器的示意性结构图。

具体实施方式

[0043] 第一实施例

[0044] 以下参考图1来说明根据本发明的一个实施例(第一实施例)的放电离子化电流检测器。图1是根据第一实施例的放电离子化电流检测器的示意性结构图。

[0045] 本实施例的放电离子化电流检测器1A包括由诸如石英等的介质材料制成的圆管2。管2的内部空间是第一气体通路3。例如,圆管2可以是外径为3.9mm的石英管。在圆管2的外壁面上,以预定的间隔周向设置由金属(例如,不锈钢或铜)制成的环状的等离子生成电极4、5和6。根据该设计,位于第一气体通路3与等离子生成电极4、5和6之间的圆管2的介质壁用作覆盖电极4、5和6的介质涂覆层,由此使得能够发生介质阻挡放电。

[0046] 在这三个等离子生成电极4、5和6中,中间的电极4连接至激发用高压电源10,而位于中间的电极4两侧的其它电极5和6连接至地。施加有高压的电极4夹持于接地的电极5和6之间的结构防止了通过放电所产生的等离子朝着气体流的上游端和下游端(即,在图1中向下和向上)扩散,由此将实质的等离子生成区域限制为这两个等离子生成电极5和6之间的空间。激发用高压电源10产生低频高压AC电压。该低频高压AC电压的频率在1kHZ～100kHz的范围内,更优选为在5kHz～50kHz的范围内。AC电压可以具有诸如正弦波、矩形波、三角形波或锯齿波等的任何波形。

[0047] 在圆管2的下部,配置有反冲电极12、偏压电极16和离子收集电极17,其中,由铝、PTFE树脂或其它材料制成的绝缘体15插在这三个电极之间。这些电极各自由内径相同的圆筒体构成。这些圆筒体的内部形成从圆管2的第一气体通路3连续延伸出的第二气体通路11。电极12、16和17与气体通路11内部的气体直接接触。反冲电极12是用于防止等离子中的带电粒子到达离子收集电极17的接地电极。这能有效降低噪声并提高S/N比。偏压电极16连接至包括在离子电流检测单元20中的偏压电流电源21。离子收集电极17连接至同样包括在离子电流检测单元20中的电流放大器22。在第二气体通路11中,偏压电极16和离子收集电极17的内部空间及二者之间的中间空间形成实质的电流检测区域。

[0048] 气体供给管7连接至位于第一气体通路3和第二气体通路11的连接部处的反冲电极12。可以从气体供给源(未示出)通过气体供给管7将预定的气体供给至这两个气体通路3和11中。其内设置有第一流量控制器9的第一气体排出管8连接至圆管2的上端,也即连接至从气体供给管7的连接部延伸出去的第一气体通路3的远端。同样,其内设置有第二流量控制器14的第二气体排出管13连接至同样从气体供给管7的连接部延伸出去的第二气体通路11的远端。将具有小直径的试样注入管18插入至第二气体通路11中,可以通过试样注入管18将包含有所关注的试样成分的气体供给至第二气体通路11中位于气体供给管7的连接部附近的区域。

[0049] 以下说明该放电离子化电流检测器1A的检测操作。

[0050] 如图1中的右向箭头所示，通过气体供给管7将还用作稀释气体的等离子气体流供给至气体通路3和11中。等离子气体是能够容易地被离子化的一类气体，该类气体的例子包括氦、氩、氮、氖、氙和这些元素中两个以上元素的任意混合。可以预先将第一流量控制器9和第二流量控制器14的流量设置为适当的水平。当L1表示利用第一流量控制器9所调节的通过第一气体排出管8的气体的流量并且L2表示利用第二流量控制器14所调节的通过第二气体排出管13的气体的流量时，通过气体供给管7所供给的气体的流量等于L1+L2。

[0051] 如图1所示，从气体供给管7喷出的等离子气体被分成两个气体流，其中一个气体流向上流经第一气体通路3，另一个气体流向下流经第二气体通路11。向上的等离子气体流通过等离子生成区域，最终通过第一气体排出管8被排出到外部。另一方面，向下的等离子气体(这里用作稀释气体)流与通过试样注入管18供给的试样气体合流，然后通过电流检测区域，最终通过第二气体排出管13排出到外部。因而，通过等离子生成区域的气体流和通过电流检测区域的气体流基本上彼此独立，其中，前者的流量为L1，并且后者的流量为L2(+作为试样气体的流量的Ls)。

[0052] 当等离子气体正以前述方式通过第一气体通路3时，对激发用高压电源10通电以在等离子生成电极4与其它的电极5以及等离子生成电极4与其它的电极6之间施加低频高压AC电压。结果，在第一气体通路3中位于两个电极5和6之间的等离子生成区域发生放电。由于该放电是通过介质涂覆层(圆管2)进行的，因此该放电是介质阻挡放电。由于该介质阻挡放电，流经第一气体通路3的等离子气体在宽的区域内被离子化。因而，产生等离子(即，大气压非平衡微等离子)云。

[0053] 大气压非平衡微等离子发出激发光，激发光通过第一气体通路3和第二气体通路11行进到试样气体所在的区域并且使试样气体中试样成分的分子(或原子)离子化。由此产生的试样离子由于施加至偏压电极16的偏置DC电压的作用而向离子收集电极17移动，并且将电子供给至离子收集电极17或从离子收集电极17接收电子。结果，将与所生成的试样离子的量即试样成分的量相对应的离子电流馈送至电流放大器22，电流放大器22放大所接收到的电流以产生输出信号。以这种方式，本放电离子化电流检测器1A产生与包含在所注入的试样气体中的试样成分的量(或浓度)相对应的检测信号。

[0054] 如已经说明的，两个等离子气体流彼此独立。因此，可以将流量L1设置为高水平以使等离子稳定并提高离子化效率，并且还将流量L2调节为与所关注的试样浓度范围的适当稀释率相对应的水平。特别地，当试样浓度低时，可以将流量L2设置为低水平。于是，通过电流检测区域的试样气体被稀释的程度较小，以使得即使是微量的试样成分也可以以高灵敏度进行检测。因而，本检测器可以在维持等离子的稳定性以实现高离子化效率的同时，以高灵敏度来检测试样成分。

[0055] 然而，当试样气体中试样成分的浓度高时，很可能出现以下问题。在通过试样注入管18将试样气体注入至第二气体通路11中之后，没有立即发生试样气体的稀释。因此，试样注入管18的出口附近的气体的试样浓度相当高。从等离子产生的激发光直接通过该高浓度气体，从而产生来源于该试样的大量离子。在这种情况下，离子的浓度可能在高线性的检测范围之外。因而，当试样浓度非常高时，在稀释试样时增大流量L2的操作可能并非无效，在该情况下将以低线性水平来检测试样。为了解决该问题，针对浓度相对高的试样的检测，专

门设计了以下将说明的根据第二实施例的检测器。

[0056] 第二实施例

[0057] 图2是根据本发明第二实施例的放电离子化电流检测器1B的示意性结构图。利用相同的附图标记表示与第一实施例所使用的组件相同的组件，并因此将不详细解释这些组件。应当注意，与第一实施例中的气体供给管7、第一气体排出管8、第一流量控制器9、第二气体排出管13和第二流量控制器14相对应的组件在结构上与第一实施例中的这些组件相同，但由于具有不同的功能，因此利用不同的附图标记来表示。也就是说，在第二实施例的放电离子化电流检测器中，通过连接至圆管2的上端的等离子气体供给管28将等离子气体供给至第一气体通道3中，并且通过在离子收集电极17下方的位置处连接至第二气体通路11的稀释气体供给管23将稀释气体供给至第二气体通路11中。等离子气体供给管28配置有用于调节等离子气体的供给流量的第一流量控制器29。同样，稀释气体供给管23配置有用于调节稀释气体的供给流量的第二流量控制器24。既用于排出等离子气体又用于排出稀释气体的气体排出管27连接至位于第一气体通路3和第二气体通路11的连接部附近的位置处。本实施例与第一实施例的另一不同之处在于插入至第二气体通路11中的试样注入管18的出口在离子收集电极17下方的位置处。

[0058] 如图2中的箭头所示，分别流经第一气体通路3和第二气体通路11的气体流的方向与第一实施例中的方向相反；也就是说，等离子气体向下流经第一气体通路3中的等离子生成区域，而稀释气体向上流经第二气体通路11中的电流检测区域。这两个气体流最终彼此合流，从而通过气体排出管27被排出。与第一实施例相同，可以分别利用第一流量控制器29和第二流量控制器24来独立调节等离子气体的流量L1和稀释气体的流量L2。本结构的要点在于稀释气体和试样气体在开始向上流动之前，在第二气体通路11的下部混合到一起。试样气体在到达电流检测区域的上部之前被充分稀释。因此，即使试样气体的浓度高，也不会生成过多的离子，并且可以在高线性的浓度范围内检测离子。

[0059] 另外，本结构使得可以使用不同种类的气体作为等离子气体和稀释气体。例如，可以选择性地使用不同种类的等离子气体以改变激发能量，从而提高针对特定化合物的离子化效率并提高针对该化合物的检测灵敏度。还可以使用自身能够容易地通过激发被离子化的掺杂气体(例如，沼气)作为稀释气体。在这种情况下，当试样气体中不存在试样成分时，产生大量的离子电流，而当引入了试样成分时，离子电流根据所注入的试样成分的浓度而减少。该检测机制与电子捕获检测器(ECD)的检测机制相同。

[0060] 第三实施例

[0061] 如已经说明的，尽管第一实施例和第二实施例的检测器的基本结构几乎相同，但第一实施例和第二实施例所适合的试样浓度范围存在极大差异。也就是说，第一实施例适合于低浓度试样的高灵敏度检测，而不适合于高浓度试样的检测。作为对比，由于适合于高浓度试样的检测的第二实施例需要供给特定量的稀释气体以产生平滑的通过第二气体通路11的气体流，因此与第一实施例相比，第二实施例在检测灵敏度方面较差。为了解决该问题，根据本发明第三实施例的检测器具有用于适当切换第一实施例和第二实施例之间的通路结构的机制以覆盖宽的试样浓度范围。

[0062] 图3是根据第三实施例的放电离子化电流检测器1C的示意性结构图。利用相同的附图标记来表示与第一实施例和第二实施例所使用的组件相同的组件，因此将不详细解释

这些组件。

[0063] 第一气体供给/排出管38的一端连接至圆管2的上端，且第一气体供给/排出管38配置有用于将气体供给通路和气体排出通路之一连接至该管38的另一端的通路切换单元40。在通路切换单元40和连接至圆管2的这一端之间设置第一流量控制器39。同样，第二气体供给/排出管33的一端在离子收集电极17下方的位置处连接至第二气体通路11，且第二气体供给/排出管33配置有用于将气体供给通路和气体排出通路之一连接至该管33的另一端的通路切换单元42。在通路切换单元42和连接至第二气体通路11的这一端之间设置第二流量控制器34。此外，第三气体供给/排出管37的一端连接至位于第一气体通路3和第二气体通路11的连接部附近的位置处，并且可利用通路切换单元41将气体供给通路和气体排出通路之一连接至该管37的另一端。可利用控制器43同步改变通路切换单元40、41和42的设置。可利用试样注入管致动器44使伸出至第二气体通路11中的试样注入管18在图3中由实线所表示的位置和由虚线所表示的位置之间的范围内来回移动。

[0064] 在该放电离子化电流检测器1C中，例如，可以通过输入单元(未示出)指定所关注的试样的浓度范围。控制器43改变通路切换单元40、41和42的设置以产生适合于所指定的范围的通路结构，并且还利用试样注入管致动器44改变试样注入管18的位置。例如，当指定正常范围时，控制器43改变通路切换单元40、41和42的设置，以将这些单元的上层通路分别连接至气体供给/排出管38、33和37，并且还使试样注入管18移动至由实线所表示的位置。由此产生的结构与第二实施例的结构大致相同，因此适合于高浓度试样的检测。另一方面，当指定了针对微量成分的检测的低浓度范围时，控制器43改变通路切换单元40、41和42的设置，以将这些单元的下层通路分别连接至气体供给/排出管38、33和37，并且还使试样注入管18移动至由虚线所表示的位置。由此产生的结构与第一实施例的结构大致相同，因此适合于低浓度试样的检测。可以预先适当确定这两个结构各自的流量控制器34和39的最佳流量。

[0065] 第四实施例

[0066] 以下参考图4来说明根据本发明的又一实施例(第四实施例)的放电离子化电流检测器1D。

[0067] 可以通过调换第一实施例的放电离子化电流检测器1A的气体供给管7和第一气体排出管8的连接位置来产生第四实施例的结构。在该结构中，还用作稀释气体的等离子气体向下流经第一气体通路3。当L1表示利用第一流量控制器9所调节的通过第一气体排出管8的气体的流量并且L2表示利用第二流量控制器14所调节的通过第二气体排出管13的气体的流量时，通过第一气体通路3中的等离子生成区域的气体的流量等于L1+L2。也就是说，与第一实施例相比，本实施例中通过等离子生成区域的气体的流量超出了与稀释气体相对应的量。

[0068] 在第一气体通路3的下端，等离子气体中与流量L1相对应的一部分被分离到第一气体排出管8中并被排出到外部。流量为L2的等离子气体的剩余部分用作稀释气体，该稀释气体与试样气体混合并且流经电流检测区域。在本情况中，流经第一气体通路3的气体流和流经第二气体通路11的气体流彼此不独立；如果改变流量L2以改变稀释率，则通过等离子生成区域的气体的流量L1也改变。尽管存在该依赖性，但可以利用流量控制器9和14适当地控制流量，从而将通过等离子生成区域的气体的流量和通过电流检测区域的气体的流量均

调节到所期望的水平。由此，可以实现与第一实施例至第三实施例的效果相同的效果。

[0069] 应当注意，前面所述的实施例仅是本发明的例子。当然，在本发明的精神内适当进行的任何改动、调整或添加都将落入本专利申请的权利要求书的范围内。

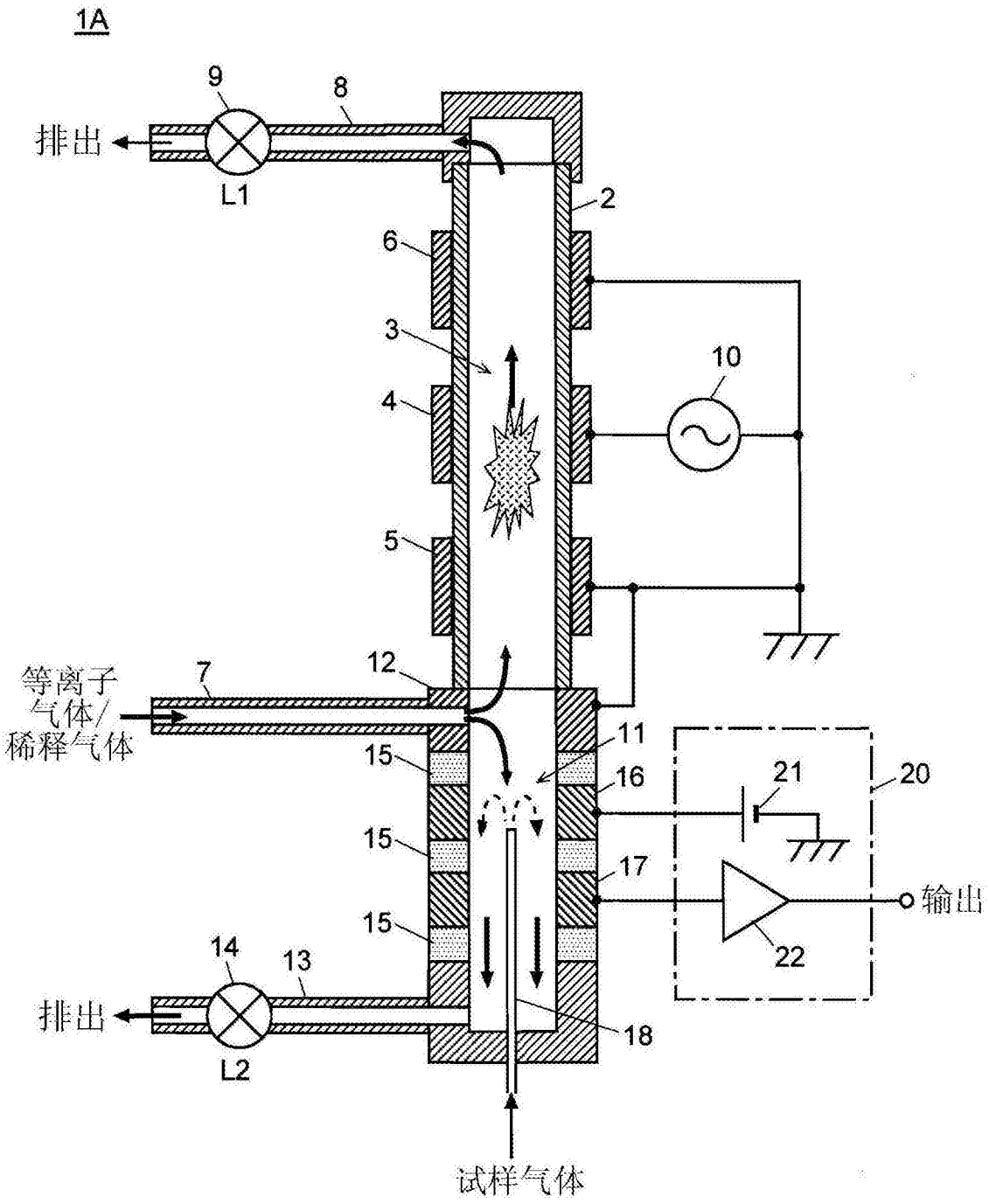

1A
9
8
排出
L1
2
6
3
10
4
5
等离子
气体/
稀释气体
7
12
11
15
16
21
20
15
17
输出
15
22
14
13
排出
L2
18
试样气体

图1

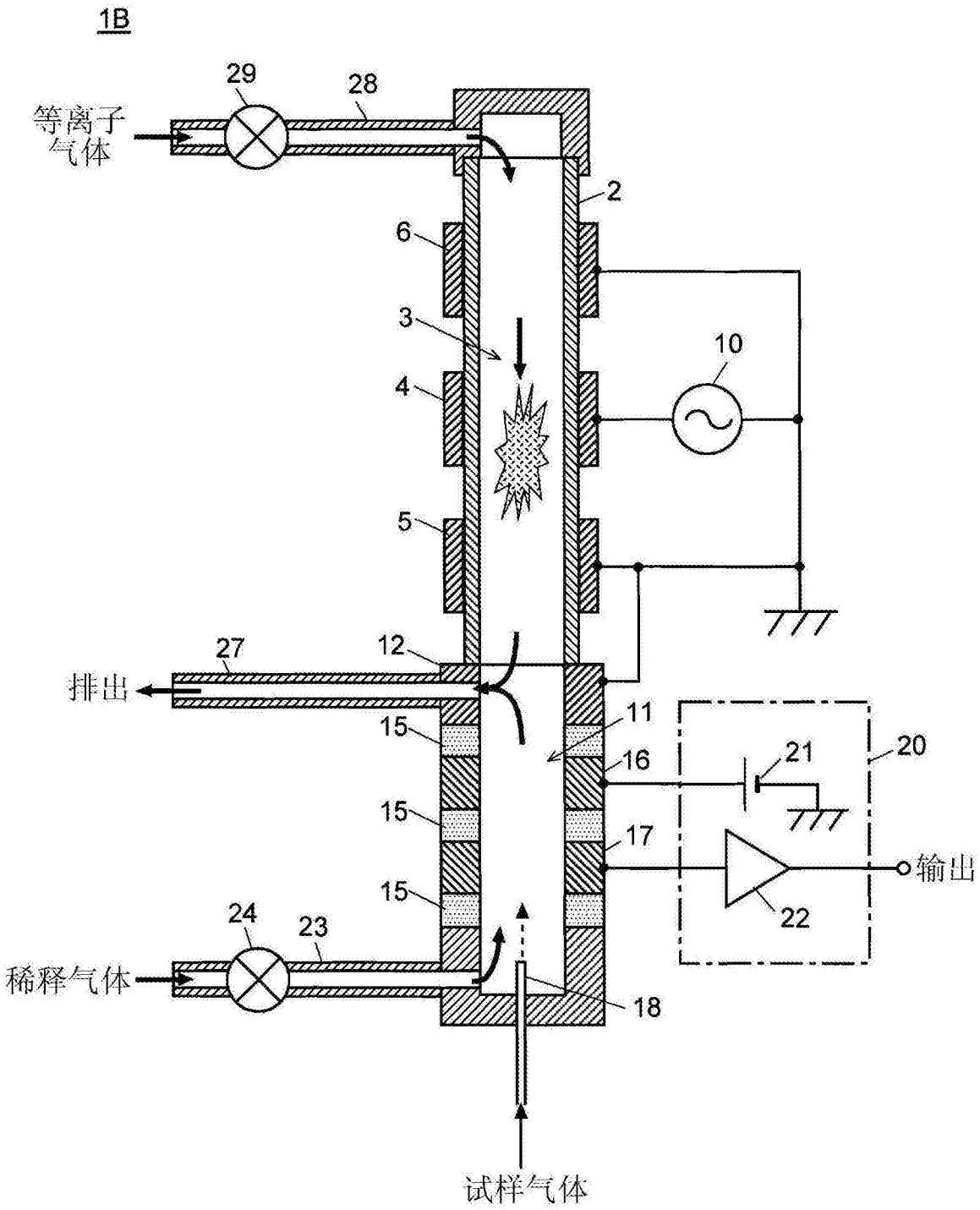

1B
29
28
等离子
气体
2
6
3
4
10
5
27
12
排出
11
15
16
21
20
15
17
输出
15
24
23
22
稀释气体
18
试样气体

图2

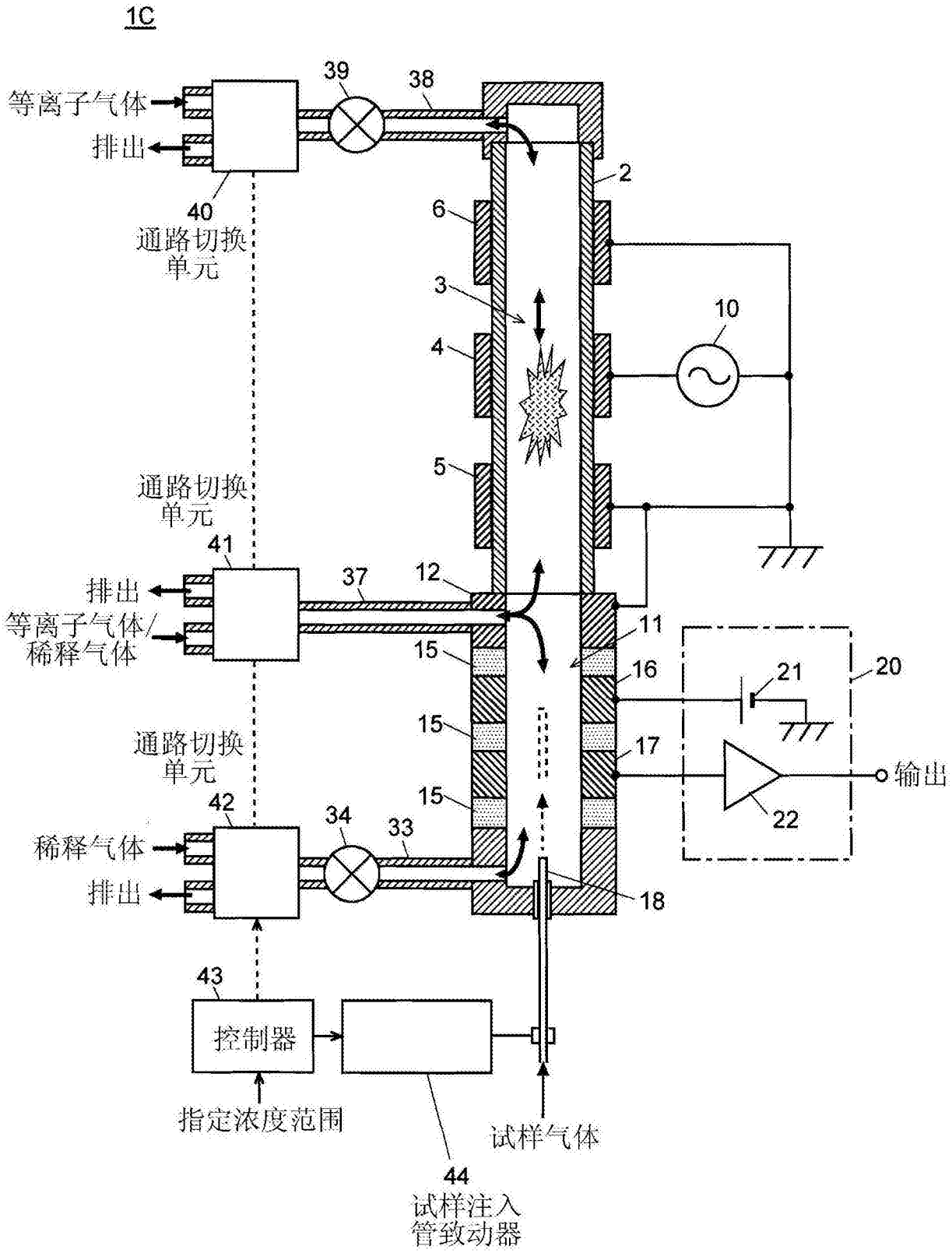

1C
等离子气体
排出
39
38
40
通路切换
单元
2
6
3
4
5
10
通路切换
单元
41
排出
等离子气体/
稀释气体
37
12
11
15
16
21
20
15
17
通路切换
单元
输出
15
42
34
33
22
稀释气体
排出
18
43
控制器
指定浓度范围
试样气体
44
试样注入
管致动器

图3

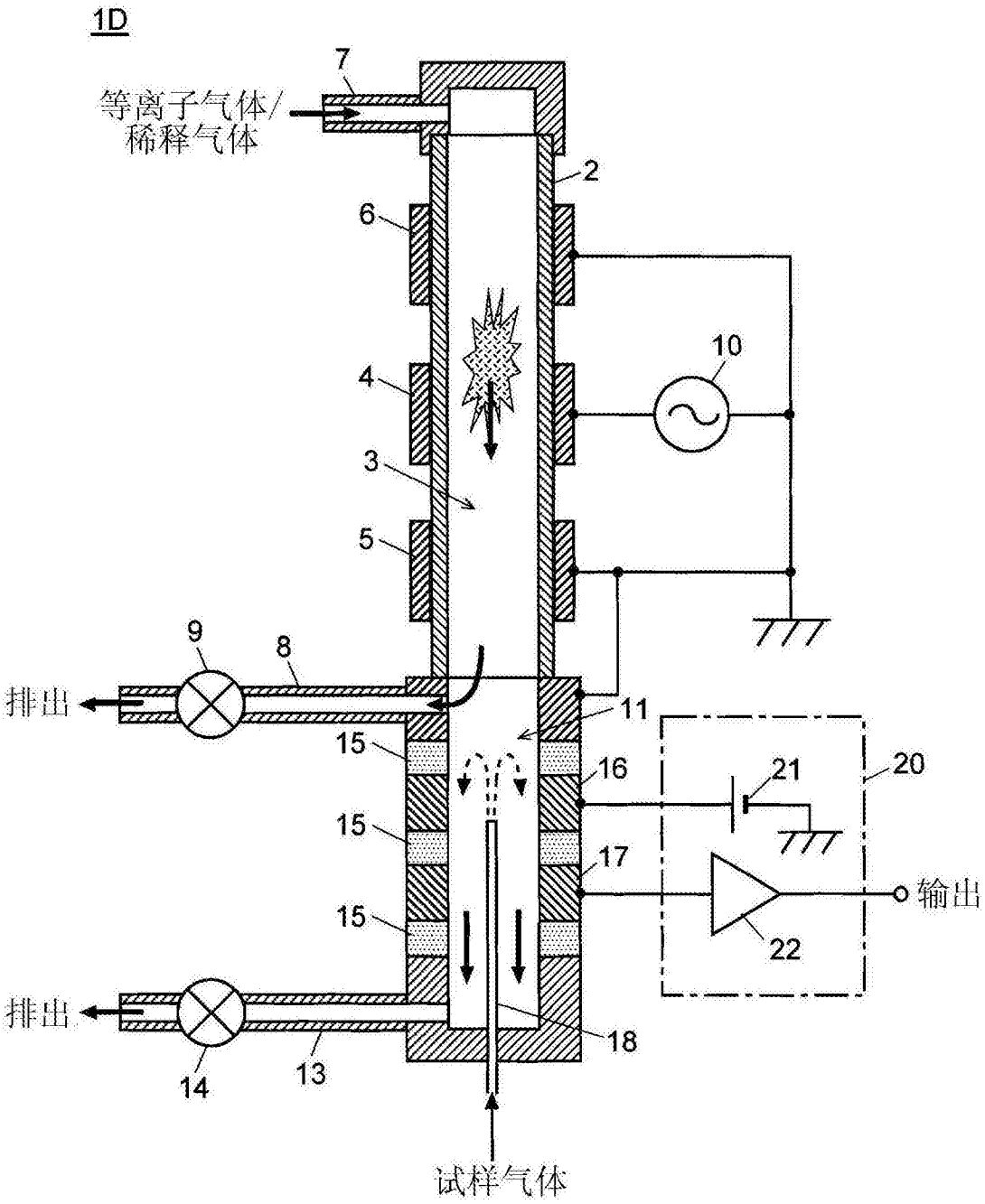

1D
7
等离子气体/
稀释气体
2
6
10
4
3
5
9
8
排出
11
15
16
21
20
15
17
输出
15
22
排出
18
14
13
试样气体

图4