

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 30/72 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00807325.2

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1242265C

[22] 申请日 2000.4.11 [21] 申请号 00807325.2

[30] 优先权

[32] 1999.4.12 [33] US [31] 09/289,755

[86] 国际申请 PCT/US2000/009624 2000.4.11

[87] 国际公布 WO2000/062054 英 2000.10.19

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.8

[71] 专利权人 加利福尼亚大学董事会

地址 美国加利福尼亚

[72] 发明人 杰弗里·S·豪斯

约翰·F·布斯曼

道格拉斯·E·霍华德

詹姆斯·L·王

乔尔·D·俄科尔斯

布赖恩·D·安德烈森

审查员 石剑平

[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

代理人 王以平

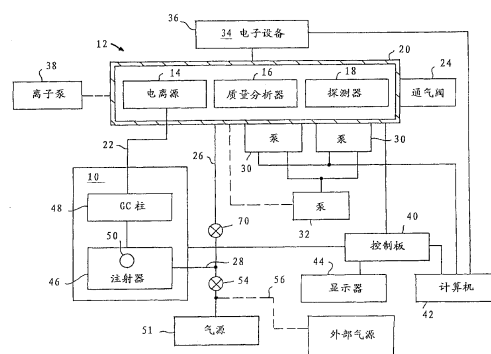
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

[54] 发明名称

现场化学分析用的手提式气体色谱质谱仪

[57] 摘要

一种手提式的重量轻(约 25Kg)的气体色谱质谱仪,包括全部真空系统,能在现场进行所有试样类型的定性与定量分析。此 GC/MS 有一个方便的部件布局以便于保养与维修。此 GC/MS 系统能在工作或接近工作的条件下(即在真空与升高温度下)运送以缩短能在现场分析试样之前的停机时间。



- 1.一种现场化学分析试样用的手提式气体色谱质谱仪系统，包括：
一个质谱仪；
一个用于容纳质谱仪的室；
一个同该室连接以维持室内真空的真空系统，所述真空系统包括一个或多个涡轮分子牵引泵；
一个气相色谱仪；
一个同气相色谱仪连接的内部运载气源；与
一个同质谱仪与气相色谱仪连接的电子控制系统；
其中此系统的重量约为 25 千克或以下。
- 2.如权利要求 1 所述的系统，其中系统的体积约为 0.1 立方米或以下。
- 3.如权利要求 1 所述的系统，其中真空系统还包括一个支持涡轮分子泵的粗级泵。
- 4.如权利要求 1 所述的系统，其中真空系统还包括一个在运送系统期间当系统不分析试样时用于保持室内真空的离子泵。
- 5.如权利要求 1 所述的系统，其中真空系统包括至少两个涡轮分子牵引泵。
- 6.如权利要求 1 所述的系统，其中气相色谱仪包括一个用于接收待分析试样的注射器，其中注射器包括一个当蒸发时容纳试样，并通过运载气管同运载气源连接的注射套管，从而使运载气体流过此套管。
- 7.如权利要求 6 所述的系统，其中注射器通过一个管与一个阀同真空室连接。
- 8.如权利要求 6 所述的系统，其中内部运载气源包括一个气瓶。
- 9.如权利要求 6 所述的系统，还包括一个用于连接注射器与一个外部运载气源的管。
- 10.如权利要求 6 所述的系统，其中套管的容积约为 0.2cm^3 或以下。
- 11.如权利要求 6 所述的系统，还包括一个能够目视检查注射套筒和注射套筒内的玻璃纤维的视察窗。

12.如权利要求1所述的系统,其中所述容纳质谱仪的室的容积约为 3200cm^3 或以下。

13.如权利要求1所述的系统,还包括一个同质谱仪连接的在运送系统期间当系统不分析试样时用于保持升高的温度的加热器。

14.如权利要求1所述的系统,其中真空系统包括一个在运送系统期间当不分析试样时用于保持室内真空的离子泵,还包括一个同质谱仪连接的在运送期间用于保持升高温度的加热器,还包括把离子泵与加热器同一个外部临时电源连接的装置。

15.如权利要求14所述的系统,其中加热器保持质谱仪处在一个选定的工作温度附近。

16.如权利要求1所述的系统,还包括一个控制与显示板。

17.如权利要求1所述的系统,其中系统具有从冷态起动功率消耗小于约550W的峰值功率负荷。

18.如权利要求1所述的系统,其中系统在工作期间的功率消耗小于约250W。

19.如权利要求1所述的系统,其中质谱仪的分辨率小于约0.1AMU,而质量范围大于约800AMU。

现场化学分析用的手提式气体色谱 质谱仪

根据美国能源部与加利福尼亚大学之间的关于管理 **Lawrance Livermore** 国家实验室的合同 **No.W-7405-ENG-48** 美国政府享有本发明的权利。

技术领域

本发明涉及特别适用于现场化学分析的手提式气体色谱质谱仪。

背景技术

为了安全理由，快速地、高度精确的确定来自某些环境的、工业的、民用的或军用装置中未知化学制品的污染水平与类型是关键性的。虽然已有许多定量分析方法，但使用的仪器通常是笨重的因而不适用于例行的现场试样分析。尤其是，气体色谱质谱仪（GC/MS）是一种遍及世界的大多数实验室中常规用于定性与定量确定已知与未知化学制品种类的有力工具。GC/MS 对通过 GC 柱分离的试样的每种成份进行质谱分析，提供每种成份的高度灵敏与精确的鉴定。

然而，大多数工业用的 GC/MS 系统是非手提式的以实验室为基地的系统，或只有当必需的外部支持设备（气源、真空系统，计算机等）也一起运送时才是可移动的。此外，大多数商业系统用于分析挥发性的试样。GC/MS 系统的例子可在美国专利 Nos.5686655、5837883、5313061 与 5083450 中找到。Itoi 的'655 专利表示一个其中装配 GC 装置与 MS 装置使得系统占据较小的台面与地面空间的系统。'061 专利描述一个内部体积小于 1 立方码的 GC/MS 系统。

存在一个研制一种用于在各种紧急与非紧急的环境中进行现场分析未知的化学试样的价格可行与功能有效的重量较轻的手提式仪器的需

要。为此，一种手提式 GC/MS 系统已在 Lawrence Livermore 国家实验室设计与开发并描述在 Andresen 等的美国专利 No.5525799 中，在此作为参考。此系统经进一步改进以提供一种用于现场快速分析化学制品的手提式的、较轻的、较紧凑的、现场可靠/适用的 GC/MS 系统。

发明内容

本发明是一种经改进的手提式气体色谱质谱仪 (GC/MS)。本发明的目的是提供一种重量较轻(约 55 磅或 25kg)的包括真实泵系统的 GC/MS 装置，此装置能进行所有试样类型的定性与定量分析，包括挥发物、液体及例如半挥发物、泥状沉积物、焦化的有机物与危险的有机物等复杂试样。此手提式 GC/MS 系统集成一个气相色谱仪、一个带有一个质量选择探测器的质谱仪、几个真空泵与一个带有专用软件的电子控制系统。全部 GC/MS 系统方便地安放与布置在一个外壳内，其中各个部件为组合式且容易装卸以便于维修与保养。

此手提式 GC/MS 系统引入了各种硬件特征，包括一个在万一真空丧失或加热器出事故的自动 MS 关断的安全电子系统；用于扩展试样分析、处理较大的毛细管 GC 柱与延长冲净时间的自备运载气源；一根在总管系统中的同外部气源连接的辅助运载气管；为保存用于试样分析的运载气体使用的运载气管的抽气能力；与一个带有一个小的试样容器以提高色谱与合成探测极限的 GC 注射器。配有用于加热器与真空泵之间的供电时间分配的计算机控制，导致较低的峰值功率要求。

本发明的一个实施例包括一个“准备（备用）状态”能力，在此状态下真空泵与加热器在 GC/MS 装置运往试样分析现场期间保持 MS 处于工作或接近工作的压力与温度条件。这个创新的特点使 GC/MS 系统能在工作或接近工作条件下运送以便消除或缩短能在现场分析试样之前的停工时间（或斜升时间）。装置的低功率消耗使 GC/MS 能通过一个变换器由车辆上的香烟打火机插口开动。

此手提式 GC/MS 可应用于许多领域，包括法庭与法律实施、化学武器监测、危险材料监测与净化、环境保护、军事（即高爆炸物与推进剂

分析)、食物与药品分析、国际条约核实工作及科学现场研究。此 GC/MS 技术将由工业界与美国政府用于已知与未知化学制品的现场分析与鉴定。

综合而言,本发明提供一种现场化学分析试样用的手提式气体色谱质谱仪系统,包括:一个质谱仪;一个用于容纳质谱仪的室;一个同室连接以维持室内真空的真空系统,所述真空系统包括一个或多个涡轮分子牵引泵;一个气相色谱仪;一个同气相色谱仪连接的内部运载气源;与一个同质谱仪与气相色谱仪连接的电子控制系统;其中此系统的重量约为 25 千克或以下。

根据本发明的上述系统,其中系统的体积约为 4 立方英尺(0.1 立方米)或以下。

根据本发明的上述系统,其中真空系统还包括一个支持涡轮分子泵的粗级泵。

根据本发明的上述系统,其中真空系统还包括一个在运送系统期间当系统不分析试样时用于保持室内真空的离子泵。

根据本发明的上述系统,其中真空系统包括至少两个涡轮分子牵引泵。

根据本发明的上述系统,其中气相色谱仪包括一个用于接收待分析试样的注射器,其中注射器包括一个当蒸发时容纳试样,并通过运载气管同运载气源连接的注射套管,从而使运载气体流过此套管。

根据本发明的上述系统,其中注射器通过一个管与一个阀同真空室连接。

根据本发明的上述系统,其中内部运载气源包括一个气瓶。

根据本发明的上述系统,还包括一个用于连接注射器与一个外部运载气源的管。

根据本发明的上述系统,其中套管的容积约为 0.2cm^3 或以下。

根据本发明的上述系统,还包括一个用于目视检查注射套筒的视察窗。

根据本发明的上述系统,其中真空室的容积约为 3200cm^3 或以下。

根据本发明的上述系统，还包括一个同质谱仪连接的在运送系统期间当系统不分析试样时用于保持升高的温度的加热器。

根据本发明的上述系统，其中真空系统包括一个在运送系统期间当不分析试样时用于保持室内真空的离子泵，还包括一个同质谱仪连接的在运送期间用于保持升高温度的加热器，还包括把离子泵与加热器同一个外部临时电源连接的装置。

根据本发明的上述系统，其中加热器保持质谱仪处在一个选定的工作温度附近。

根据本发明的上述系统，还包括一个控制与显示板。

根据本发明的上述系统，其中系统具有从冷态起动功率消耗小于约 550W 的峰值功率负荷。

根据本发明的上述系统，其中系统在工作期间的功率消耗小于约 250W。

根据本发明的上述系统，其中质谱仪的分辨率小于约 0.1AMU，而质量范围大于约 800AMU。

根据本发明的上述系统，其中真空系统包括一个或多个涡轮分子牵引泵，所述的系统被封闭在一个外壳中。

从下面更详细的描述与附图中的图示说明，本发明的上述与其它的目的、特征及优点将变为显而易见。

附图说明

包括在本申请内并构成本申请一部分的各附图，图示说明本发明的各实施例，并同下面描述一起用于说明本发明的原理。

图 1A 示意表示一个根据本发明的气体色谱质谱仪系统的顶视图。

图 1B 示意表示一个根据本发明的气体色谱质谱仪系统的侧视图。

图 2 表示根据本发明的气相色谱仪的注射器。

具体实施方式

本发明是一种手提式气体色谱质谱仪(GC/MS)。此仪器是结构紧凑、

重量轻于约 55 磅 (25kg) 并使能在现场快速分析已知与未知的化学制品的装置。全部必需的部件, 包括气相色谱仪与运载气体系统, 质谱仪, 相关的真空系统、加热器、电子设备与控制系统, 集成在一个外壳内。唯一的辅助部件是一台手提式 (膝式) 控制计算机。如果此装置包括一个备用 (待用) 状态能力, 还需要一个临时电源 (即电池组)。

图 1A-1B 示意表示此 GC/MS 系统的基本部件的顶视图与侧视图。这些部件可以不同方法布置以占据装置的容积; 图 1A-1B 表示一种可能的布置。系统的内部体积小于 4ft^3 或 0.1m^3 。系统的尺寸做成约 24 英寸长 $\times$ 15 英寸宽 $\times$ 16 英寸高 (60cm $\times$ 38cm $\times$ 40cm), 即内部体积约为 3.3ft^3 (约 0.09m^3)。通过更紧凑地布置各部件可进一步减小尺寸 ($<3\text{ft}^3$)。

在图 1A-1B 中, 总体以 10 指示气相色谱仪 (GC), 而总体以 12 指示质谱仪 (MS)。MS12 包括安放在一个真空室 20 内的一个电离源 14、一个质量分析器 16 与一个探测器 18。此 GC/MS 是一个质量选择探测器四极型, 在性能、可靠性与适用性方面同以实验室为基地的四极 GC/MS 系统相当。一种市场上买得到的四极质谱仪由 Hewlett-Packard 制造 (HP5973 MSD)、它有主机架明细表, 包括一个 GC 界面、电子冲击离子源、镀金单片石英双曲四极滤质器、电子倍增探测器、电源、驱动电子设备与分析器真空系统。MS 的分辨率最低为 0.1AMU, 而质量范围最低为 800AMU。

MS 室 20 有至少 7 个用于不同连接的端口: 一个满量程皮拉尼 (Pirani)/冷阴极压力表 (即动态量程为从 760 至 10^{-9}Torr); 一个定标阀; 一个接至 GC 的连接或传输管 22; 一个当需要时使室 20 接通大气的通气阀 24; 一个运载气管 28 用的抽气管 26; 及两个接涡轮分子牵引泵 (turbomolecular drag pump) 30。真空室 20 的尺寸减小至约为 15.5 英寸 $\times$ 3.5 英寸 $\times$ 3 英寸 (40cm $\times$ 10cm $\times$ 8cm; 小于 3200cm^3) 以减小全系统的重量与体积。

在此实施例, MS12 使用一个可调的加热器与两个由一个无油的减震膜片 (粗级) 泵 32 (重约 3 磅) 支持的涡轮分子牵引泵 30 工作。膜片泵 32 也可直接同 MS 室 20 连接 (作为第 8 个端口)。MS12 同容纳在外

壳 36 内的有关电子设备 34 与电源连接, 外壳 36 用石墨合成材料(为减轻装置重量)制成并在内部用铜覆盖层屏蔽 EMI。

虽然此 GC/MS 将使用单个涡轮分子磨擦泵工作, 但典型地使用两个泵, 每个泵具有泵送 28L/S 的氢或 35L/S 的氮的能力。每个涡轮分子磨擦泵 30 有一个控制器、电源(重 1.5 磅)、一个风扇与为得到通风的散热孔。每个涡轮分子泵也可装配在铝外壳内以帮助散热。全部真空泵系统(重约 12 磅)集成在 GC/MS 系统内。

在一个带有备用状态能力的供选实施例, MS 真空室 20 还同离子泵 38 连接。由于使用 GC/MS 测量仪器的精确与灵敏的分析依赖于保持预定的真空度与升高的温度, 此实施例的一个优点是系统的工作真空与加热要求在向另一个现场运送期间保持备用状态而不受损害。此特点消除(或至少缩短)为升高系统温度与抽低真空压力所需要的停机时间(4 小时以上), 尤其是如果使用较大真空的话。在运送期间保持恒定的准备状态, 此系统有一个排空与加热的质量过滤器与离子源。加热器保持 MS 处于要求的工作温度, 而离子泵保持约为 1×10^{-7} Torr 的真空度。

在此供选的实施例, 使用一个例如深度放电/可再充电的 12V 凝胶单元电池组的临时电源以满足 MS 源、四极加热器与离子泵的功率要求。如果 GC/MS 仪器从去现场的车辆上卸下, 在向最后的抽样检验目的地运送期间, 可使用该车辆的电源以维持准备状态。为了附加的能量保存与较低的峰值功率要求, 可通过计算机使能分配供电时间以控制加热器与离子泵的用电。

往回参看图 1A, 一块带有相关的电子设备的主控制板 40 同 GC10 与 MS12 及带有专用的硬件与软件的计算机 42 连接。两个涡轮泵 30 与相关的控制器同计算机 42 连接并受其控制。操作系统为 Hewlett-Packard MS ChemStation 与经改制的在 Microsoft Windows NT 下运行的软件。集成的软件包提供一整套对于 GC/MS 子系统部件例如调谐、加热器、泵、风扇、压力读取、数据获得与检索、报告及程序库检索的控制。此 GC/MS 包括一个在万一真空丧失与加热器失控时自动关断的安全电子系统。

一个方便地定位的控制与 LED 显示板 44 备有向操作者指示各种部

件例如真空泵、加热器、阀等的开/关状态的指示灯与开关。板 44 提供对于系统运行、诊断的目视检查，并使能迅速关断。

此 GC/MS 系统（不包括膝上式计算机或打印机）的电源提供如下。

110V 交流:

HP5973 (MS) +GC 控制器 100W

加热器:

传输管 50W

H₂ 瓶 50W

注射 50W

GC 柱 300W

+24V PS1: (效率 86%)

涡轮泵 1 100W

真空表 2W

冷却风扇 7W

+24V PS2: (效率 82%)

涡轮泵 2 100W

低真空泵(粗级泵) 35W

GC10 包括一个可编程的加热最高至 325℃ 的注射器 46, 一个可编程的在 GC10 内加热最高至 325℃ 的工业用毛细管 GC 柱 48, 与一个可编程的加热最高至 325℃ (为防止凝结) 的传输管 22。试样通过注射器端口 50 进入注射器 46, 然后被吹刮到毛细管 GC 柱 48 内。通过热空气循环加热 GC 柱 48, 由散热孔与风扇系统散耗热量。柱 48 同一个加热的(与/或隔热的)传输管 22 连接, 使试样流出柱 48, 通过传输管 22, 而进入质量分板器 16 的离子源 14。如图 1B 中表示, 注射器 46 可垂直装配而用作潜在的自动取样器。

注射器 46 通过带有一个阀 54 的运载气管 28 同一个自备的内部运载气源 52 连接。压力传感器监测运载气管 28 与注射器 46 内的气体压力, 并把此信息发送至控制板 40。运载气体典型地为贮存在氢化物气瓶内的氢 (H₂) 并由一个调节器调节气体流量。气瓶的作用是扩大试样分析的

数目和在各试样之间的冲净, 以及如果需要的话使能使用较大的毛细管 GC 柱。两个气瓶(每个 20 标准升)可提供至少 3 周连续试样分析工作(例如 150 个试样, 以 1mL/min 流量与 50mL/min 冲净 15min 计算)。如果较大容器的气瓶(70 标准升)成为市场上可买到(使更换较不频繁), 连续分析的数目将增加。在总管系统内可包括一辅助的运载气管 56 用于同外部气源(例如 He 或 H₂)附加连接。

本发明的另一个特征是注射器 46 与运载气源 52 之间的运载气管 28 极好的抽空能力。此抽气能力保存分析用的运载气体从而消除为使气体流过 GC 柱所需要的时间。运载气管 28 可通过抽气管 26 与阀 70 同真空室 20 连接用于注射器 46 与毛细管 GC 柱 48 换气(清除)。

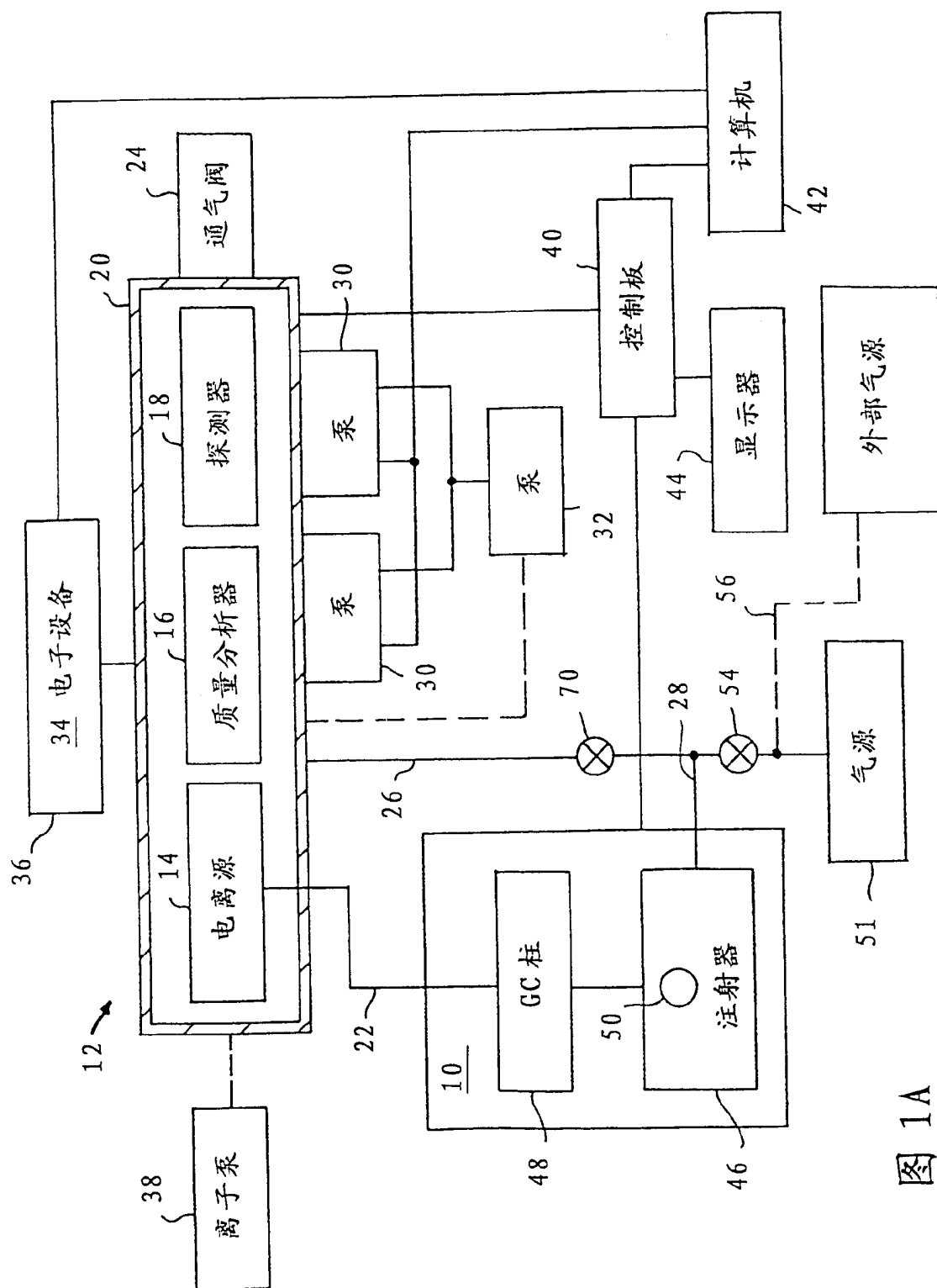
图 2 表示一个专门设计的注射器 46 的实施例。试样可借助微型注射器通过一个橡胶隔片 60 进入一个小的石英注射套管 62 或套筒或管子(例如内径 0.075 英寸, 长 3 英寸, 0.013 英寸³或 0.22cm³)。套管 62 容纳试样并由一个带隔热套的可调加热器 64 围绕, 加热器把套管 62 加热至试样中所有可能成份的沸点以上(例如 > 300℃)。液体试样立即蒸发并被运载气体流吹刮通过套管 62。

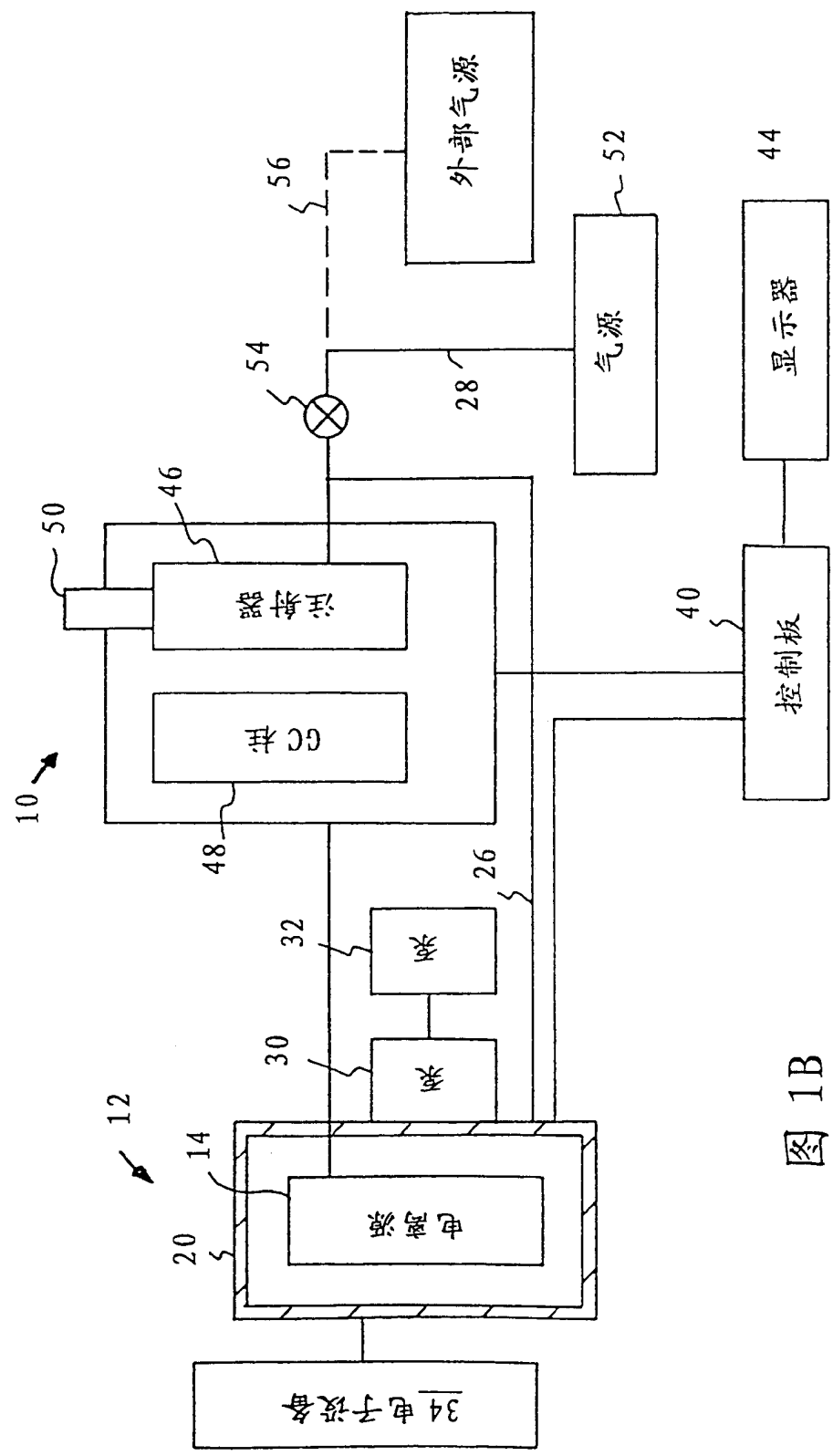
运载气体通过一个在套管 62 上部的气体入口通道 66 进入注射器 46。此气流运载蒸发的试样通过注射器 46 而到达 GC 柱 48。注射器 46 在套管 62 的下部(或另一端)有一个气体出口通道 68, 它通向一个当用运载气体在各试样之间冲净注射器 46 时或用运载气体分离气流运行时由计算机控制开动的电磁阀 72。运载气体的气流也可以相反方向流动而有相同的分析结果, 即气体入口通道为 68 而气体出口通道为在注射器 46 上部的 66, 通向一个电磁阀。注射器 46 的另一个设计特征是有一个视察窗 74 使能目视检查套管 62 和其内的玻璃纤维塞以确定何时需要加以更换。

蒸发的试样容纳在一个小内径的石英套管 62 内。这提供至少两个优点。此设计得到一个较低的死容积, 使有效地集中试样。优选使用小的浓的试样以改善尖峰形状。此外, 小的管子要求较少的气体在各试样之间进行冲净。因此设计注射通道端口以促进与提高优良的色谱与合成物探测极限。如果不使用注射器 46, 本系统的 GC 设计将仍然适应工业用

的注射通道。

提出本发明的上述优选实施例是为了说明与描述本发明而不意味着已包罗全部或限制本发明于已公开的精确形式。根据上述教导可有许多修改与变更。选择与描述若干实施例是为了最佳地说明本发明的原理与它的实际应用，由此使本领域内的技术人员能把本发明最佳地应用于各种实施例并带有各种适合于设想的特殊用途的修改。





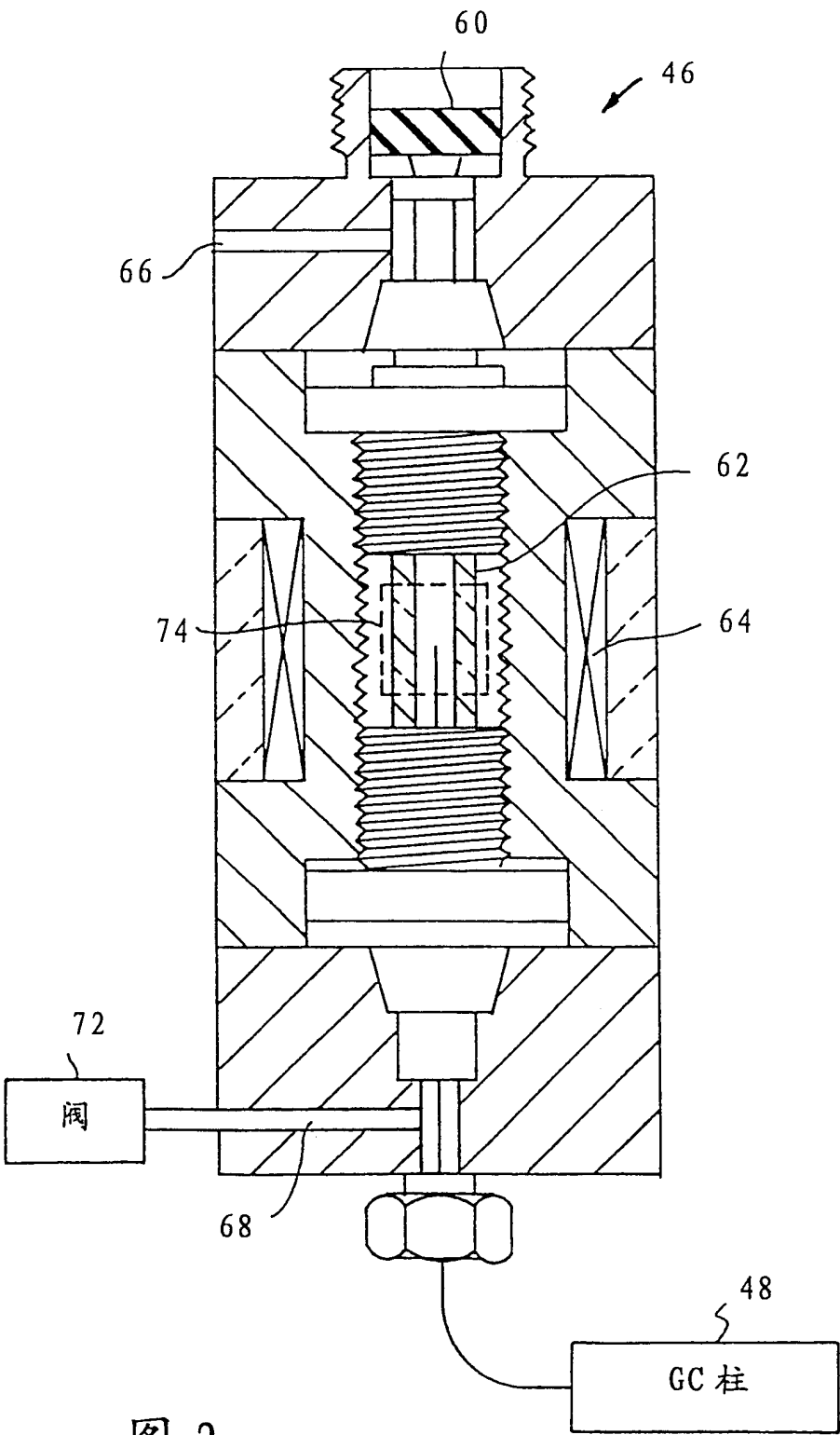


图 2