



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108802161 A

(43)申请公布日 2018. 11. 13

(21)申请号 201710307716.X

(22)申请日 2017.05.04

(71)申请人 瑞湾科技(珠海)有限公司

地址 519031 广东省珠海市横琴新区环岛  
东路1889号创意谷18栋110室-179

(72)发明人 赵晓峰

(74)专利代理机构 重庆强大凯创专利代理事务  
所(普通合伙) 50217

代理人 王照伟

(51) Int. Cl.

G01N 27/62(2006.01)

H01J 49/04(2006.01)

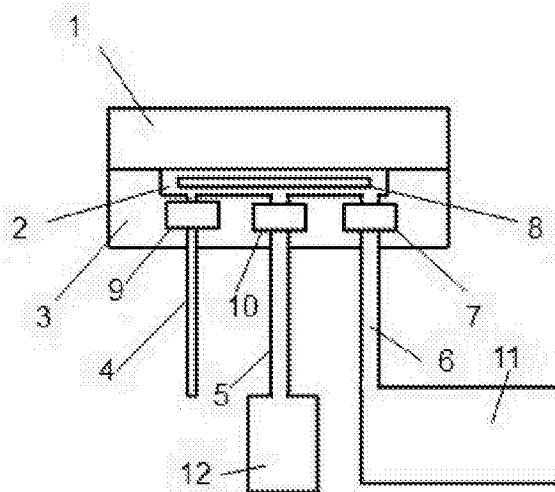
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种质谱热解析进样的方法和装置

(57)摘要

本发明披露了一种热解析进样装置,主要包括两块导热材料,由两块导热材料形成的腔体,样品吸附材料,吹扫气管,真空泵管和进样管构成。其中导热材料中全部或部分包含加热装置和冷却装置,并与吹扫气管,真空泵管和进样管连接。本发明特别适用于真空下的质量分析器,质谱仪,极大地提高仪器灵敏度。



1. 一种热解析进样装置, 主要包括两块导热材料, 由两块导热材料形成的腔体, 样品吸附材料, 吹扫气管, 真空泵管和进样管构成, 其中导热材料中全部或部分包含加热装置和冷却装置, 并与吹扫气管, 真空泵管和进样管连接。

2. 根据权利要求1所述的导热材料, 其特征在于: 所述导热材料上设有凹槽, 凹槽内置有耐高温密封圈, 用于密封两块导热材料形成的腔体。

3. 根据权利要求1所述的导热材料, 其特征在于: 所述两块导热材料由轴承连接, 其中导热材料可以通过连接的轴承旋转。

4. 根据权利要求1所述的导热材料, 其特征在于: 导热材料上设有开关阀, 用于控制进样管, 吹扫气管和真空泵管的开关。

5. 根据权利要求1所述的冷却装置, 其特征在于: 冷却装置由冷却泵, 散热装置及冷却介质组成, 运行时冷介质由冷却泵驱动将热量从导热材料中移出。

6. 根据权利要求1所述的加热装置, 其特征在于: 加热装置由加热元件组成, 内嵌于导热材料内, 并由加热电源及温度传感器控制加热速率。

7. 根据权利要求1所述的进样管, 其特征在于: 进样管由绝缘材料构成, 内含加热电阻丝, 加热电阻丝与加热电源输出端连接。

8. 根据权利要求1所述的进样管, 其特征在于: 进样管一端连接质谱腔, 另一端与三通阀连接, 三通阀另外两端分别与解析腔和待测样品相通的毛细管连接。

9. 根据权利要求1所述的进样管和真空泵管, 其特征在于: 进样管和真空泵管可以作为一个管道, 与质谱腔体连接, 并由流量控制器控制流量。

10. 根据权利要求1所述的热解析进样装置, 其使用方法为: 将吸附材料置于导热材料形成的腔体中, 密封腔体, 通过真空泵管迅速降低腔体内气压, 当达到一定气压时关闭真空泵管路, 同时打开质谱进样管, 通过吹扫气流量控制腔体内的气压在升温过程中保持恒定, 检测完毕后关闭进样管, 通过吹扫气使腔体迅速达到大气压, 同时, 打开冷却装置, 当腔体温度低于一定值后更换样品吸附材料。

## 一种质谱热解析进样的方法和装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及热解析进样装置,特别涉及适用于质谱或其他低气压分析器的热解析进样装置。

### 背景技术

[0002] 质谱仪器在运行时需要很高的真空。质谱在进样时可以使用外部电离源,即电离源位于真空腔的外部,比如电喷雾离子源(ESI),电晕放电离子源(ASAP),大气压光电离源(APPI),大气压电离源(APCI)等。也可以使用内部电离源,即电离源位于真空腔的内部,比如电子电离源(EI),单光子电离源(SPI)和化学电离源(CI)。质谱仪的灵敏度主要取决于能够被质谱分析的离子与样品分子的比例。

[0003] 目前质谱的进样方式主要包括气相色谱进样,液相色谱进样,基质辅助激光电离和最近出现的解析电喷雾电离(DESI)。

[0004] 现有技术中,多数大气压解析进样装置同时也包含了电离装置。比如常压固体分析探头技术(Atmospheric Solid Analysis Probe, ASAP)利用了电晕放电将液相中的样品解析并电离(《Analytical Chemistry》杂志,第77卷,7826-7831页(2005年))。解吸大气压光电离(Desorption Atmospheric Pressure Photoionization, DAPPI)技术利用加热的气体将样品分子解析并利用真空紫外光将样品分子电离(《Analytical Chemistry》杂志,第79卷,7867-7872页(2007年))。这两种技术适合于ESI和DESI较难电离的非极性和弱极性小分子的分析。《Rapid Communication in Mass Spectrometry》杂志,第19卷,3701-3704页(2005年)中介绍了一种以紫外激光为解吸工具、以电喷离子束为电离工具的常压直接分析法(电喷辅助激光解吸电离 ELDI)。该方法由于以激光为解吸源,样品表面的解吸面积得到了很好的控制,这使得常压下的质谱图像表征变得可能。与之类似的技术如《Rapid Communication in Mass Spectrometry》杂志,第16卷,681-685页(2002年)和中国专利(申请号200810033974.4)中所述的使用红外激光为解吸源、分别以大气压化学电离源为离子源的激光解吸化学电离技术(LDCI)和以大气压光电离源为离子源的激光解吸光电离技术(LDPI),以其对低极性分子的有效电离而与上述的ELDI法有着互补的作用。国际专利(WO 2010121518 A1)披露了一种使用加热或热气体吹扫,将样品分子解析后大气压电离,然后引入质谱中的热解析装置和方法。

[0005] 中国专利(申请号CN 103091387 A)中描述了一种固体样品快速热解析质谱进样装置,利用热解析将样品气体解析后传输至质谱电离区中。所述专利使用毛细管连接解析腔和三通阀,通过三通阀切换气流与质谱腔和真空泵的连接。

### 发明内容

[0006] 一种质谱热解析进样装置,主要包括两块导热材料,由两块导热材料形成的腔体,样品吸附材料和外部冷却装置构成。其中导热材料中全部或部分包含加热装置和冷却装置,并与吹扫气管,真空泵管和进样管连接。

[0007] 所述导热材料上设有凹槽,凹槽内置有耐高温密封圈,用于密封两块导热材料形成的腔体。

[0008] 所述两块导热材料由轴承连接,其中导热材料可以通过连接的轴承旋转。

[0009] 所述导热材料上设有开关阀,用于控制进样管,吹扫气管和真空泵管的开关。

[0010] 所述冷却装置由冷却泵,散热装置及冷却介质组成。运行时冷介质由冷却泵驱动将热量从导热材料中移出。

[0011] 所述加热装置由加热元件组成,内嵌于导热材料内,并由加热电源及温度传感器控制加热速率。

[0012] 所述进样管由绝缘材料构成,内含加热电阻丝。

[0013] 所述进样管一端连接质谱腔,另一端与三通阀连接,三通阀另外两端分别与解析腔和待测样品相通的毛细管连接。

[0014] 所述样品吸附材料置于腔体内,能够将吸附的待测样品在较高温度时释放。

[0015] 所述热解析进样装置,其使用方法为:将吸附材料置于导热材料形成的腔体中,密封腔体,通过真空泵管迅速降低腔体内气压。当达到一定气压时关闭真空泵管路,同时打开质谱进样管。通过吹扫气流量控制腔体内的气压在升温过程中保持恒定。检测完毕后关闭进样管,通过吹扫气使腔体迅速达到大气压。同时,打开冷却装置。当腔体温度低于一定值后更换样品吸附材料。

## 附图说明

[0016]

为了让本发明的目的,特征和优点能更明显易懂,以下结合附图对本发明的具体实施方式做详细说明,其中,

图1. 是本发明一个较佳实施实例的装置示意图。

[0017] 图2. 是本发明另一个较佳实施实例的装置示意图。

[0018] 图3. 是本发明另一个较佳实施实例的装置示意图。

[0019] 其中,1为一块导热材料,3为另一块导热材料,2为两块导热材料形成的腔体,4为吹扫气管,5为真空泵管,6为样品气管,7为样品气流量控制器或开关阀,8为吸附材料,9为吹扫气流量控制器或开关阀,10为真空泵开关阀,11为质谱腔体,12为真空泵。

## 具体实施方式

[0020]

以上所述现有大气压下解析和电离技术均将电离后的离子向处在真空腔体中的质量分析器传输。在这一过程中,大部分离子都在与传输管中的金属碰撞中损失掉了。同时,由于进样口为大气压,需要复杂差分气压真空系统,增加了设备的体积和成本。随着真空紫外光电离技术的发展,研究发现这一技术可以作为内部电离源,在粗真空下也可以获得较好的灵敏度。因此对于内部电离源质谱仪,其热解析装置中不需要设计额外电离源。另一方面,由于真空泵抽速的限制,质谱中进样量非常小。在其他大气压热解析方法中,进入质谱的气体中大部分是背景气体,导致传输至质谱中的样品分子数量较少。

[0021] 中国专利(申请号CN 103091387 A)所述专利中使用毛细管将样品分子与背景气

体一起引入三通阀,无法将样品分子与背景气体有效分离,同时还存在死体积大,操作复杂,操作时间长等问题。

[0022] 为解决这些问题,本发明提供一种在低进样量条件下大幅提高样品分子进样量的装置和方法。

[0023] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:利用真空泵将样品腔内的背景气体与吸附于吸附材料上的样品分子分离;利用热解析和吹扫气在较低的气压下将样品分子传输至质谱电离室。

[0024] 在本发明的一个较佳实施实例中,装置包括两块导热的金属材料,由两块金属材料形成的腔体,由玻璃纤维构成的样品吸附材料和风扇冷却装置构成。其中导热的金属材料中全部包含加热装置和冷却装置,并与吹扫气管,真空泵管和进样管连接。在所述导热的金属材料上设有凹槽,凹槽内置有耐高温密封圈,用于密封两块导热材料形成的腔体。所述两块金属材料由轴承连接,其中一块材料可以通过连接的轴承旋转,旋转角度最大为180度。所述金属材料上设有球形开关阀,并由旋钮控制。球形开关阀可以控制进样管,吹扫气管和真空泵管的开关。真空泵管与真空泵相连。吹扫气管与大气相连,以空气为吹扫气。所述冷却装置由风扇组成。运行时风扇利用周围冷空气将热量从金属材料中移出。所述加热装置由加热电阻丝组成,内嵌于导热材料内,并由加热电源及温度传感器控制加热速率。运行时将加热速率设为恒定1℃每秒。所述进样管由石英玻璃做成,加热电阻丝从进样管一端穿过,从另一端穿出。加热电阻丝一端与加热电源输出端正极连接,另一端接地。加热电源输出端的负极接地。所述进样管一端连接质谱腔,另一端与三通阀连接,三通阀另外两端分别与解析腔和待测样品相通的毛细管连接。通过三通阀的控制,可以切换热解析样品和空气中的样品。所述样品吸附材料由玻璃纤维构成,置于腔体内,能够将吸附的待测样品在较高温度时释放。

[0025] 所述热解析进样装置,其使用方法为:将玻璃纤维吸附材料置于金属材料形成的腔体中,密封腔体,通过真空泵管迅速降低腔体内气压。当达到10Pa时关闭真空泵管路,同时打开质谱进样管。通过吹扫气流量控制腔体内的气压在升温过程中保持恒定。检测完毕后关闭进样管,通过吹扫气使腔体迅速达到大气压。同时,打开冷却装置。当腔体温度低于一定值后更换样品吸附材料。

[0026] 本发明利用真空泵的低气压迅速将解析腔内的背景气体移出,从而实现了背景气体与样品分子的分离。在随后的进样过程中,样品分子的浓度获得了极大的提高,从而实现了低进样量的条件下提高了样品分子的进样量,进而提高质谱仪的灵敏度。由于解析腔内的气压由大气压下(约100000Pa)迅速降低到10Pa,在这一过程中,大部分样品分子仍然被吸附在样品材料上,从而实现样品分子与背景气体分离。简单估算可以得出,与其他进样方式相比,本发明在传输入质谱电离区中相同样品分子数量下,总气体进样量减少为原来的0.01%,即样品富集了10000倍。

[0027] 在本发明的另一个较佳实施实例中,装置包括两块陶瓷板,由两块陶瓷平板形成的腔体,由活性炭构成的样品吸附材料和水冷装置构成。其中两块陶瓷平板中全部包含加热装置和冷却装置,并与吹扫气管,真空泵管和进样管连接。在所述陶瓷平板上设有凹槽,凹槽内置有耐高温密封圈,用于密封两块导热材料形成的腔体。所述两块陶瓷平板之间无连接,其中陶瓷平板可以平放在另一块平板上。通过真空形成的压力将两块陶瓷平板密封。

所述陶瓷平板上设有旋钮,通过旋转旋钮可以将由橡胶管构成的进样管和真空泵管压平,从而实现关闭进样管和真空泵管。所述冷却装置由水冷装置组成。运行时水由冷却泵驱动并将热量从陶瓷板中移出,并在外部冷却管中冷却。所述加热装置由加热棒组成,内嵌于导热材料内。运行时利用插入陶瓷板中的热电偶测温,由温度控制器控制加热速率,以获得非线性加热速率。所述进样管由聚四氟乙烯做成,加热电阻丝从进样管一端穿过,从另一端穿出。加热电阻丝由镍铁铝形成的高阻值合金构成。所述进样管一端穿过质谱腔并深入到电离区腔体,另一端连接热解析腔。所述样品吸附材料由活性炭构成,置于腔体内,能够将吸附的待测样品在较高温度时释放。

[0028] 所述热解析进样装置,其使用方法为:将活性炭吸附材料置于陶瓷板形成的腔体中。通过真空泵管迅速降低腔体内气压,借助外部大气压力将两块陶瓷板密封。当达到1Pa时关闭真空泵管路,同时打开有石英毛细管构成的质谱进样管。吹扫气流量由流量控制器控制。流量控制器开关大小由电离区中的气压决定。电离区中的气压较高时,减小或者关闭吹扫气。当电离区中的气压较低时,增加吹扫气。流量控制可以使质谱腔体电离区中的气压保持稳定,从而获得稳定的质谱图。

[0029] 在检测过程中,随着温度的升高,与吸附材料结合力较弱的分子先被释放,与吸附材料结合力较强的分子后被释放。在连续测量过程中,通过监测某一分子浓度随温度的变化,可以估算分子的与吸附材料结合程度,从而提高质谱的鉴定能力。

[0030] 检测完毕后关闭进样管,通过吹扫气使腔体迅速达到大气压以方便打开陶瓷板形成的腔体。同时,打开冷却装置。当腔体温度低于一定值后更换样品吸附材料。

[0031] 在如上所述实施实例中,热解析腔内气压也可以由加热速率来控制。当加热速率高时,样品气体释放速率加快。降低加热速率,样品气体释放速率降低。因此,通过控制加热速率可以控制样品气体释放速率,从而获得稳定热解析腔气压的作用。

[0032] 在上述实施实例中,陶瓷板可以由金属替代。比如金属铜有很好的热传导性,金属铝具有较低的比热,均可作为权利要求中的导热材料。

[0033] 在本发明的一个较佳实施实例中,装置包括两块铜块,由铜块形成的腔体,样品纸,进样管,进样管流量控制器,吹扫气管,加热装置和冷却装置构成。在此实施实例中,取消了真空泵管,所有真空泵管的操作和效果均可由进样管实现。进样管上设有流量控制器以控制通过进样管中气体流量。

[0034] 本发明关键步骤之一是将热解析腔内的背景气体通过真空泵管迅速移出。质谱腔体与真空泵直接相连,因此与质谱腔体连接的进样管也可以作为真空泵管快速抽取气体。当热解析腔内的气压达到一定数值时,通过流量控制器迅速增加进样管内气体流阻,使进气量迅速减小。

[0035] 在本发明的一个较佳实施实例中,装置包括两块铝块,由铝块形成的腔体,样品纸,真空泵管,真空泵管开关阀,进样管,进样管开关阀,吹扫气管,加热装置和冷却装置构成。在此实施实例中,真空泵管与质谱腔体相连,所有真空泵管的操作和效果与其他实施实例相同。

[0036] 在本发明的一个较佳实施实例中,装置包括两块铝块,由铝块形成的腔体,样品纸,进样管,进样管流量控制器和加热装置构成。在此实施实例中,通过进样管实现了真空泵管的作用和效果。热解析腔内的气压由加热速率控制以保持恒定。

[0037] 本发明不局限与上述实施方式,有此专业经验人士可以方便地设计出本发明框架下多种实施构型。比如,吹扫气使用氦气,方便与离子阱质谱联用。在进样管与质谱腔连接处设置放电电离源,以加强电离效率。加热方式也可不限于电阻丝加热的形式,如可以采用普通红外灯,红外激光或火焰加热等形式。凡是利用真空系统将背景气体与吸附于吸附材料上样品分子迅速分离并利用热解析的方式将样品分子引入分析器的方法或装置,均应认为在本发明的保护范围之内。

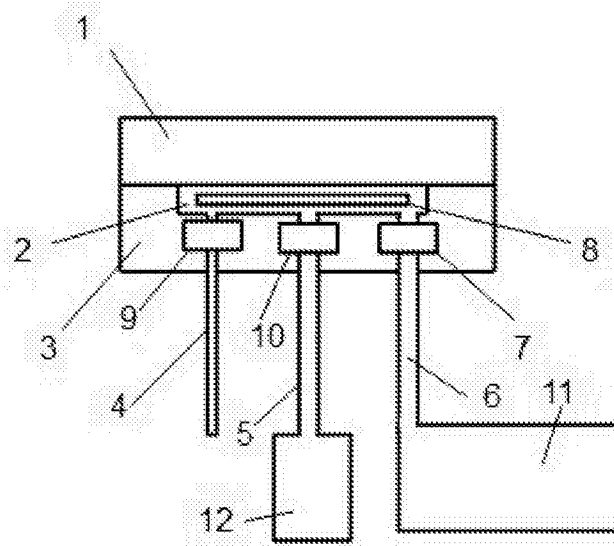


图1

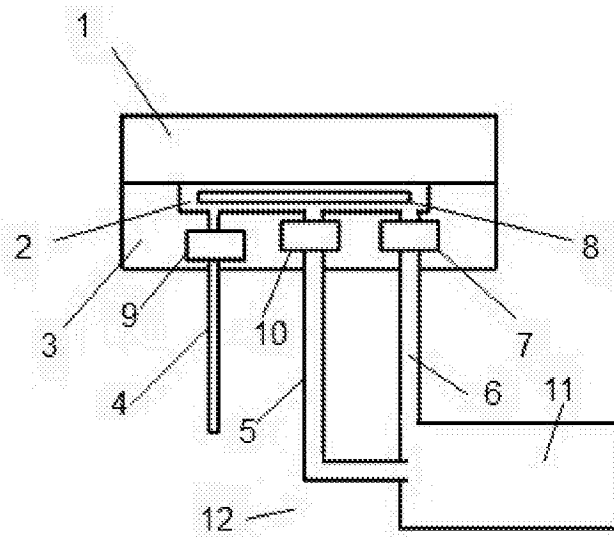


图2



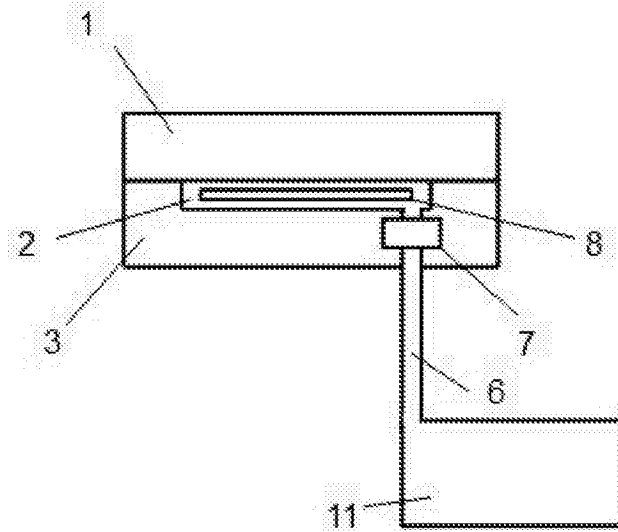


图3