



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101981441 B

(45) 授权公告日 2013.03.13

(21) 申请号 200980110438.2

代理人 刘新宇

(22) 申请日 2009.03.19

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G01N 27/68(2006.01)

2008-076917 2008.03.25 JP

2008-224483 2008.09.02 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.09.25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/001250 2009.03.19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/119050 JA 2009.10.01

(73) 专利权人 国立大学法人大阪大学

地址 日本大阪府

专利权人 株式会社岛津制作所

(72) 发明人 北野胜久 浜口智志 品田惠

(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

(56) 对比文件

US 5892364 A, 1999.04.06, 全文.

CN 101109701 A, 2008.01.23, 全文.

JP 特开平 5-5704 A, 1993.01.14, 全文.

谷建龙等.《强电离高速流经放电区气体的实验研究》.《军械工程学院学报》.2006,第18卷全文.

审查员 姚宇鹳

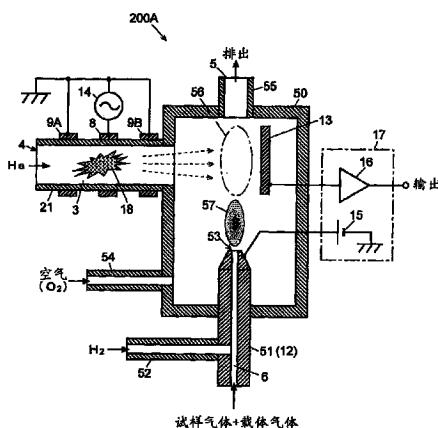
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 9 页

(54) 发明名称

放电电离电流检测器

(57) 摘要

由激发用高压电源(14)对电极(8)与电极(9A,9B)之间施加低频高压交流电压,从而在气体流路(3)内引起低频交流激发电介质阻挡放电来生成大气压非平衡微等离子体。试样气体在喷嘴(51)内的流路中与氢气相混合,在喷出口(53)的外侧进一步与空气混合燃烧而形成氢火焰(57)。试样气体到达电离区域(56),试样成分在从等离子体放出的光的作用下电离。另一方面,在氢火焰(57)中生成的水分子被提供到电离区域(56),试样分子离子被水合化或通过进行反应而生成水合氢离子。这种水合离子寿命较长,因此在途中几乎不消失而高效率地到达检测用电极(13),作为离子电流而被检测到。由此,检测灵敏度提高,动态范围得到改善。



CN 101981441 B

1. 一种放电电离电流检测器,具备:放电发生单元,其通过放电使规定气体产生等离子体;以及电流检测单元,其包括检测气体状试样成分的离子电流的检测用电极,该离子电流是该气体状试样成分在由该放电发生单元产生的等离子体所发出的光的照射下被电离而得到的,该放电电离电流检测器的特征在于,

具备氢火焰形成单元,该氢火焰形成单元形成使氢气与空气或氧气的混合气体燃烧而得的氢火焰,以向通过上述光的照射而使试样成分被电离的电离区域或该电离区域与上述检测用电极之间提供水分子。

2. 根据权利要求1所述的放电电离电流检测器,其特征在于,

配置上述氢火焰形成单元使得在要提供给上述电离区域的含有试样成分的试样气流的上游形成氢火焰。

3. 根据权利要求1所述的放电电离电流检测器,其特征在于,

配置上述氢火焰形成单元使得在所提供的试样气体流中的上述电离区域与上述检测用电极之间形成上述氢火焰,其中,上述试样气体流经过上述电离区域而流到上述检测用电极。

4. 根据权利要求1所述的放电电离电流检测器,其特征在于,

配置上述氢火焰形成单元使得在所提供的等离子体气流中的上述电离区域的上游形成氢火焰,其中,上述等离子体气流经过利用上述放电发生单元的放电而产生等离子体的等离子体生成区域而流到该电离区域。

5. 根据权利要求1所述的放电电离电流检测器,其特征在于,

上述放电发生单元具备:

成对的放电用电极,该成对的放电用电极中的至少一个电极的表面被电介质覆盖;以及

电压施加单元,其对该放电用电极施加频率范围为1kHz~100kHz的交流电压。

6. 根据权利要求5所述的放电电离电流检测器,其特征在于,

上述规定气体是氦、氩、氮、氖、氙中的任一种气体或它们的混合气体。

7. 根据权利要求5所述的放电电离电流检测器,其特征在于,

上述电介质是石英玻璃。

8. 根据权利要求5~7中的任一项所述的放电电离电流检测器,其特征在于,

上述电流检测单元具有:

成对的检测用电极;

偏压施加单元,其对上述检测用电极中的一个电极施加规定频率的交流偏压;以及

锁定检测单元,其对从上述检测用电极中的另一个电极得到的信号进行相对于频率与上述交流偏压的频率相同的参照信号的锁定检测。

9. 根据权利要求8所述的放电电离电流检测器,其特征在于,

对上述锁定检测单元的检测相位差进行设定,使得在不通过上述放电发生单元产生等离子体的状态下该锁定检测单元的检测输出为零。

## 放电电离电流检测器

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种主要适于用作气相色谱 (GC :Gas Chromatography) 检测器的放电电离电流检测器。

### 背景技术

[0002] 作为气相色谱用检测器,以往提出了热导率检测器 (TCD)、电子捕获检测器 (ECD)、氢火焰电离检测器 (FID)、火焰光度检测器 (FPD)、火焰热离子检测器 (FTD) 等各种方式的检测器,这些检测器被应用于实际。这些检测器中最普通的、特别是用于检测有机物的检测器是氢火焰电离检测器。氢火焰电离检测器是利用氢火焰使试样气体中的试样成分电离来测量其离子电流的检测器,达到了 6 位数左右的大动态范围。

[0003] 然而,氢火焰电离检测器具有以下缺点:(1) 由于电离效率低而无法得到足够低的最小检测量;(2) 对醇类、芳香族、氯系物质的电离效率低;(3) 由于需要危险性高的氢,因此需要设置防爆设备等特别的设备,处理也较为麻烦。

[0004] 另一方面,作为能够以高灵敏度检测从无机物到低沸点有机化合物的检测器,以往已知一种脉冲放电电离电流检测器 (PDD :Pulsed Discharge Detector) (参照专利文献 1 等),该检测器也被应用于实际 (参照非专利文献 1 等)。在脉冲放电电离电流检测器中,通过高压的脉冲放电来激发氩分子等,利用处于该激发状态的分子恢复基态时所产生的光能来使作为分析对象的分子电离。然后,检测由所生成的离子形成的离子电流,得到与作为分析对象的分子的量 (浓度) 相应的检测信号。

[0005] 利用如上所述的脉冲放电电离电流检测器一般能够达到高于氢火焰电离检测器的电离效率。举例来说,氢火焰电离检测器对丙烷的电离效率不过为 0.0005[%] 左右,与此相对地,脉冲放电电离电流检测器实现了 0.07[%] 左右的电离效率。然而,实际状况是:尽管如此脉冲放电电离电流检测器的动态范围仍不及氢火焰电离检测器,比氢火焰电离检测器低 1 位数以上。这是脉冲放电电离电流检测器不如氢火焰电离检测器普及的一个原因。

[0006] 专利文献 1 :美国专利第 5,394,092 号说明书

[0007] 专利文献 2 :美国专利第 5,892,364 号说明书

[0008] 非专利文献 1 :「無機ガス分析は ppb の領域へ PDD 高感度分析システム」、[online]、株式会社島津製作所、[平成 20 年 2 月 29 日検索]、インターネット <URL : <http://www.an.shimadzu.co.jp/products/gc/pdd.htm>>

[0009] 非专利文献 2 :テシユケ (M. Teschke) ほか 4 名、「ハイースピード・フォトグラフィス・オブ・ア・ダイエレクトリック・バリア・アトモスフェリック・プレツシヤ・プラズマ・ジエツト (High-Speed Photographs of a Dielectric Barrier Atmospheric Pressure Plasma Jet)」、アイトリプルイー・トランスアクション・オン・プラズマ・サイエンス (IEEE Transaction on Plasma Science), Vol. 33, No. 2, April 2005, pp. 310-311

[0010] 非专利文献 3 :グラス (R. Gras) ほか 3 名、「ガス・クロマトグラフィック・ア

プリケーションズ・ウィズ・ザ・ダイエレクトリック・バリア・ディスチャージ・デ  
イテクタ (Gas Chromatographic Applications with the Dielectric Barrier Disc  
harge Detector)」、ジャーナル・オブ・クロマトグラフィック・サイエンス (Journal of  
Chromatographic Science), Vol. 44, February 2006

[0011] 非专利文献 4: ボチエック (P. Bocek) ほか 1 名、「フレイム・イオナイゼイション  
・デテクション (Flame Ionisation Detection)」、クロマトグラフィック・レビュー  
(Chromatographic Reviews), 15(1971), pp. 111-150

[0012] 非专利文献 5: 西川、野島、「放電プラズマにより生成したクラスターイオンを  
用いた気中ウイルス不活性技術」、シヤープ技報、第 86 号、2003 年 8 月、pp. 10-15

[0013] 非专利文献 6: 静電気学会編、「静電気ハンドブック」、オーム社、2006 年 11 月、  
pp. 213-214

## 发明内容

### [0014] 发明要解决的问题

[0015] 虽然没有明确以往的脉冲放电电离电流检测器中的动态范围受到限制的主要因  
素,但是考虑了如下的因素。即,在以往的一般的脉冲放电电离电流检测器中,通过在相隔  
数 [mm] 以下的微小间隔而进行配置的电极之间施加短时间的高电压脉冲来进行放电,从  
而产生等离子体。这是对 DC 放电进行改良后得到的检测器,意图通过将施加电压脉冲化来  
抑制由 DC 放电引起的电极发热、等离子体的不稳定性。

[0016] 然而,作为其结果,伴随脉冲电压上升、峰值电压下降这种电压状态的转变而产生  
等离子体的周期性变动,而这直接引起电离的周期性变动。即,能够推断为由于仅周期性地  
进行高效率的激发,因此平均的激发效率降低,由此引起的等离子体的不稳定性导致电离  
的不稳定性。另外,周期性的等离子体状态的变动会成为背景噪声的主要原因。根据这些  
状况,就结果来说,认为在以往的脉冲放电电离电流检测器中无法充分提高检测信号的 SN  
比,这成为动态范围受到限制的主要因素。

[0017] 为了使等离子体状态稳定而考虑到利用高频放电来代替 DC 放电,但是预想这样  
做时等离子体会处于高温状态而导致产生各种问题。具体地说,由于放电电极等处于高温  
状态而产生的热电子等有可能对等离子体产生影响而使等离子体状态不稳定。另外,作为  
检测器,需要考虑了耐热性的结构/构造,从而成为成本大幅增加的主要因素。

[0018] 与此相对地,在专利文献 2、非专利文献 3 等中公开了一种为了生成等离子体而利  
用低频交流激发电介质阻挡放电的放电电离电流检测器(此外,在非专利文献 2 等中对低  
频交流激发电介质阻挡放电进行了详细报告)。通过低频交流激发电介质阻挡放电而生  
成的等离子体是大气压非平衡等离子体,而难以如利用高频放电产生的等离子体那样成  
为高温状态。另外,也抑制了利用脉冲高电压激发而产生的等离子体那样伴随施加电压  
的状态转变而产生的周期性变动,从而易于得到稳定且正常的等离子体状态。然而,根  
据本申请发明者们的讨论,即使是使用了上述的低频交流激发电介质阻挡放电的放电  
电离电流检测器,也难以达到等同于或超过氢火焰电离检测器的动态范围。

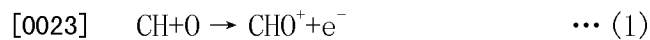
[0019] 本发明是为了解决上述问题而完成的,其主要目的在于提供如下一种能够确保比  
以往的脉冲放电电离电流检测器、甚或比以往的利用低频交流激发电介质阻挡放电的放

电离电流检测器大的动态范围、能够提高分析灵敏度及分析精确度的放电电离电流检测器。

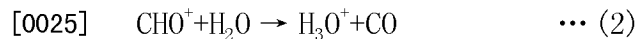
[0020] 用于解决问题的方案

[0021] 在放电电离电流检测器中,使气体状的试样分子电离时的主激发源是放电、来自等离子体的光能。利用光能使试样分子电离,该试样分子离子移动到离子电流检测用电极反映为离子电流。然而,一般来说气体试样分子离子的寿命非常短为微秒数量级,在到达离子电流检测用电极之前就消失的比例很大。因此,所生成的离子的利用效率(到达离子电流检测用电极的离子的效率)不怎么好,因此即使改善电离效率也难以提高检测灵敏度,我们认为这是动态范围受到抑制的主要原因。

[0022] 另一方面,已知在氢火焰电离检测器的氢火焰中,通过氢气和试样的燃烧会生成各种离子、自由基(参照非专利文献4)。与离子电流有关的主要反应是在氢火焰中从试样产生的烃自由基与氧进行的下面的式(1)的反应。



[0024] 通过该反应生成  $\text{CHO}^+$  离子,但是该离子不稳定,因此立即与在氢火焰中生成的水分子产生下面的式(2)的反应而生成水合氢(Hydroxonium)(也称为正氧(Oxonium))离子  $\text{H}_3\text{O}^+$ 。



[0026] 水合氢离子是水合离子的一种,这种水合离子与未进行水合化的离子相比一般来说寿命较长。例如,已知当测量由于空气中的放电而生成的离子时,水合离子占大部分(参照非专利文献5、6),由此可知水合离子的寿命相对较长。氢火焰电离检测器所检测的离子电流的主体是该水合离子,我们认为水合离子寿命长是动态范围相对较大的主要原因。

[0027] 鉴于以上的观点,本申请发明者想到如下内容:在利用低频交流激发电介质阻挡放电的放电电离电流检测器中,通过利用氢火焰电离检测器中的上述那样的离子电流检测机制来谋求从试样成分生成的离子长寿命化,由此改善离子到达离子电流检测用电极的到达效率来提高动态范围。

[0028] 即,为了解决上述问题而完成的第一发明是一种放电电离电流检测器,具备:放电发生单元,其通过放电使规定气体产生等离子体;以及电流检测单元,其包括检测气体状试样成分的离子电流的检测用电极,该离子电流是该气体状试样成分在由该放电发生单元产生的等离子体所发出的光的照射下电离而得到的,该放电电离电流检测器的特征在于,具备氢火焰形成单元,该氢火焰形成单元形成使氢气与空气或氧气的混合气体燃烧而得的氢火焰,以向通过上述光的照射而使试样成分被电离的电离区域或该电离区域与上述检测用电极之间提供水分子。

[0029] 在第一发明所涉及的放电电离电流检测器中,当通过氢火焰形成单元使氢气与空气或氧气的混合气体进行燃烧而形成氢火焰时,随着燃烧反应进行而生成水分子,该水分子被提供到在光的照射下生成的试样分子离子大量存在的区域。当水分子与试样分子离子结合时,试样分子离子成为被水合化(由水分子包围试样分子离子的周围)的水合离子。或者,也有时水分子与试样分子离子进行反应而生成水合氢离子。这种水合离子与原本的气体状试样分子离子相比寿命较长,因此在移动过程中不消失而高效率地到达检测用电极,反映为离子电流。

[0030] 即,在第一发明所涉及的放电电离电流检测器中,利用放电本身或从等离子体发出的光的作用来使试样成分电离,因此不仅对有机化合物能够以高效率进行电离,对无机物也能够以高效率进行电离。并且,所生成的源自试样的各种离子在由氢火焰提供的水分子的作用下被水合化,因此寿命延长,能够高效率地到达检测用电极。由此,在活用对广泛的物质进行检测的检测性以及高电离效率这种放电电离电流检测器的优点的同时,能够使所生成的离子有效地反映为离子电流,因此能够提高检测灵敏度,从而能够扩大动态范围。

[0031] 作为第一发明所涉及的放电电离电流检测器的第一方式,能够配置上述氢火焰形成单元使得在要提供给上述电离区域的含有试样成分的试样气流的上游形成氢火焰。

[0032] 而作为第一发明所涉及的放电电离电流检测器的第二方式,能够配置上述氢火焰形成单元使得在所提供的试样气体流中的上述电离区域与上述检测用电极之间形成上述氢火焰,其中,上述试样气体流经过上述电离区域而流到上述检测用电极。

[0033] 而作为第一发明所涉及的放电电离电流检测器的第三方式,能够配置上述氢火焰形成单元使得在所提供的等离子体气流中的上述电离区域的上游形成氢火焰,其中,上述等离子体气流经过利用上述放电发生单元的放电而产生等离子体的等离子体生成区域而流到该电离区域。

[0034] 在上述第一至第三方式中的任一个方式中,在氢火焰中生成的水分子都乘气流到达源自试样成分的离子大量存在的区域,因此水分子与试样分子离子之间的接触机会增多,从而能够提高试样分子离子的水合化、通过反应而生成水合氢离子的效率。

[0035] 特别是在第二方式中,试样分子离子直接在氢火焰中通过,因此与水分子的接触机会进一步增多,从而有利于提高试样分子离子的水合化、水合氢离子生成的效率。

[0036] 另外,在第一以及第二方式中,试样气体在氢火焰中通过,因此,不通过放电、来自等离子体的光的作用,试样成分在氢火焰中燃烧的过程中也生成试样分子离子。因而,还能够提高离子生成效率本身,从而能够进一步提高动态范围。

[0037] 在第一发明所涉及的放电电离电流检测器中,较为理想的是,上述放电发生单元具备:成对的放电用电极,该成对的放电用电极中的至少一个电极的表面被电介质覆盖;以及电压施加单元,其对该放电用电极施加频率范围为 1[kHz] ~ 100[kHz] 的交流电压。

[0038] 在此,上述规定气体、即等离子体气体能够使用氢、氦、氮、氩、氙中的任一种气体或它们的混合气体。另外,作为覆盖放电用电极的表面的电介质,优选使用石英玻璃。石英玻璃的热稳定性和化学稳定性都较高,漏气也较少,因此有助于等离子体的稳定化。

[0039] 在上述结构中,利用低频交流激发电介质阻挡放电来生成大气压非平衡微等离子体,作为目标的试样成分在从该等离子体放出的激发光、受激物质的作用下电离,由电流检测单元检测该离子电流。由于放电用电极中的至少一个电极的表面被电介质覆盖,因此与以往的脉冲放电电离电流检测器相比,暴露于等离子体的金属表面较小。当金属表面暴露于等离子体中时会放出二次电子,该电子作用于等离子体会使等离子体的状态发生变化。另外,等离子体会污染金属表面,而等离子体状态按照污染的进行程度而发生变化。因此,金属表面露出越多,等离子体越容易变得不稳定。在利用电介质覆盖金属表面的电介质阻挡放电电极结构中,金属表面暴露于等离子体中的部分变少,因此与在以往的一般的脉冲放电中生成的等离子体相比,能够提高该等离子体的稳定性。

[0040] 另外,在通过电介质阻挡放电生成的大气压非平衡等离子体中,在等离子体急剧

发热之前暂时切断电力的供给,因此等离子体难以处于高温状态。特别是当以低频进行电力供给时,可以将等离子体温度维持得较低。因此,暴露于等离子体中的部位的温度上升幅度也较小,从而减少了从这种部位放出热电子、放出杂质气体。由于热电子、杂质气体为等离子体状态不稳定的主要因素,因此通过去除这种主要因素能够提高等离子体的稳定性。

[0041] 另外,在高频交流激发、极短脉冲高电压激发等其它的放电中,由于伴随有发热,因此需要对放电用电极进行冷却。通常,通过使等离子体产生用气体流通来冷却放电用电极,为了确保适当的散热量需要使气体以规定流速以上的流速持续流动。当无法确保该气流时,放电用电极过热,甚至有可能损伤或损坏。与此相对地,在低频交流激发电介质阻挡放电中几乎不发热,因此即使在没有气流的状态下如常维持放电,也不会损伤放电用电极。因而,即使在例如由于某些异常而停止提供气体或流量下降的情况下,装置也不会受到损伤,而能够发挥高自动防止故障特性。

[0042] 另外,在利用低频交流激发产生的大气压非平衡等离子体中,也抑制了如利用脉冲高电压激发而产生的等离子体那样的伴随施加电压的状态变化而产生的周期性变动,从而得到基本稳定的等离子体。

[0043] 另外,在上述结构的放电电离电流检测器中,能够采用如下两种结构中的任一个:利用电介质覆盖成对的放电用电极的两个电极的表面的两侧电介质阻挡放电结构,利用电介质仅覆盖成对的放电用电极中的一个电极的表面的单侧电介质阻挡放电结构。在两侧电介质阻挡放电结构中,放电本身的稳定性较高,由此生成的等离子体的稳定性也较高。因而,基于上述理由,降低了噪声,有利于提高 SN 比和扩大动态范围。

[0044] 另一方面,在单侧电介质阻挡放电结构中,与两侧电介质阻挡放电结构相比,由于对等离子体的电子供给量增加,因此等离子体的能量上升。其结果是激发光、受激物质的放出量增加,从而实现电离性能的提高。因此,例如对于电离电势较高而难以被电离的气体(例如  $N_2$ 、 $CF_4$  等)也能够良好地进行电离,从而实现灵敏度提高。另外,在设为单侧电介质阻挡放电结构的情况下,通过将靠近离子电流检测用电极的一侧的电极表面设为不覆盖电介质的金属,能够阻止从等离子体直接入射到离子电流检测用电极的电子、离子等带电粒子。由此,能够降低由这种带电粒子引起的噪声,从而改善 SN 比。

[0045] 在利用低频交流激发电介质阻挡放电的放电电离电流检测器中,当施加于放电用电极的交流电压的频率小于 1[kHz] 时无法达到足够的电离效率。另一方面,当其频率超过 100[kHz] 时电离效率得到改善,但是等离子体的温度大幅上升,暴露于等离子体中的部位的温度上升,与此相伴的上述问题变得显著。因此,设定 1[kHz] ~ 100[kHz] 这样的频率范围。其中,为了确保电离性能并且将等离子体维持为低温,更优选将交流电压的频率设为 5[kHz] ~ 50[kHz]。在该频率范围内,尤其能够发挥使用低频交流激发电介质阻挡放电的优势。

[0046] 另外,在上述结构的利用低频交流激发电介质阻挡放电的放电电离电流检测器中,在放电电极与离子电流检测用电极之间设置辅助电极,优选将该辅助电极接地或与基准电位点相连接。由此,由辅助电极捕捉在等离子体中产生的电子、离子等带电粒子,从而能够抑制该带电粒子直接入射到离子电流检测用电极。由此,能够进一步降低噪声,改善 SN 比。该辅助电极的效果与上述的在单侧电介质阻挡放电结构中将靠近离子电流检测用电极一侧的电极表面设为不覆盖电介质的金属的情况相同。因而,不利用单侧电介质阻挡放电

结构而利用辅助电极与两侧电介质阻挡放电结构的组合能够发挥特别显著的效果。

[0047] 另外,在第一发明所涉及的放电电离电流检测器中,上述电流检测单元具有:成对的检测用电极;偏压施加单元,其对上述检测用电极中的一个电极施加规定频率的交流偏压;以及锁定检测单元,其对从上述检测用电极中的另一个电极得到的信号进行相对于频率与上述交流偏压的频率相同的参照信号的锁定检测。

[0048] 即,通过将偏压设为交流电压来使源自试样成分的正离子或电子进行振动,由此检测流动的交流电流部分。通过进行这种锁定检测,检测信号仅限于交流偏压的频率成分,除此以外的频率成分被去除。由此,能够降低进入信号线等的电磁波噪声、由温度变动引起的噪声(热电动势等)这样的环境噪声。特别是由温度变动引起的噪声等低频噪声( $< 10$  [Hz])与原本的信号成分为相同程度的频率,因此难以利用滤波器等去除,但是通过锁定检测的频带限制能够相当有效地去除上述低频噪声。

[0049] 在上述锁定检测中,当利用交流偏压对电极、信号线缆所具有的寄生电容进行驱动时会产生不需要的电流信号。然而,寄生电容的电流与电压信号有大约 $90^\circ$ 的相位差,另一方面,源自试样成分的离子电流的信号成分与电压信号的相位差大致为 $0^\circ$ 。因此,只要对锁定检测单元的检测相位差进行设定使得在不通过放电发生单元产生等离子体的状态下锁定检测输出为零,就能够去除寄生电容的电流成分,从而正确地仅检测出离子电流信号。

[0050] 通过上述的锁定检测,能够减少伴随离子电流的检测而产生的环境噪声,因此其也能够应用于未利用氢火焰形成单元而利用低频交流激发电介质阻挡放电的放电电离电流检测器。

[0051] 即,第二发明所涉及的放电电离电流检测器具备:放电发生单元,其通过放电使规定气体产生等离子体;以及电流检测单元,其检测气体状试样成分的离子电流,该离子电流是该气体状试样成分在所产生的等离子体的作用下电离而得到的,该放电电离电流检测器的特征在于,上述放电发生单元具备:成对的放电用电极,该成对的放电用电极中的至少一个电极的表面被电介质覆盖;以及电压施加单元,其对上述放电用电极施加频率范围为 $1$  [kHz] ~  $100$  [kHz]的交流电压,上述电流检测单元具备:成对的检测用电极;偏压施加单元,其对上述检测用电极中的一个电极施加规定频率的交流偏压;以及锁定检测单元,其对从上述检测用电极中的另一个电极得到的信号进行相对于频率与上述交流偏压的频率相同的参照信号的锁定检测。

[0052] 另外,在第二发明所涉及的放电电离电流检测器中,较为理想的是对上述锁定检测单元的检测相位差进行设定,使得在不通过上述放电发生单元产生等离子体的状态下该锁定检测单元的检测输出为零。

#### [0053] 发明的效果

[0054] 根据第一发明所涉及的放电电离电流检测器,在放电本身或从通过放电生成的等离子体发出的光的作用下生成的源自试样成分的离子以高效率反映为离子电流,因此能够提高检测灵敏度,扩大动态范围。另外,如果构成为在试样气体流中配置氢火焰,则利用氢火焰也能够进行试样成分的电离,因此提高了离子生成效率,从而进一步有利于动态范围的扩大。

[0055] 另外,在使用低频交流激发电介质阻挡放电的情况下,用于电离试样成分的等离



子体维持稳定且正常的状态,因此试样成分的电离也变得稳定。另外,从放电用电极等放出的二次电子、热电子不仅对等离子体状态产生影响,还更直接地进入离子电流检测用电极而成为噪声的主要因素,而该二次电子、热电子变少会使噪声水平降低。由此,检测出的离子电流的 SN 比得到改善,从而能够扩大动态范围。

[0056] 另外,根据第二发明所涉及的放电电离检测器,由于特别能减少低频区域的环境噪声,因此能够以高 SN 比测量源自试样成分的离子电流,由此能够实现动态范围的扩大。

#### 附图说明

[0057] 图 1 是本发明的参考例的放电电离电流检测器的概要结构图。

[0058] 图 2 是本发明的其它参考例的放电电离电流检测器的概要结构图。

[0059] 图 3 是表示使用图 2 的参考例的放电电离电流检测器的实测例的图。

[0060] 图 4 是本发明的其它参考例的放电电离电流检测器的概要结构图。

[0061] 图 5 是本发明的第一实施例的放电电离电流检测器的概要结构图。

[0062] 图 6 是本发明的第二实施例的放电电离电流检测器的概要结构图。

[0063] 图 7 是本发明的第三实施例的放电电离电流检测器的概要结构图。

[0064] 图 8 是本发明的第四实施例的放电电离电流检测器的概要结构图。

[0065] 图 9 是表示将交流偏压的频率设定为 0.01 [Hz] 的情况下的电压 - 电流曲线的实测例的图。

[0066] 图 10 是表示将交流偏压的频率设定为 1 [kHz] 的情况下的电压 - 电流曲线的实测例的图。

[0067] 图 11 是表示使用了第四实施例的放电电离电流检测器的实测例的图。

[0068] 图 12 是表示锁定输出的噪声测量例的图。

[0069] 附图标记说明

[0070] 100A、100B、200A、200B、200C、300 : 放电电离电流检测器 ; 2、50 : 检测单元 ; 3 : 气体流路 ; 4 : 气体供给口 ; 5 : 气体排出口 ; 10、11 : 电介质覆盖层 ; 12 : 离子电流检测用电极 ( 偏压施加电极 ) ; 13 : 离子电流检测用电极 ( 离子电流收集电极 ) ; 14 : 激发用高压电源 ; 15 : 偏置直流电源 ; 16 : 电流放大器 ; 17 : 离子电流检测部 ; 18 : 放电 ; 21 : 圆筒管 ; 22 : 绝缘管 ; 23 : 合流流路 ; 25 : 导电性电极 ; 30 : 分支排气管 ; 31 : 排出口 ; 40 : 离子电流检测部 ; 41 : 锁定放大器 ; 42 : 电流放大器 ; 43 : 功率放大器 ; 51 : 氢火焰形成用喷嘴 ; 52 : 氢气供给管 ; 53 : 喷出口 ; 54 : 燃烧用空气供给管 ; 55 : 排气管 ; 56 : 电离区域 ; 57 : 氢火焰 ; 58 : 试样气体导入管 ; 6 : 试样气体导入流路 ; 7 : 试样气体供给口 ; 8、9、9A、9B : 等离子体生成用电极。

#### 具体实施方式

[0071] 在具体说明本发明所涉及的放电电离电流检测器的实施例之前,参照附图来对利用低频交流激发电介质阻挡放电的放电电离电流检测器进行说明。图 1 是利用低频交流激发电介质阻挡放电的放电电离电流检测器的一个参考例的概要结构图。

[0072] 该放电电离电流检测器 100A 具备由陶瓷等绝缘体构成的检测单元 2、激发用高压电源 14 以及离子电流检测部 17。检测单元 2 的内部形成有气体流路 3 以及试样气体导入流路 6, 该气体流路 3 的两端为气体供给口 4 和气体排出口 5, 该试样气体导入流路 6 以试

样气体供给口 7 为入口端,连接在气体流路 3 的两端之间。在气体流路 3 上,在气流的上游侧环绕设置有一对等离子体生成用电极 8、9,在气流的下游侧环绕设置有一对离子电流检测用电极 12、13。

[0073] 离子电流检测用电极 12、13 的金属(或其他导体)表面暴露于气体流路 3 内,从而直接接触在气体流路 3 内部流通的气体。另一方面,等离子体生成用电极 8、9 是在金属(或其它导体)表面上形成有陶瓷、玻璃、聚合物等电介质覆盖层 10、11 的电极,该电介质覆盖层 10、11 暴露于气体流路 3 内,直接接触在气体流路 3 内流通的气体。换言之,电极 8、9 的金属本身没有暴露于气体流路 3 内。

[0074] 各电极 8、9、12、13 分别在检测单元 2 的外侧连接有引线,等离子体生成用电极 8 与激发用高压电源 14 相连接,另一个等离子体生成用电极 9 接地。另外,离子电流检测用电极 13 与离子电流检测部 17 所包含的电荷收集用的电流放大器 16 相连接,另一个离子电流检测用电极 12 与偏置直流电源 15 相连接。激发用高压电源 14 产生低频的高压交流电压,其频率范围为 1[kHz] ~ 100[kHz],进一步优选范围为 5[kHz] ~ 50[kHz],电压振幅的范围优选为 1[kVp-p] ~ 10[kVp-p] 左右。另外,交流电压的波形形状可以是正弦波、矩形波、三角波、锯齿状波等中的任一种。此外,离子电流检测方式、形式并不限于此,例如也能够设为离子电流检测用电极 12、13 是被设置成横跨气体流路 3 的金属线或金属板的结构。

[0075] 对该放电电离电流检测器 100A 的检测动作进行说明。如图 1 中向下的箭头所示,以规定流量向气体供给口 4 提供氦作为等离子体气体。另外,如图 1 中向右的箭头所示,向试样气体供给口 7 提供含有分析对象成分的试样气体。作为等离子体气体,只要是容易被电离的气体,则除了氦以外,也可以是氩、氮、氟、氙等气体中的一种气体或混合它们中的两种以上气体而得到的混合气体等。在气体流路 3 中,氦气与试样气体汇合而向下流动,最终从气体排出口 5 排出。

[0076] 在氦气如上所述那样在气体流路 3 中流通的状态下,根据来自未图示的控制电路的控制信号对激发用高压电源 14 进行驱动,激发用高压电源 14 对等离子体生成用电极 8、9 之间施加低频的高压交流电压。由此在等离子体生成用电极 8、9 之间引起放电 18。由于在两个电极 8、9 的表面上设置有电介质覆盖层 10、11,穿过该电介质覆盖层 10、11 进行放电 18,因此该放电 18 是电介质阻挡放电。通过该电介质阻挡放电,在气体流路 3 中流通的氦气虽然被电离而产生等离子体,但是这种等离子体是大气压非平衡微等离子体。

[0077] 等离子体生成用电极 8、9 的金属表面未暴露于气体流路 3 内,因此不会从该金属表面放出二次电子,等离子体的状态较为稳定。另外,在大气压非平衡等离子体中,由于在对等离子体进行急剧加热之前暂时切断施加电压的电力供给,因此等离子体难以处于高温状态。而且,由于在此以低频进行电力供给,因此等离子体的温度被维持得较低。因此,抑制了电极 8、9、12、13、和面对气体流路 3 的管路内壁面等的温度上升。其结果是几乎不会从电极 8、9、12、13 放出热电子或从管路内壁面等放出杂质气体,从而能够形成稳定的等离子体。

[0078] 从如上所述那样生成的大气压非平衡微等离子体放出的激发光、受激氦在气体流路 3 中穿过而到达试样气体所存在的部位,使该试样气体中的试样成分分子(或原子)电离。这样生成的试样离子在施加于离子电流检测用电极 12 的偏置直流电压的作用下,在离子电流检测用电极 13 处转移电子。由此,与所生成的试样离子的量、即试样成分的量相应

的离子电流输入到电流放大器 16,由电流放大器 16 对其进行放大来作为检测信号输出。这样,在该放电电离电流检测器 100A 中,输出与导入的试样气体所包含的试样成分的量(浓度)相应的检测信号。试样成分分子在由等离子体产生的激发光或受激氦的作用下被电离,由于上述理由而等离子体维持稳定状态,因此电离也能够稳定地进行,从而得到稳定的离子电流。

[0079] 随着施加于等离子体生成用电极 8、9 的激发电压的频率上升,注入到等离子体的电力变大,电离性能提高。另一方面,当使该激发电压的频率过高时,等离子体的温度也大幅上升,而破坏了低温等离子体的优点。考虑到这两者的折衷,将激发用高压电源 14 的频率设为 5[kHz] ~ 50[kHz] 较为妥当,能够发挥使用电介质阻挡放电的优势。

[0080] 此外,在上述例中,等离子体生成用电极 8、9 都采用了具有电介质覆盖层 10、11 的两侧电介质阻挡放电结构。在这种两侧电介质阻挡放电结构中,放电本身的稳定性高,等离子体的稳定性也高。与此相对地,也可以去除接地侧的电极 9 的电介质覆盖层 11 来构成单侧电介质阻挡放电结构。在单侧电介质阻挡放电中,与两侧电介质阻挡放电相比,由于对等离子体的电子供给量增加,因此等离子体的能量上升。其结果是激发光、受激氦的放出量增加,从而实现了电离性能的提高。因此,对于难以电离的气体也能够改善检测灵敏度。另外,通过特别地将气体下游侧的等离子体生成用电极(靠近离子电流检测部侧的电极)9 的表面设为金属,能够阻止从等离子体直接入射到离子电流检测用电极 12、13 的带电粒子。由此,也能够期望得到降低噪声、改善 SN 比的效果。

[0081] 图 2 是利用低频交流激发电介质阻挡放电的放电电离电流检测器的其它参考例的概要结构图。对与上述参考例的结构相同或对应的结构要素附加同一附图标记,来明确结构要素的对应关系。

[0082] 在该放电电离电流检测器 100B 中,例如由石英等电介质构成的圆筒管 21 的内部为气体流路 3。作为一例,圆筒管 21 的外径为 3.9[mm],内径为 2.5[mm]。该圆筒管 21 的外壁面上隔开规定距离地配置有金属制的等离子体生成用电极 8、9。圆筒管 21 的壁面存在于该等离子体生成用电极 8、9 与气体流路 3 之间,作为电介质的该壁面的一部分 21a、21b 作为上述参考例中的电介质覆盖层 10、11 而发挥功能。与上述参考例同样地,该等离子体生成用电极 8、9 之间连接有激发用高压电源 14。此外,例如能够通过圆筒管 21 周围卷上由铜箔等构成的导电带来容易地设置等离子体生成用电极 8、9。

[0083] 离子电流检测用电极 12、13 是例如由氧化铝等构成的绝缘管 22 介入两个离子电流检测用电极 12、13 之间的同轴双管结构体,该双管的外筒管为用于施加偏置直流电压的离子电流检测用电极 12,内筒管为用于收集电荷的离子电流检测用电极 13。这两个内筒管、外筒管例如是铂制的,作为一例,可以将内筒管的外径设为 0.7[mm],将外筒管的外径设为 2.0[mm],将绝缘管 22 的外径设为 1.2[mm]。

[0084] 作为离子电流检测用电极 13 的内筒管的内侧为试样气体导入流路 6,如图 2 中向上的箭头所示,从内筒管的下端的试样气体供给口 7 向试样气体导入流路 6 中提供试样气体。提供到圆筒管 21 的上端的气体供给口 4 的氦气在气体流路 3 中向下流通,与在试样气体导入流路 6 中上升的试样气体汇合,在形成于内筒管的外侧的绝缘管 22 与外筒管之间的间隙内的合流流路 23 中向下移动,并从作为离子电流检测用电极 12 的外筒管下端的气体排出口 5 喷出。

[0085] 试样气体中所包含的试样成分的检测动作与上述参考例是相同的。即,在使氦在气体流路 3 中流通的状态下,对等离子体生成用电极 8、9 之间施加 1[kHz] ~ 100[kHz] 且 1[kVp-p] ~ 10[kVp-p] 左右的交流电压。由此,隔着壁面的一部分 21a、21b 的电介质在气体流路 3 中产生作为电介质阻挡放电的放电 18,从而生成大气压非平衡微等离子体。在从该等离子体放出的激发光、在等离子体中生成的受激氦的作用下,试样气体中的试样成分分子电离。然后,由于所生成的试样离子而在离子电流检测用电极 13 中流通离子电流,由离子电流检测部 17 输出检测信号。与上述参考例同样地,通过产生稳定的大气压非平衡等离子体,能够稳定地进行试样成分电离,从而提取稳定的检测信号。

[0086] 图 3 是表示使用图 2 所示的结构的气体电离电流检测器 100B 的实测例的图。测量条件如下:激发电压的频率为 10[kHz]、振幅为 5.8[kVp-p]、波形形状为两极性的三角波;偏置直流电压为 +100[V];氦气的流量为 160[mL/min]。另外,试样气体是 14.3[ng] 的甲烷(CH<sub>4</sub>)。图 3 为描绘出以 10[s] 为间隔通过三次脉冲提供该试样气体时的检测信号的图,从而得知能够得到足够大的输出电流的峰值。

[0087] 图 4 是作为图 2 所示的结构的变形例的气体电离电流检测器的概要结构图。基本结构与图 2 的结构相同,但是进一步地在设置于气体下游侧的等离子体生成用电极 9 与离子电流检测用电极 12、13 之间的气体流路 3 中设置有由铂或铜线等构成的导电性电极 25,该导电性电极 25 接地。通过设置导电性电极 25,与上述的将气体下游侧的等离子体生成用电极 9 表面设为金属的情况同样地,能够阻止在等离子体中产生的带电粒子直接入射到离子电流检测用电极 12、13。由此,能够降低噪声,改善 SN 比。

[0088] 上述利用了低频交流激发电介质阻挡放电的气体电离电流检测器与脉冲放电电离电流检测器相比,等离子体稳定,从而实现检测信号的 SN 比的改善。然而,在试样气体的浓度较高的情况下,等离子体的发光光在试样气体中衰减而电离效率降低。另外,由于从试样气体生成的离子的寿命较短,因此当离子生成区域与离子电流检测用电极之间的距离较长时,离子在到达离子电流检测用电极之前就消失的比率升高,离子收集效率下降。由于这种情况而难以增大动态范围。下面说明改善了这一点的本发明所涉及的气体电离电流检测器的实施例。

[0089] [第一实施例]

[0090] 对本发明的第一实施例的气体电离电流检测器进行说明。图 5 是本第一实施例的气体电离电流检测器 200A 的概要结构图。对与上述各参考例的结构相同或对应的结构要素附加同一附图标记。

[0091] 本实施例的气体电离电流检测器 200A 具备配置有氢火焰形成用喷嘴 51 的大致密闭结构的检测单元 50,该检测单元 50 上连接有在内部形成有气体流路 3 的由石英等电介质构成的圆筒管 21、燃烧用空气供给管 54 以及排气管 55。氢火焰形成用喷嘴 51 上连接有氢气供给管 52,位于其连接部的下方位置的流路为试样气体导入流路 6。在检测单元 50 的内部,在氢火焰形成用喷嘴 51 的上部配置有一对离子电流检测用电极中的一个的离子电流收集电极 13,作为导电体的氢火焰形成用喷嘴 51 与偏置直流电源 15 相连接,作为离子电流检测用电极中的另一个的偏压施加电极 12 而发挥功能。另外,沿气体流路 3 配置三个等离子体生成用电极 8、9A、9B,中央的等离子体生成用电极 8 上连接有激发用高压电源 14,从两侧夹持该电极 8 的两个等离子体生成用电极 9A、9B 接地。

[0092] 说明该放电电离电流检测器 200A 的检测动作。如图 5 中向上的箭头所示,向试样气体导入流路 6 提供含有试样气体的载体气体,该载体气体与提供到氢气供给管 52 中的流路的氢气相混合。该混合气体从氢火焰形成用喷嘴 51 的喷出口 53 喷射到检测单元 50 内,在通过燃烧用空气供给管 54 提供的空气(或氧气)的作用下进行燃烧来形成氢火焰 57。另一方面,以规定流量将氦作为等离子体气体提供到气体供给口 4。如上所述,作为等离子体气体,只要是容易电离的气体,则除了氦以外,也可以是氩、氮、氙、氙等气体中的一种气体或混合这些气体中的两种以上气体而得到的混合气体等。

[0093] 在使氦气在气体流路 3 中流通的状态下,根据来自未图示的控制电路的控制信号对激发用高压电源 14 进行驱动,激发用高压电源 14 对等离子体生成用电极 8、9A、9B 之间施加低频(1~100[kHz],优选 5~50[kHz])的高压交流电压(1~20[kVp-p]左右)。由此在等离子体生成用电极 8、9A、9B 之间引起作为电介质阻挡放电的放电 18,来对在气体流路 3 中流通的氦气进行电离而产生等离子体。通过构成为两个接地的电极 9A、9B 夹持被施加了高电压的电极 8 的结构,能够抑制通过放电产生的等离子体扩散到气体上游侧和下游侧,从而能够将实质上生成等离子体的区域限制于两个等离子体生成用电极 9A、9B 之间(参照如下文献:北野ほか、「低周波大気圧マイクロプラズマジエツト」、応用物理、Vol. 77、No. 4、2008 年、pp. 383-389)。

[0094] 从在气体流路 3 中产生的等离子体(以及放电 18 本身)放出的光被导入到检测单元 50,在位于离子电流收集电极 13 前面的电离区域 56 附近照射到从喷出口 53 喷出的混合气体流上。从喷出口 53 喷出的试样气体中的试样成分的一部分在氢火焰 57 中被电离,而大部分没有被电离而到达电离区域 56,试样成分分子在从等离子体放出的激发光的作用下电离。由于氢火焰 57 通过燃烧产生水分子,因此该水分子与在电离区域 56 附近生成的试样分子离子结合而生成水合离子,或与试样分子离子进行反应而生成作为一种水合离子的水合氢离子。

[0095] 如上所述那样,水合氢离子等水合离子与未进行水合化的离子相比寿命长,而且电离区域 56 靠近离子电流收集电极 13。因此,试样分子离子的水合离子、水合氢离子在由施加于氢火焰形成用喷嘴 51(偏压施加电极 12)与离子电流收集电极 13 之间的 50~300[V] 左右的直流偏压形成的直流电场的作用下被引导,从而高效率地到达离子电流收集电极 13(而不会在途中消失)。然后,试样分子离子、水合氢离子与离子电流收集电极 13 进行电子的转移。由此,与所生成的试样离子的量、即试样成分的量相应的离子电流被输入到电流放大器 16,由电流放大器 16 对其进行放大来作为检测信号输出。这样,在该放电电离电流检测器 200A 中,输出与导入的试样气体所包含的试样成分的量(浓度)相应的检测信号。

[0096] 当然,不仅因来自等离子体的激发光等的作用而生成的试样分子离子到达离子电流收集电极 13 的到达效率提高,也由于试样气体在氢火焰 57 中燃烧而生成试样分子离子而使电离效率也提高以外,从而与以往的放电电离电流检测器相比有更多的试样分子离子到达离子电流收集电极 13。由此,即使以往无法检测的低浓度的试样也能够进行检测,从而能够提高动态范围。

[0097] [第二实施例]

[0098] 接着,对本发明的第二实施例的放电电离电流检测器进行说明。图 6 是本第二实

施例的放电电离电流检测器 200B 的概要结构图。对与上述第一实施例和上述各参考例相同或对应的结构要素附加同一附图标记。

[0099] 在本第二实施例中,环绕设置有等离子体生成用电极 8、9A、9B 的圆筒管 21 兼作排气管,与氢火焰形成用喷嘴 51 的喷出口 53 相对置地连接在检测单元 50 的顶面。此外,配置于氢火焰形成用喷嘴 51 与圆筒管 21 的连接部之间的离子电流收集电极 13 为圆筒形状,这是为了增加电极面积。

[0100] 在第二实施例的放电电离电流检测器 200B 中,不将作为等离子体气体的氦气提供到气体流路 3,而是将与试样气体一起提供到试样气体导入流路 6 的作为载体气体的氦用作等离子体气体。即,载体气体从氢火焰形成用喷嘴 51 喷射到检测单元 50 内,从检测单元 50 内经过气体流路 3 而从其上端的气体排出口 5 排出。此时,利用放电 18 将氦电离来产生大气压非平衡微等离子体。利用从该等离子体放出的激发光将在氢火焰 57 中通过的试样分子电离,并在通过氢火焰 57 生成的水分子的作用下生成试样分子离子的水合离子、水合氢离子。这些离子的检测装置与第一实施例相同。

[0101] 在本第二实施例的结构中,与第一实施例相比结构变得简单,对检测单元 50 提供气体的配管也被简化。但是由于氢火焰 57 燃烧之后的排出气体通过气体流路 3,因此容易污染圆筒管 21 的内壁,需要提高清洗的频率。

[0102] [第三实施例]

[0103] 接着,对本发明的第三实施例的放电电离电流检测器进行说明。图 7 是本第三实施例的放电电离电流检测器 200C 的概要结构图。对与上述第一和第二实施例以及上述各参考例相同或对应的结构要素附加相同的附图标记。

[0104] 在本第三实施例中,环绕设置有等离子体生成用电极 8、9A、9B 的圆筒管 21 不是与检测单元 50 相连接,而是连接于氢火焰形成用喷嘴 51 的入口端。另外,在氢火焰形成用喷嘴 51 的前端部附近连接有试样气体导入管 58,该试样气体导入管 58 的内部具有试样气体导入流路 6。此外,氢火焰形成用喷嘴 51 的内部的流路被扩展到从等离子体放出的光容易通过的程度。

[0105] 在第三实施例的放电电离电流检测器 200C 中,如图 7 中向上的箭头所示,将作为等离子体气体的氦气提供到气体流路 3,通过放电 18 来产生等离子体。经过氢气供给管 52 提供的氢气与经过试样气体导入管 58 提供的试样气体在氢火焰形成用喷嘴 51 内的流路中混合,此处也导入有来自等离子体的激发光而成为电离区域 56。因而,在氢火焰形成用喷嘴 51 内的电离区域 56 中,试样气体中的试样分子被电离,试样分子离子从喷出口 53 喷出并直接在氢火焰 57 中通过。此时,该试样分子离子与在氢火焰 57 中生成的水分子结合而成为水合离子或生成水合氢离子。这样生成的水合离子、水合氢离子到达离子电流收集电极 13 而被检测出来。这些离子的检测装置与第一实施例相同。

[0106] [第四实施例]

[0107] 接着,对第二发明的一个实施例(第四实施例)的放电电离电流检测器进行说明。图 8 是本第四实施例的放电电离电流检测器 300 的概要结构图。对与上述第一至第三实施例以及上述各参考例相同或对应的结构要素附加同一附图标记。该放电电离电流检测器 300 并不像第一至第三实施例那样利用氢火焰,而主要通过改良检测方式减少噪声来扩大动态范围。

[0108] 第四实施例的放电电离电流检测器 300 的基本结构与图 2 所示的参考例的结构类似,但是与上述第一至第三实施例同样地沿气体流路 3 配置三个等离子体生成用电极 8、9A、9B,中央的等离子体生成用电极 8 与激发用高压电源 14 相连接,从上下夹持该电极 8 的两个等离子体生成用电极 9A、9B 接地。如上所述,通过构成为利用两个接地电极来夹持被施加高电压的电极的结构,能够抑制通过放电产生的等离子体扩散到气体上游侧和下游侧,从而能够将实质上生成等离子体的区域限制于两个等离子体生成用电极 9A、9B 之间。

[0109] 另外,在离子电流检测区域与上述等离子体生成区域之间的气体流路 3 上连接有分支排气管 30,从上方流下来的氦气的一部分通过该分支排气管 30 从排出口 31 排出到管外,其中,在上述离子电流检测区域中,从上方流下来的氦气与从下方流上来的试样气体汇合,并且试样气体中的试样成分电离而被检测到。分支的比例由分支部位之后的流路阻力的比决定,在此对管径、管长等的尺寸进行设定使得流路阻力大致相等,因而从气体供给口 4 导入到气体流路 3 的氦气的大约一半的量流入到分支排气管 30,剩下的大约一半的量流向离子电流检测区域。

[0110] 虽然是微量,但是所提供的氦气中混有杂质,有时会从圆筒管 21 的内壁面等放出杂质。这种杂质虽然是微量的,但是容易被等离子体直接激发,因此当这样产生的离子到达离子电流检测用电极 12、13 时会变成噪声,也成为使检测输出不稳定的一个原因。与此相对地,通过在离子电流检测区域的前面排出通过了等离子体生成区域的氦气的一部分,杂质也与其一起排出,能够减少到达离子电流检测区域的杂质的量,从而能够降低上述噪声。此外,随着氦气的排出,在等离子体中生成的受激氦的一部份也被排出,但是在进行低频交流激发电介质阻挡放电的情况下,在试样成分的电离中,来自等离子体的激发光的作用占支配地位。因此,只要使激发光充分到达离子电流检测区域,电离效率就几乎不会发生变化。

[0111] 如上所述,在第四实施例的放电电离电流检测器 300 中,最大的特征是离子电流的检测方式。即,在本第四实施例中,采用了锁定检测方式,离子电流检测部 40 包括锁定放大器 41、电流放大器 42 以及功率放大器 43。离子电流检测用电极 13 与电流放大器 42 的输入端相连接,离子电流检测用电极 12 与功率放大器 43 的输出端相连接。虽未进行图示,但是锁定放大器 41 包括以下各部等:参照信号生成部,其产生参照信号;移相器,其调整参照信号的相位;相敏检测器,其通过开关电路 (Switching) 进行测量信号相对于参照信号的相位同步检波;低通滤波器,其去除同步检波信号中的高频成分。

[0112] 直到将试样气体中的试样成分电离为止的动作基本与上述参考例相同,因此省略说明,而对离子电流的检测动作进行说明。锁定放大器 41 输出规定频率的参照信号,功率放大器 43 对其进行功率放大,作为交流偏压施加于离子电流检测用电极 12。由此,在离子电流检测区域形成交流电场,由此源自试样成分的离子进行振动并到达离子电流检测用电极 13。在该离子电流检测用电极 13 处得到的电离电流信号在电流放大器 42 中被进行电流-电压变换之后作为测量信号输入到锁定放大器 41。锁定放大器 41 从测量信号中提取具有与参照信号的频率相同的频率成分的信号。作为目标的源自试样成分的离子具有与参照信号相同的频率成分,而另一方面,由测量系统引起的环境噪声(例如,进入信号线缆的电磁波噪声、由温度差的热电动势引起的噪声等)的频率与参照信号的频率不同。因此,能够有效地去除这些环境噪声从而得到高 SN 比的检测输出。

[0113] 在锁定检测中,需要预先对参照信号的频率(锁定频率)以及参照信号与测量信号之间的相位差进行设定。在锁定检测中,由于离子电流检测用电极 12、13 与离子电流检测部 40 的各结构要素、以及连接它们的信号线缆存在的寄生电容而导致重叠有不期望的电流成分。

[0114] 图 9 是在将交流偏压(即参照信号)的频率设定为 0.01[Hz] 来使交流偏压振幅发生变化时对电流信号进行实际测量而得到的结果。可知在这种情况下,由于频率低,因此几乎不流动电容成分的电流,几乎能够直接测量电离电流(数 [nA] 左右)。另一方面,在将交流偏压的频率设定为 1[kHz] 的情况下,交流偏压振幅和电流信号的实际测量结果变成图 10 所示那样(注意纵轴的刻度与图 9 不同这一点)。这样会导致流通  $\mu\text{A}$  数量级的大电容成分电流。然而,从图 10 中的电压-电流曲线的形状明确可知,该电容成分所引起的电流与偏压有大约  $90^\circ$  的相位差。另一方面,源自试样成分的离子电流的信号成分与偏压的相位差几乎为  $0^\circ$ 。因而,如果预先对相位差进行设定使得在不产生等离子体的状态下电流信号、即锁定放大器 41 的输出为零,则能够去除寄生电容的电流成分而仅抽取源自试样成分的离子电流信号。

[0115] 此外,上述的寄生电容多由装置的结构/构造决定,在这种情况下,只要例如由该放电电离电流检测器的制造商在出厂前的调整工序中进行上述相位差的设定即可。另一方面,在寄生电容不仅仅由装置的结构/构造决定还会受到周边环境温度等影响的情况下,只要在不产生等离子体的预热阶段锁自动设定相位差使得定放大器 41 的输出为零即可。

[0116] 图 11 是表示使用了第四实施例的放电电离电流检测器 300 的实测例。在此,图 11 是如下条件下的分析结果:离子电流检测部 40 的设定条件如下:将锁定频率设为 1[kHz],将交流偏压振幅设为 80[V<sub>p-p</sub>],将电流放大器的变换增益设为  $\times 105$ [V/A]。另外,除此以外的测量条件如下:激发电压的频率为 11[kHz],振幅为 5.4[kV<sub>p-p</sub>],波形形状为两极性的三角波,氦气的流量为 95[mL/min]。另外,试样气体是甲烷(CH<sub>4</sub>),在通过三次注射注入 6[ng] 甲烷之后通过三次注射注入 21[ng] 大气。可以观察到峰值强度具有偏差,但是这处于注射的计量误差的范围内,因此可知得到了足够大的锁定输出信号。

[0117] 图 12 是对锁定输出信号的噪声进行测量得到的结果。几乎观测不到小于 10[Hz] 的低频噪声,得到了稳定的输出。当根据图 11 所示的峰值信号和图 12 所示的噪声的振幅来计算检测界限时,能够确认出对甲烷的检测界限为 0.7[pgC/sec](其中,在 SN 比=3 的情况下),能够以与氢火焰电离检测器(检测界限:~3[pgC/sec])相比足够高的 SN 比来进行检测。为了与其进行比较,在直流偏压为 100[V] 的条件下对不进行锁定检测的情况下的离子电流进行测量(其它条件相同)时,检测界限为 7~20[pgC/sec]。由此,能够确认如下一点:通过锁定检测能够得到降低噪声的效果。

[0118] 由测量系统引起的低频的环境噪声例如是进入信号线缆等的电磁波噪声、由本检测器与周围温度的温度差的热电动势引起的噪声等。由于检测器中需要设置用于导入试样气体、等离子体气体或用于排出气体的开口部,因此不可能完全抑制噪声通过这种开口部从外部进入。另外,为了检测低沸点气体而将检测器加热到最大 400 $^\circ\text{C}$  左右,因此也难以完全抑制与室温的检测器之间产生的热电动势的影响。由此,难以降低低频噪声,但是通过如上所述那样使用锁定检测能够充分抑制低频噪声,从而降低检测界限。

[0119] 当然,也能够将第四实施例中采用的检测方式应用于第一至第三实施例。由此,能



够使到达离子电流收集电极 13 的源自试样的离子的量增加,另一方面能够使噪声(特别是低频噪声)低于以往,因此更有利于扩大动态范围。

[0120] 此外,上述实施例都是本发明的一例,在本发明的宗旨的范围内,即使进行适当的变形、修改、追加当然也包含于本申请的权利要求范围内。

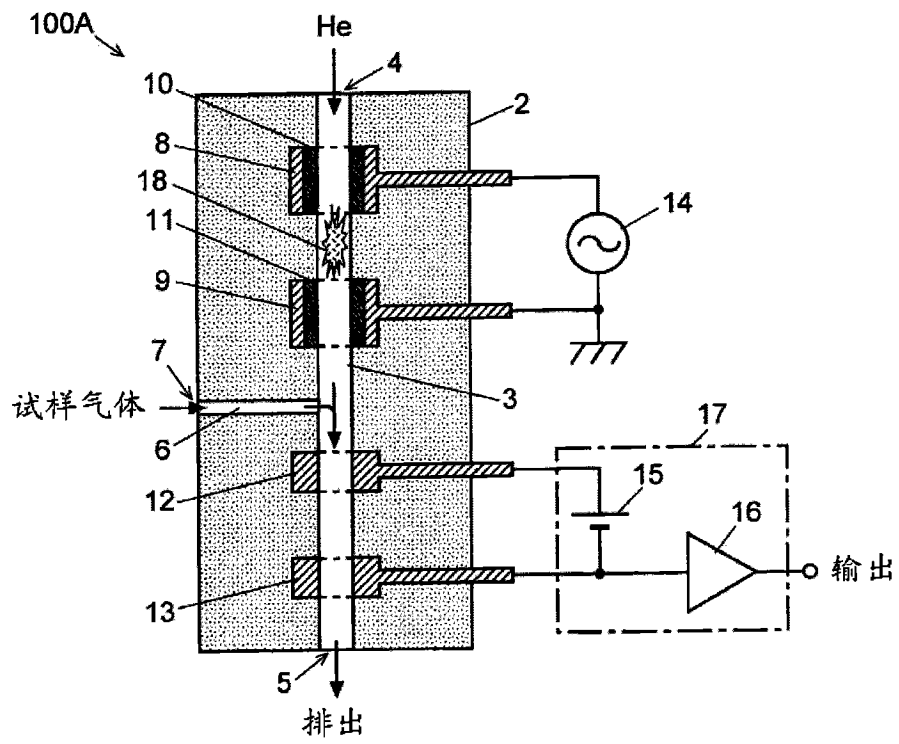


图 1

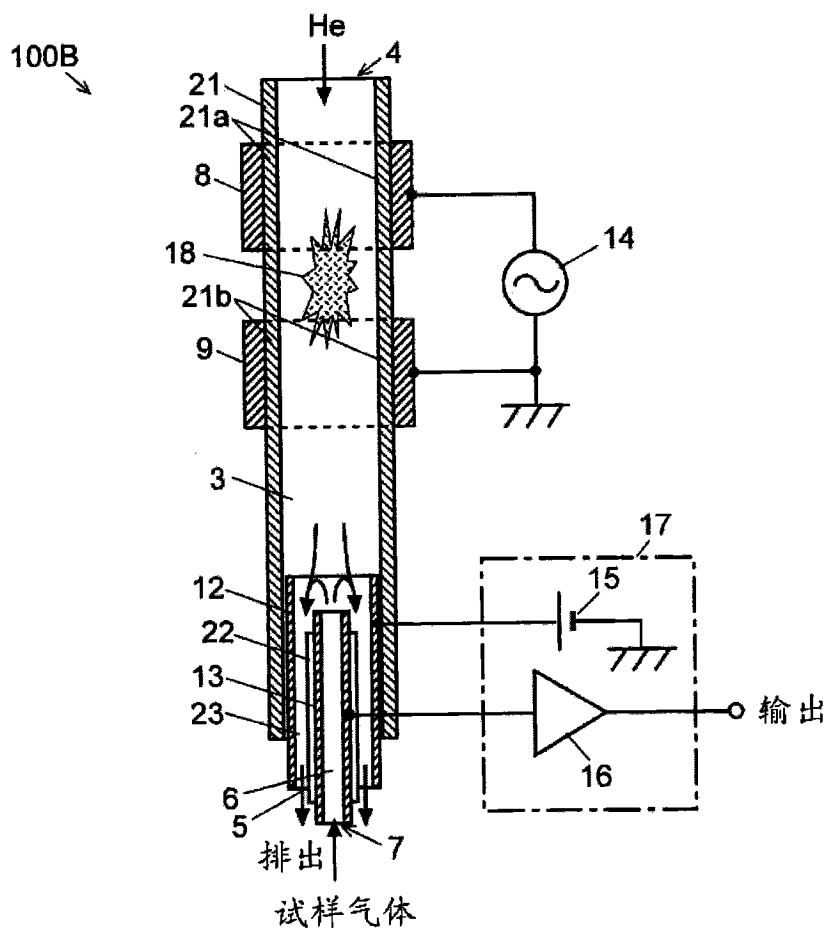


图 2

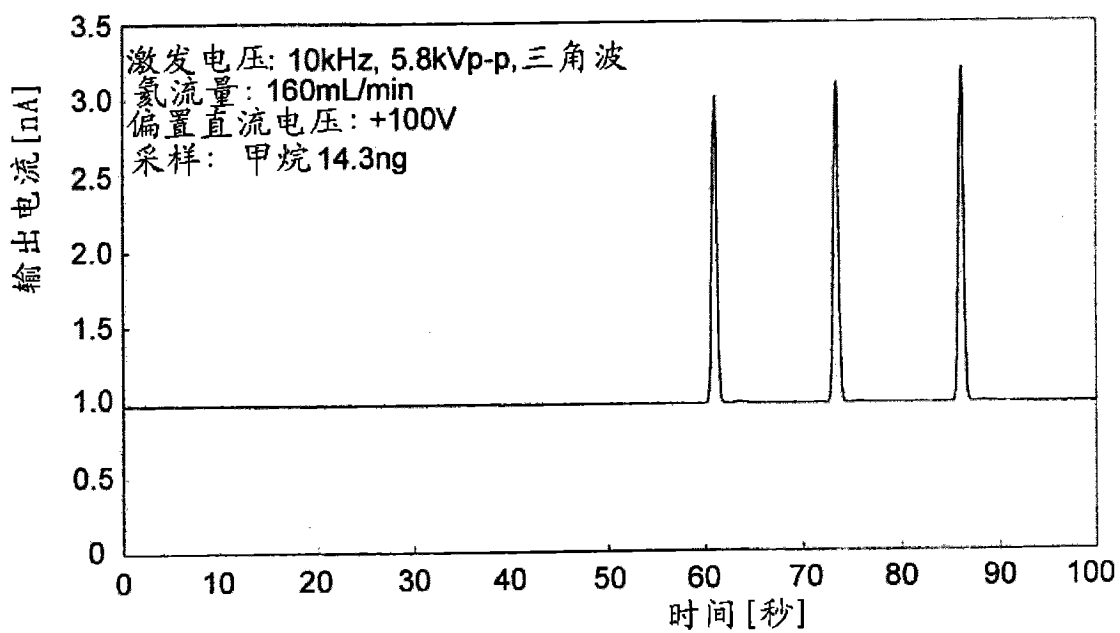


图 3

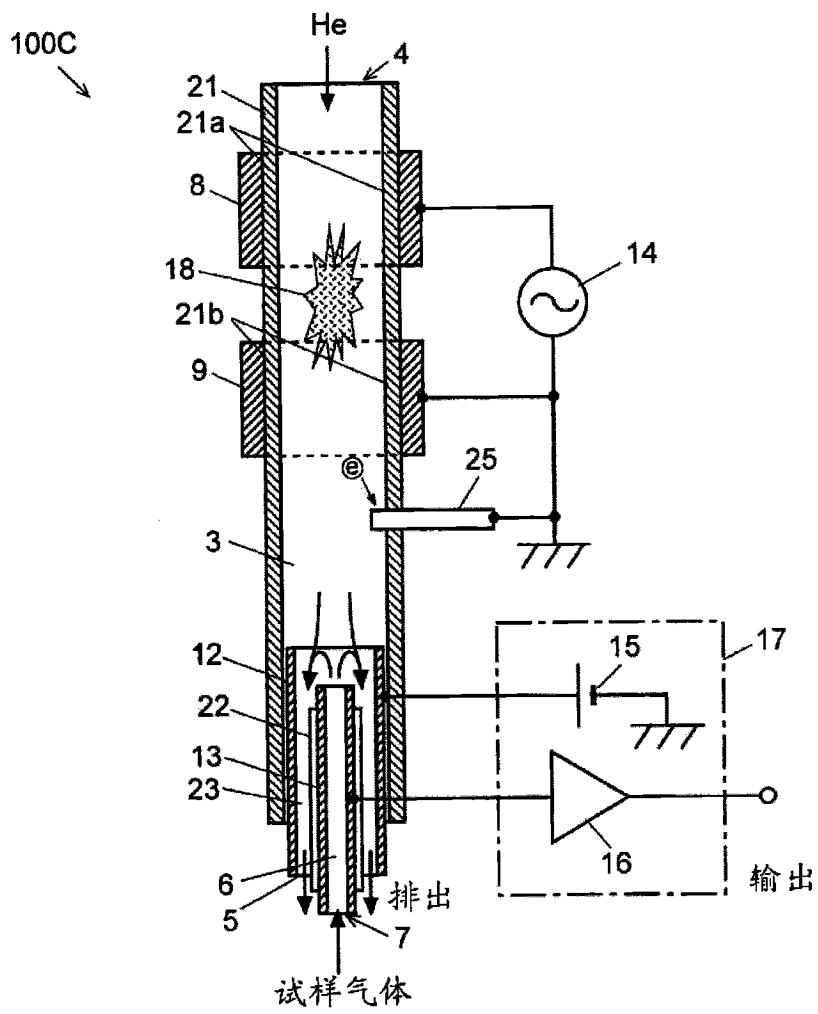


图 4

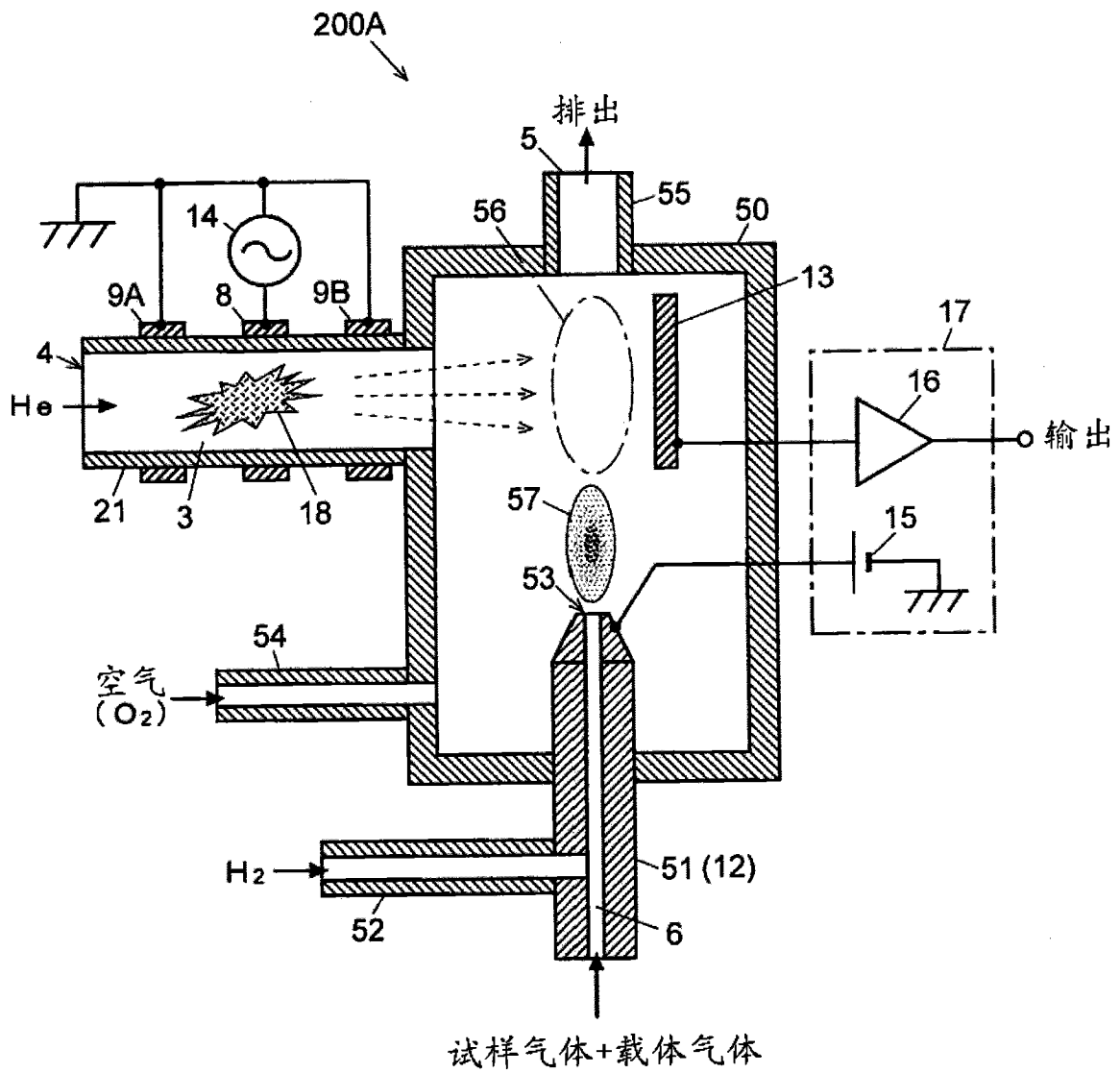


图 5

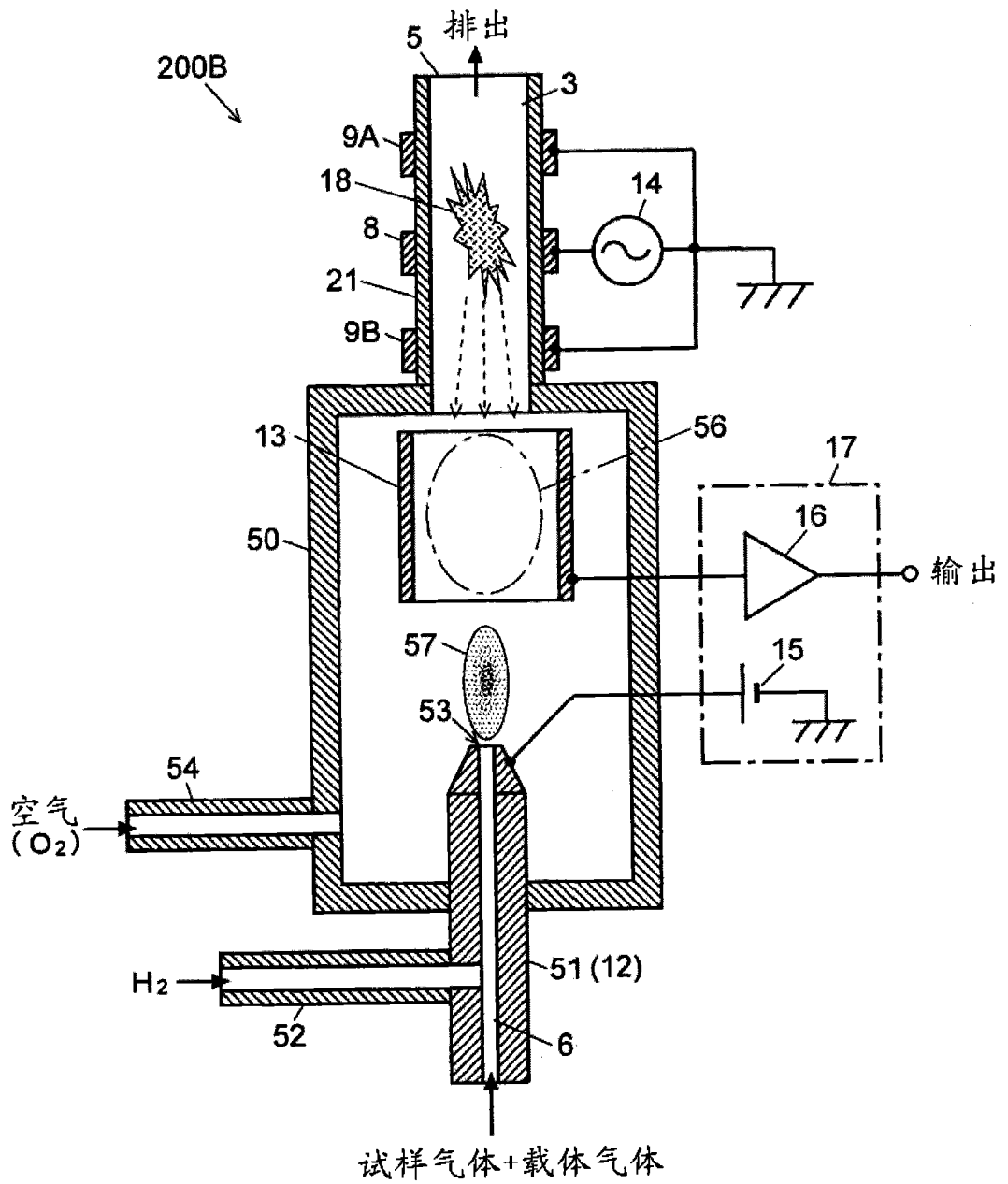


图 6

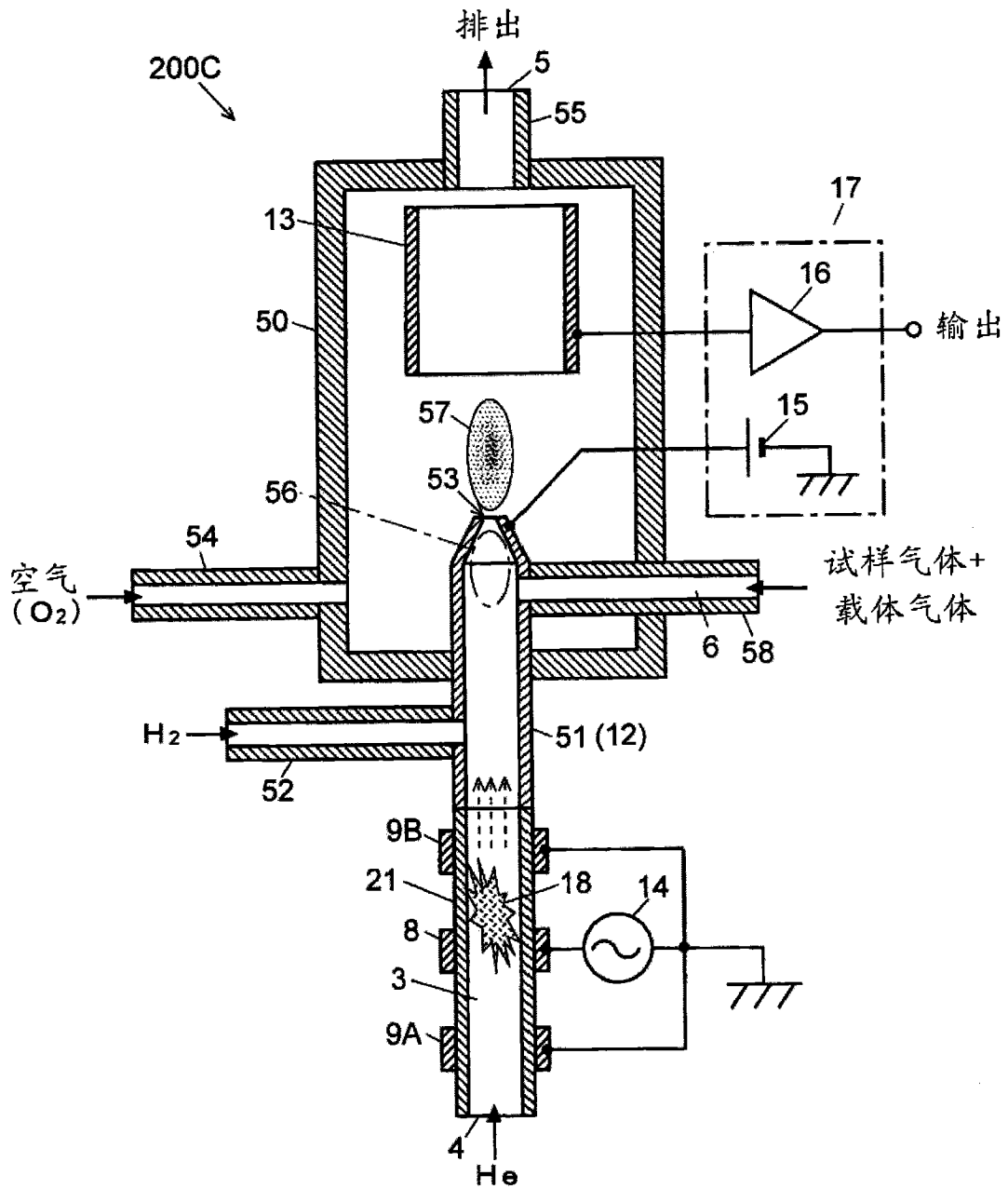


图 7

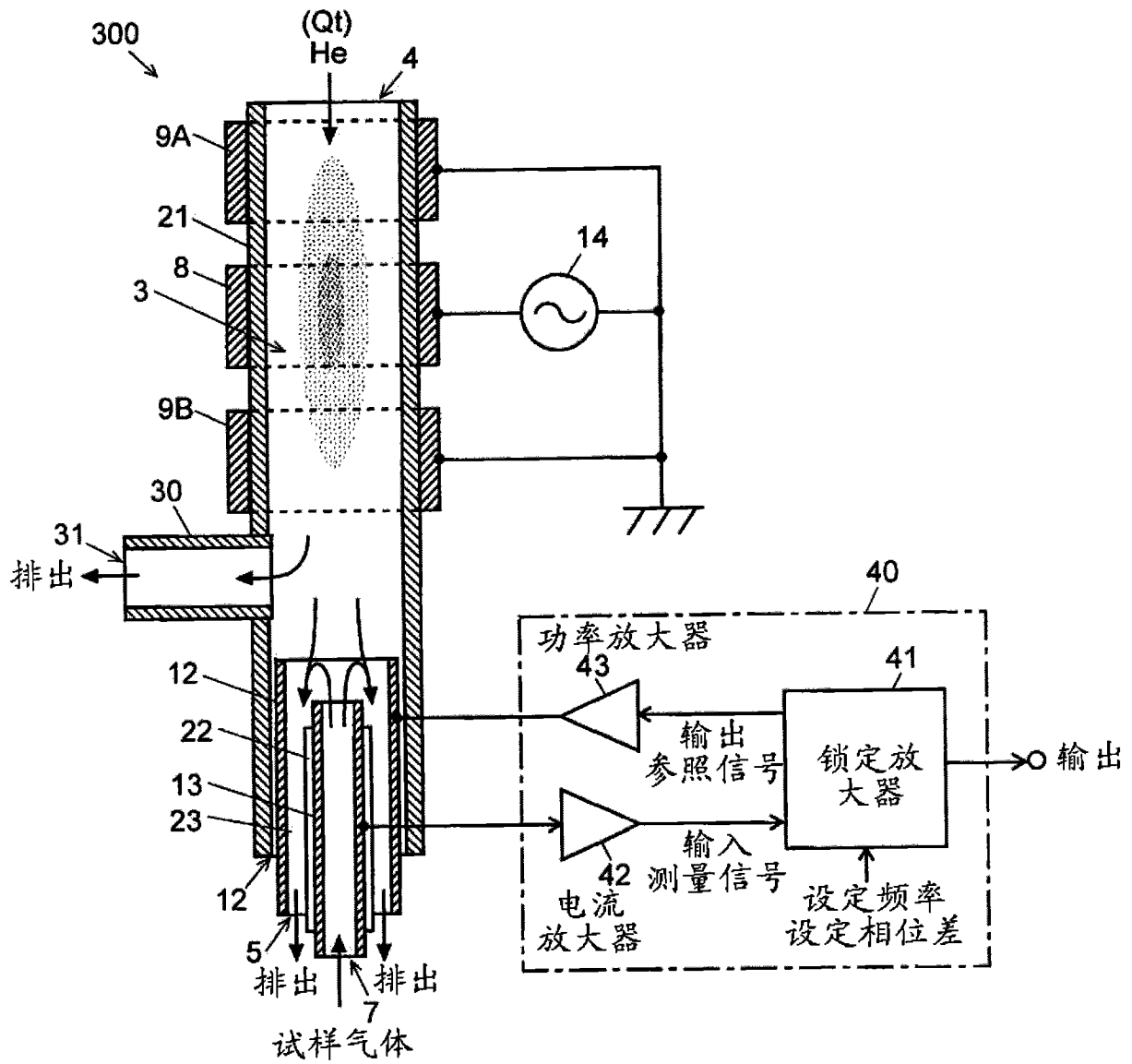


图 8



将交流偏压设定为0.01 [Hz] 的情况下的电压-电流曲线

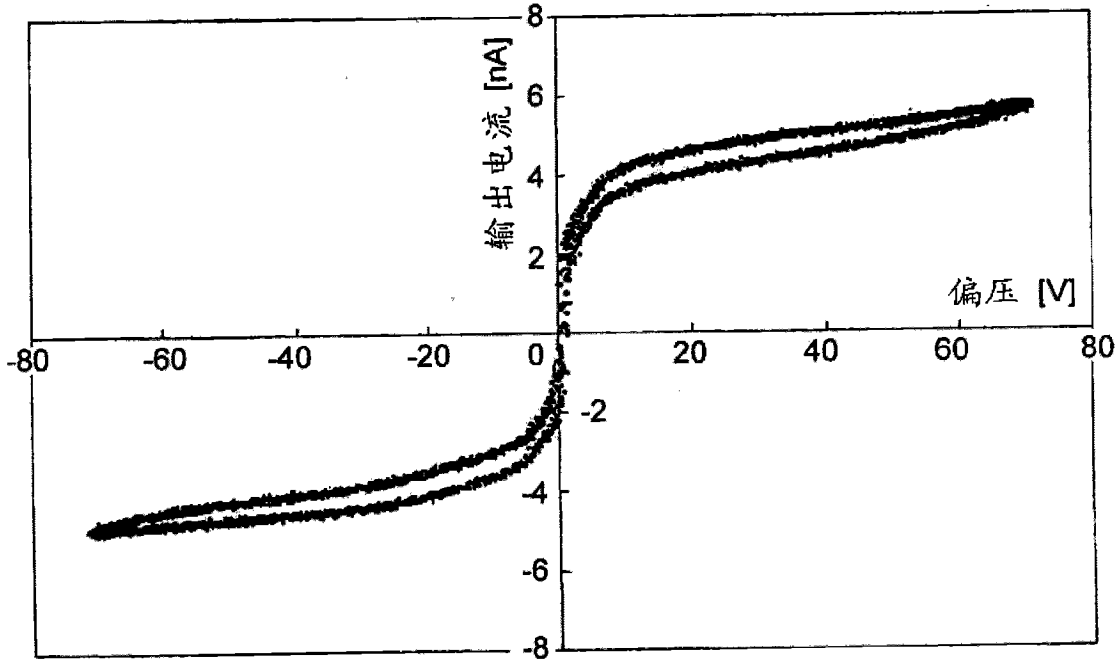


图 9

将交流偏压设定为1 [KHz] 的情况下的电压-电流曲线

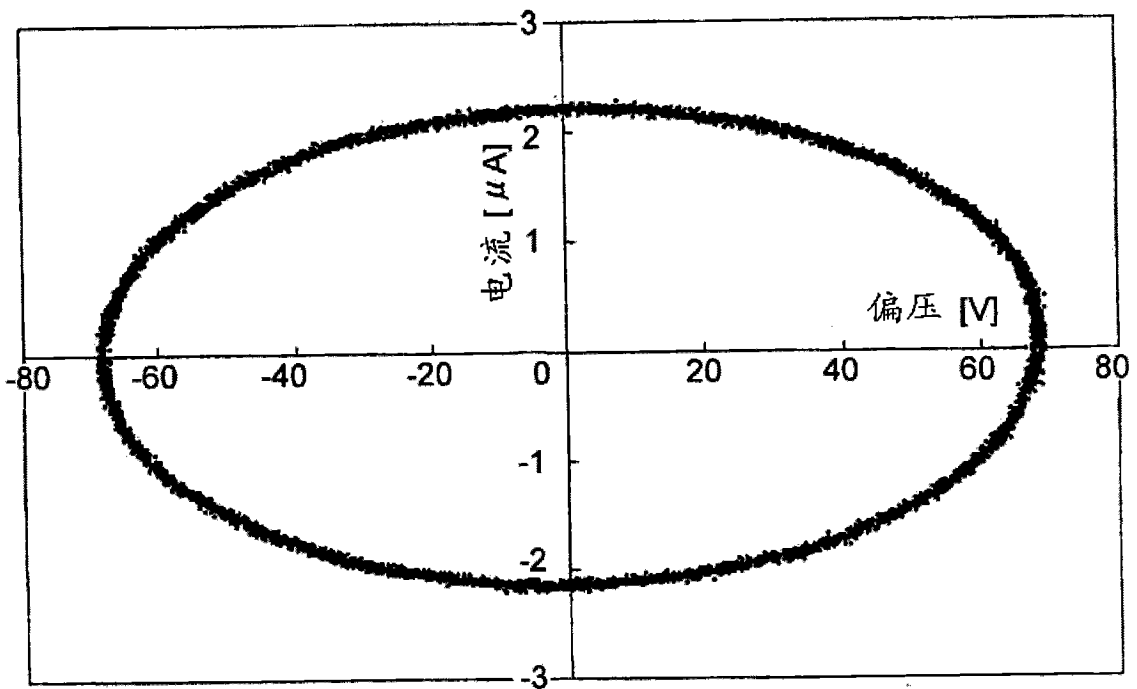


图 10

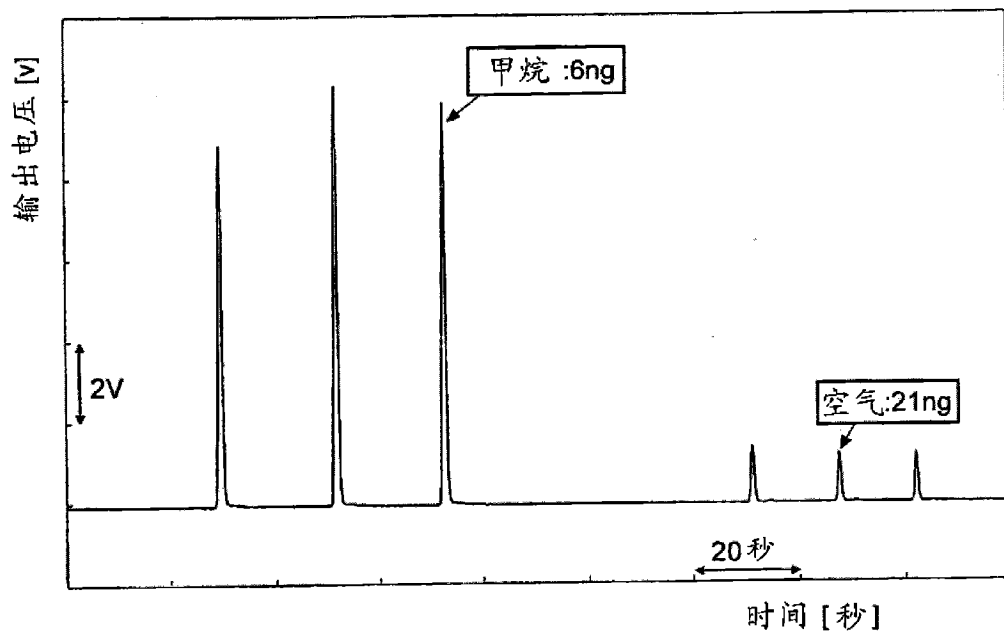


图 11

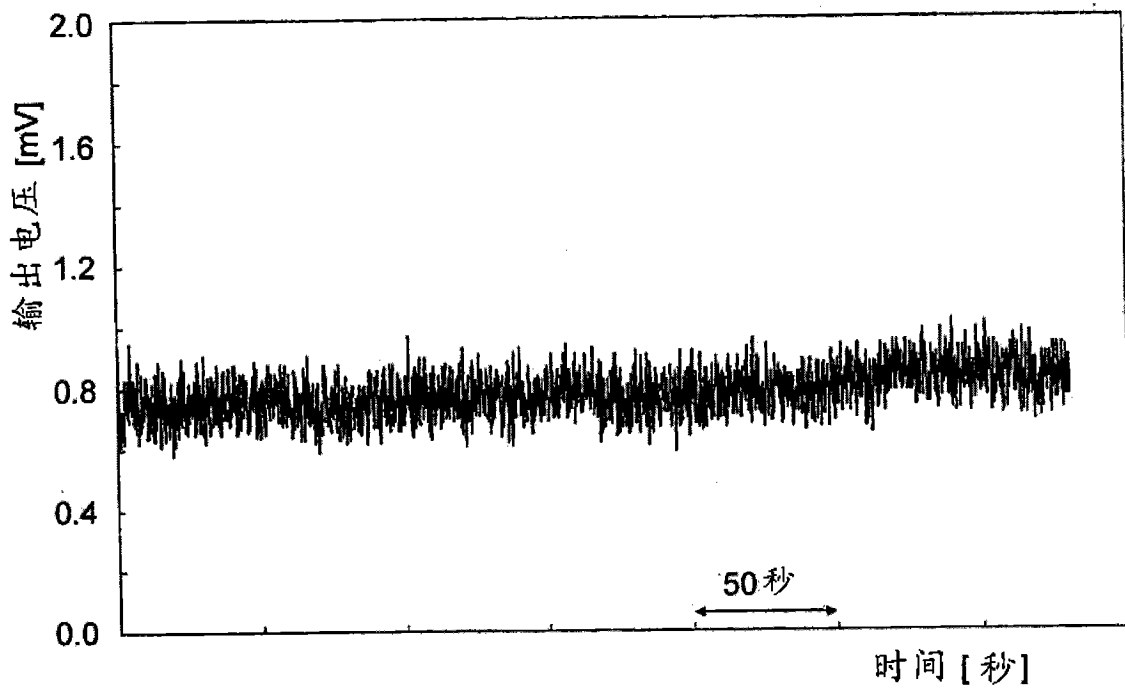


图 12