

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102998362 A

(43) 申请公布日 2013.03.27

(21) 申请号 201210286766.1

G01N 30/72 (2006.01)

(22) 申请日 2012.08.09

H01J 49/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

13/229,296 2011.09.09 US

(71) 申请人 安捷伦科技有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 布鲁斯·D·昆比

哈瑞·F·普瑞思特

迈克尔·J·沙勒夫斯基

迈克尔·K·佛雷德

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

有限责任公司 11258

代理人 宋鹤

(51) Int. Cl.

G01N 27/64 (2006.01)

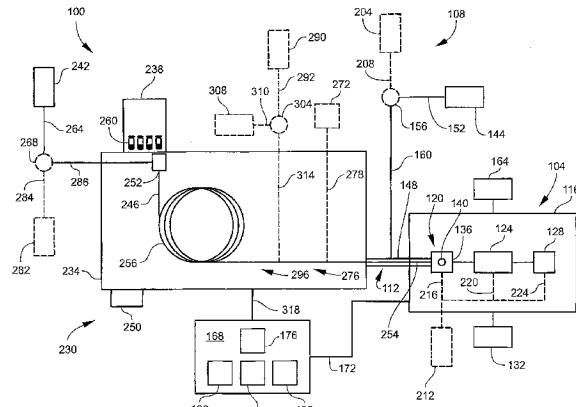
权利要求书 1 页 说明书 39 页 附图 28 页

(54) 发明名称

质谱系统的现场调节

(57) 摘要

本发明公开了质谱系统的现场调节。在质谱仪或质谱仪系统(100, 700, 1100, 1500, 1900)中，诸如氢的调节气体被添加来调节或清洁质谱仪(104)的一个或多个部件或区域，诸如离子源(120)。调节气体可以在质谱仪(104)的上游添加，诸如添加到柱入口(112)或色谱柱(246)中，或者可以添加到质谱仪(104)中。调节气体可以在质谱仪(104)不分析样品时以离线方式添加，或在样品期间以在线方式添加。当在线添加时，调节气体可以与诸如氦的载气混合。在另一实施方式中，调节气体还充当通过柱(246)的载气，另一气体诸如氦可以被添加到在载气流。



1. 一种用于操作质谱仪系统 (100, 700, 1100, 1500, 1900) 的方法, 所述方法包括 : 将样品和载气引入所述质谱仪系统 (100, 700, 1100, 1500, 1900) 的电离室 (136) 中 ; 以及  
将调节气体流入所述质谱仪系统 (100, 700, 1100, 1500, 1900) 的质谱仪 (104) 中, 其中, 所述质谱仪 (104) 中的所述调节气体基本不改变所述样品的分析物的质谱特征, 并且所述调节气体与所述载气不同。
2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述调节气体包括氢、氩、或者氢和氩两者。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中, 将所述调节气体流入的步骤包括将所述调节气体与载气一起流入所述质谱仪 (104) 中, 并且还包括调控所述调节气体和所述载气的各自流量以使流入所述质谱仪 (104) 的所述调节气体的比例在从 0.02% 到 50% 的范围内。
4. 如权利要求 1-3 中任何一项所述的方法, 包括 : 评价所述质谱仪系统 (100, 700, 1100, 1500, 1900) 的参数, 并基于所述参数来调控所述调节气体的流量。
5. 如权利要求 4 所述的方法, 其中, 所述参数选自由以下各项组成的组 : 在评价该参数之前, 所述质谱仪系统 (100, 700, 1100, 1500, 1900) 的部件已被操作来进行样品分析的次数 ; 在评价该参数之前, 已经过去的时间量 ; 在预定操作条件下由所述质谱仪系统 (100, 700, 1100, 1500, 1900) 产生的色谱图的品质 ; 在预定操作条件下由所述质谱仪系统 (100, 700, 1100, 1500, 1900) 产生的色谱图的信噪比 ; 在操作所述质谱仪系统 (100, 700, 1100, 1500, 1900) 来分析样品时进行的具有一个或多个选定的质荷比的离子的丰度的测量 ; 从所述质谱仪系统 (100, 700, 1100, 1500, 1900) 的柱 (246) 中的固定相支撑物分离出的固定相材料的存在情况 ; 要流动通过柱 (246) 的样品基质的组成 ; 被支撑在所述质谱仪系统 (100, 700, 1100, 1500, 1900) 的柱 (246) 中的固定相的组成 ; 柱 (246) 的内径 ; 样品基质的一个或多个组分与所述调节气体的反应性 ; 前述各项中两者或更多者的组合。
6. 如权利要求 1-5 中任何一项所述的方法, 其中, 引入所述样品的步骤包括将所述样品与载气一起流入所述质谱仪 (104) 中, 并且还包括操作所述质谱仪 (104) 以测量调节气体离子的丰度与载气离子的丰度的比, 并基于所测量的比来调控进入所述质谱仪 (104) 中的所述调节气体的流量相对于进入所述电离室 (136) 中的所述载气的流量。
7. 一种用于操作质谱仪系统 (100, 700, 1100, 1500, 1900) 的方法, 所述方法包括 : 在不将样品引入所述质谱仪系统 (100, 700, 1100, 1500, 1900) 的质谱仪 (104) 中的情况下, 将调节气体流入所述质谱仪 (104) 中, 其中, 所述质谱仪 (104) 由所述调节气体调节 ; 以及  
用载气将样品引入经过调节的所述质谱仪 (104) 中, 并且从所述样品收集分析物数据, 其中, 所述调节气体与所述载气不同。
8. 如权利要求 7 所述的方法, 包括 : 在流入所述调节气体的同时, 在所述质谱仪 (104) 中产生离子并监测所述离子的测量。
9. 如权利要求 1-8 中任何一项所述的方法, 其中, 流入所述调节气体的步骤包括将所述调节气体流入所述电离室 (136) 中, 并且还包括激发所述电离室 (136) 中的所述调节气体。
10. 一种质谱仪系统 (100, 700, 1100, 1500, 1900), 其被构造来执行如权利要求 1-9 中任一项所述的方法。

## 质谱系统的现场调节

### 技术领域

[0001] 本发明大体涉及质谱分析,包括与气相色谱联接的质谱分析。更具体地,本发明涉及对质谱仪进行调节(condition)以提高或恢复其性能。

### 背景技术

[0002] 质谱仪(MS)通常包括:离子源,用于由被引入的样品产生带电物种;质量分析器,用于根据其质荷比( $m/z$ 比,或简称为“质量”)分离带电物种;粒子检测器,用于对经分离的物种进行计数以提供信号,质谱可由该信号来产生。样品可以通过各种技术引入到离子源中。在一种示例中,气相色谱(GC)与MS对接,使得GC柱(column)的样品输出(包含经过色谱分离的样品组分)用作输入到离子源中的样品。上述系统通常被称为GC/MS系统。

[0003] 因为MS长时间持续运行,所以由于样品、它们的基质(例如,石油样品中的重烃、脂肪样品中的甘油三酯)以及溶剂、从GC柱渗出的固定相或其他顽固性物质(这些都可能随时间积累),总是导致MS的性能发生改变或劣化。即使在MS的初始运行时,MS也可能不稳定或不能“持续”提供适当的或均一的性能。在通常把电子碰撞(EI)或化学电离(CI)源用于MS的气相色谱的情况下,离子源可能被所引入的样品组分迅速地污染,这导致性能劣化,如从分析物信号或谱图特征中看到的。另一问题(特别是对于高沸点分析物)在于,随着持续的使用,除了信号响应降低之外,峰拖尾的可能性也增大。劣化的性能可能以多种方式被显现,但是通常的量度是减小的分析物信号响应和高的系统背景噪声,后者对于分析物检测和确认是尤其麻烦的。

[0004] 这些问题需要MS被定期清洁。通常,污染物沉积的速率越高,MS必须被更频繁地清洁。常用的传统清洁方案是对MS系统进行放空,取下关键受影响的部件(例如,离子源、离子光学元件、预过滤器等),对取下的部件进行机械和/或化学清洁,随后进行其他处理(例如,马弗炉或真空炉烘烤),然后再将部件重新安装到MS系统中。这样的传统离场清洁过程可能是非常复杂和冗长的过程,可能涉及有毒溶剂、昂贵的设备和专业技术人员的时间和照看。而且,清洁过程仅仅是临时解决问题。在进行了一次清洁并且重新开始MS的分析操作之后,MS的性能将开始再次劣化,最终需要另一次清洁。此外,传统清洁处理可能由于与部件的重新安装相关的机械问题或因为该过程中的某一步骤连累(例如,清洁溶剂被污染)而失败。这样的失败可能直到MS在真空和操作条件下被重新组装才能被发现。并且,放空的过程夹带一些背景物质,其中最多的是水,这导致需要额外的时间来去除这些物质。作为污染物的水可能导致MS信号响应的快速减小。

[0005] 氦由于其惰性、低质量、高电离能以及理想的色谱性能,是GC/MS中最常使用的载气。而且,谱图基准库诸如NIST 08(National Institute of Standards and Technology)是氦作为载气进行记录。但是,氦本身不具有任何内在的清洁或调节性能,因此将其用作载气不能改善对于频繁进行上述的清洁过程的需要。因此,期望提供对于该问题的解决方案,即防止在使用氦作为载气时出现的相应损失和拖尾,和/或减少或消除对于通过上述的传统技术清洁MS系统的需要,同时仍然保持使用氦作为载气的优点。

[0006] 氢气也已经被用作载气,但是远比氦和其他载气少见得多。使用氢气作为载气伴随有多个显著的缺点。氢气是高度可燃的。由于氢气的低粘度,柱尺寸的选择受到氢气的严重限制。当柱出口是 MS 时,需要更小的柱来维持正的入口压力。当使用氢气作为载气时质谱图或色谱图的信噪比要低得多,导致检测极限比使用氦作为载气时差 5-10 倍。使用氢气可能导致离子源中的分析物的降解反应,导致具有不同于相关峰的顶点的组成的峰拖尾。这涉及谱图重现精度,这是使用谱图库检索时的分析物确认中的重要因素。并且,样品入口和柱中的氢的存在可能导致与分析物的改变其结构的化学反应。

[0007] 鉴于上述,质谱测量术(包括气相色谱 / 质谱测量术)目前需要用于调节 MS 系统的方法和设备。还需要用于在 MS 系统上进行的现场 (in-situ) 调节的方法和设备,从而消除或至少显著减少对于传统离场清洁的需要。还需要在 MS 系统中有效使用氢气和 / 或其它气体作为对更常用的气体诸如氦的替代或与更常用的气体诸如氦结合使用的方法和设备。

## 发明内容

[0008] 为了完全或部分解决上述问题和 / 或本领域技术人员可能已经观察到的其他问题,本公开提供了方法、工艺、系统、设备、仪器和 / 或装置,如通过下面阐述的实施方式中的实施例所描述的。

[0009] 根据一个实施方式,用于操作质谱仪 (MS) 系统的方法包括:将样品和载气引入 MS 系统的电离室中;并将调节气体流入 MS 系统的质谱仪中,其中,质谱仪中的调节气体基本不改变样品的分析物的质谱特征,并且调节气体与载气不同。

[0010] 根据另一实施方式,用于操作质谱仪 (MS) 系统的方法包括:在不将样品引入 MS 系统的质谱仪中的情况下,将调节气体流入 MS 系统的质谱仪中,其中,质谱仪由调节气体调节;用载气将样品引入经过调节的质谱仪中,并且从样品收集分析物数据,其中,载气与调节气体不同。

[0011] 根据另一实施方式,用于操作质谱仪 (MS) 系统的方法包括:使得样品和载气流动通过柱并进入 MS 系统的电离室;将调节气体流入 MS 系统的质谱仪,其中,所述调节气体与所述载气不同。

[0012] 根据另一实施方式,用于操作质谱仪 (MS) 系统的方法包括:通过使得样品和载气流动通过柱并进入 MS 系统的电离室中,以分析模式操作 MS 系统;通过停止样品的流入,停止以分析模式操作 MS 系统;通过将调节气体流入质谱仪,以调节模式操作 MS 系统,从而调节 MS 系统的质谱仪的一个或多个部件,其中,调节气体不同于载气。调节气体例如可以是氢、氩、氨、和 / 或甲烷。

[0013] 根据另一实施方式,用于操作质谱仪 (MS) 系统的方法包括:使得样品和载气流动通过柱并进入 MS 系统的电离室;在流入样品和载气的同时,将调节气体流入到 MS 系统的质谱仪中,其中,调节气体不同于载气;在电离室中电离样品的组分。调节气体例如可以是氢、氩、氨、和 / 或甲烷。

[0014] 根据另一实施方式,用于操作质谱仪 (MS) 系统的方法包括:使得样品和载气流动通过柱并进入 MS 系统的电离室;在流入样品和载气的同时,将辅助气体流入到电离室中,其中,辅助气体不同于载气;在电离室中电离样品的组分。载气例如可以是氢、氩、氨、和 / 或甲烷。

[0015] 根据另一实施方式,用于操作质谱仪 (MS) 系统的方法包括:使得样品和载气流动通过柱并进入 MS 系统的电离室,载气选自由氢、氩、氮和甲烷组成的组;在流入样品和载气的同时,将辅助气体流入到 MS 系统的质谱仪中,其中,辅助气体不同于载气,并且选自由氦、氮和氩组成的组;在电离室中电离样品的组分。

[0016] 根据另一实施方式,质谱仪 (MS) 系统包括被构造来执行上述方法中的任一项的质谱仪和调节气体系统。MS 系统可以包括质谱仪和调节系统。MS 系统还可以包括气相色谱仪。

[0017] 根据另一实施方式,质谱仪 (MS) 系统包括:质谱仪,其包括样品接口和与样品接口连通的电离室;调节气体管线,被配置来与调节气体源流体连通;用于以分析模式操作的装置或设备,被配置来建立通过样品接口并进入电离室中的样品流动通路;用于以调节模式操作的装置或设备,被配置来建立从调节气体源出发、通过调节气体管线并进入质谱仪中的调节气体流动通路。

[0018] 根据另一实施方式,质谱仪 (MS) 系统包括:质谱仪,其包括样品接口和与样品接口连通的电离室;调节气体源;调节气体管线,被配置来与调节气体源流体连通,并且用于将调节气体指引向质谱仪;用于调控进入质谱仪中的载气和调节气体的各自流量的装置或设备。

[0019] 根据另一实施方式,质谱仪 (MS) 系统包括:质谱仪,其包括样品接口和与样品接口连通的电离室,其中,样品接口被配置成与载气源流体连通,并且载气源被配置来供应载气;辅助气体管线,其被配置来与辅助气体源流体连通,其中辅助气体源被配置来供应与载气不同的辅助气体,并且辅助气体管线被配置来将辅助气体添加到载气;用于调控进入电离室的载气和辅助气体的各自流量的装置或设备,使得流入电离室的辅助气体相对于载气的比例在从 0 体积% 到小于 100 体积% 的范围内。载气可以为氢气、氩气、氮、和 / 或甲烷。。

[0020] 根据另一实施方式,提供一种计算机可读存储介质,其包括用于执行前述方法中的任何一个的指令。

[0021] 根据另一实施方式,提供一种 MS 系统,包括所述计算机可读存储介质。

[0022] 在一些实施方式中,调节气体可以为或包括氢、氩、氟、氧、氮、和 / 或甲烷。在一些实施方式中,调节气体为或包括氢,并且载气为氦或包括氦。

[0023] 在其他实施方式中,载气为氢,辅助气体(诸如氦)被添加到氢中。

[0024] 在审查了下面的附图和详细说明之后,本领域技术人员将清楚本发明的其他装置、设备、系统、方法、特征和优点。所有这些附加的系统、方法、特征和优点被意在包括在本说明书内,落入本发明的范围内,并由所附权利要求保护。

## 附图说明

[0025] 参考下面的附图可以更高地理解本发明。附图中的部件不必是按比例的,相反重点在于示明本发明的原理。在这些附图中,对于不同的视图,相似的标号表示相应的部件。

[0026] 图 1 是根据本公开的质谱 (MS) 系统的实施例的示意图。

[0027] 图 2 示出了通过 MS 系统的调节气体和载气的质谱测量,调节气体和载气的丰度比可被用于确定提供给根据本公开的 MS 系统的调节气体的量。

[0028] 图 3A 示出了指示 MS 系统的重污垢的质谱图。

[0029] 图 3B 示出了由与图 3A 中的相同的 MS 系统（但是在将该 MS 系统进行根据本公开的调节处理之后）所生成的质谱图。

[0030] 图 3C 示出了与图 3B 相同的但是以放大比例的质谱图。

[0031] 图 4A 是通过运行没有进行调节处理的 MS 系统所生成的作为时间的函数的重构总离子色谱图 (RTIC 或 TIC)。

[0032] 图 4B 是图 4A 中所示的相同 MS 系统（但是 240 分钟之后，根据本公开利用氢气作为调节剂对该 MS 系统进行 2 小时的离线调节处理）的另一 RTIC。

[0033] 图 5A-5E 是分别对于各个离子质量 55-u, 105-u, 91-u, 215-u 和 207-u 的作为时间的函数的离子色谱图；这些色谱图是通过运行 MS 系统并在约 250 和 270 分钟之后对 MS 系统进行调节处理所生成的。

[0034] 图 6A 是在受污染的 MS 系统中的八氟萘的选择性离子监测 (SIM) 获取的重构离子色谱图。

[0035] 图 6B 是在与图 6A 中的相同 MS 系统（但是在该 MS 系统根据本公开进行了利用氢气作为调节剂的离线调节处理之后）中的八氟萘的 SIM 获取的重构离子色谱图。

[0036] 图 7 是根据本公开被构造来在线调节的 MS 系统的实施例的示意图。

[0037] 图 8 是由通过图 7 所示的 MS 系统的三种正烷烃，正十四烷 ( $n\text{-C}_{14}$ )，正十五烷 ( $n\text{-C}_{15}$ ) 和正十六烷 ( $n\text{-C}_{16}$ )，的样品的分析所获得的色谱图。

[0038] 图 9 是在没有添加调节气体的情况下对于图 8 的样品的 22 次连续运行的原始积分面积相对于第一次注入归一化之后并对三种化合物作图的图线。

[0039] 图 10 是在添加调节气体的情况下对于图 8 的样品的 21 次连续运行的原始积分面积相对于第一次注入归一化之后并对三种化合物作图的图线。

[0040] 图 11 是根据本公开被构造来在线调节的 MS 系统的另一实施例的示意图。

[0041] 图 12 是通过图 11 所示的 MS 系统的八种污染物的样品的分析所得到的 MS SIM TIC 和 FID 色谱图。

[0042] 图 13 是在没有根据本公开添加调节气体的情况下对于图 12 的样品的二十次连续分析的最先五次和最后五次的质谱 - 火焰离子化检测器 (MS : FID) 面积比的图线，其中，对于每一化合物的所述比相对于第一次注入的所述比归一化。

[0043] 图 14 是在添加调节气体的情况下对于图 12 的样品的三十次连续分析的最先五次和最后五次的 MS : FID 面积比的图线，其中，对于每一化合物的所述比相对于第一次注入的所述比归一化。

[0044] 图 15 是根据本公开被构造来在线调节的 MS 系统的另一实施例的示意图。

[0045] 图 16 是通过图 15 所示的 MS 系统的九种溶剂化合物的样品的分析所得到的 MS SIM TIC 和 FID 色谱图。

[0046] 图 17 是对于在根据本公开添加调节气体的情况下图 16 的样品的九次连续分析、随后在没有添加调节气体的情况下样品的十一次连续分析的质谱 - 火焰离子化检测器 (MS : FID) 面积比的图线，其中，对于每一化合物的所述比相对于在添加氢气的情况下完成的第一次注入的所述比归一化。

[0047] 图 18 示出了在典型的 GC/MS 系统中仅仅使用氢气作为载气时所观察到的背景离子质量的典型谱图。

[0048] 图 19 是根据本公开被构造来在线调节的 MS 系统的另一实施例的示意图。

[0049] 图 20 示出了由通过图 19 中所示的 MS 系统的二十八种化合物的样品的色谱运行所获得的两幅 TIC，其中，上面的 TIC 是在色谱运行开始后不久的，下面的 TIC 是在 MS 系统变清洁之后获得的。

## 具体实施方式

[0050] 当在本文中使用时，术语“质谱系统”（或“MS 系统”）是指包括质谱仪的系统，该质谱仪具有或不具有与该质谱仪以可操作方式对接的气相色谱（GC）。因此，为方便起见，根据所关注的具体实施方式，术语“MS 系统”还可以涵盖术语“气相色谱 / 质谱系统”（或“GC/MS 系统”），即，可以与该术语互换使用。

[0051] 在本公开的上下文中，术语“分析物”一般是指 MS 系统的用户或研究者感兴趣的任何样品分子——即，期望对其进行分析（诸如色谱或色谱 / 质谱分析）的分子。术语“样品”或“样品基质”是指任何已知或被认为包含分析物的物质。样品可以包括分析物和非分析物的组合。在本上下文中，术语“非分析物”或“非分析组分”是指样品的如下组分：因为这样的组分不具有分析价值和 / 或损害（例如干扰）对期望的分析物的分析，所以对其的分析是不感兴趣的。非分析物一般可以是任何不感兴趣的分子，诸如污染物或杂质。非分析物的实例可以包括但不限于：水、油、溶剂或可以在其中找到期望的分析物的其它介质，以及已经从色谱柱渗出的固定相材料。非分析物的来源可以是在操作 MS 系统以获取关于样品的分析数据时被分析的样品。或者或此外，非分析物可以是在给定时间操作 MS 系统以获取分析数据之前已经存在于质谱仪中的残余物种，这样的残余物种由于 MS 系统的之前使用而已经积累。

[0052] 为了本公开的目的，术语“分析物”还指为了提供参照、标准、调控载剂或校准物的目的可由 MS 系统分析的化合物。

[0053] 本公开描述了各种实施方式，这些实施方式需要将调节气体（或调剂剂）添加到质谱（MS）系统，以现场调节（或再调节）系统，从而改善或恢复其性能。并非希望受限于目前的任何具体理论，调节气体可以提供如下功能中的一种或多种：清洁 MS 系统的一个或多个部件（例如离子源、质量分析器、离子检测器）的一个或多个表面（例如，壁、板、电极、导管）；减少或去除在样品分析之后在 MS 系统中积累的或在样品分析期间在 MS 系统中积累的非分析物，诸如基质组分；防止在样品分析期间非分析物的进一步积累；加速放空 / 抽空之后 MS 系统的调节；恢复或创建对于 MS 分析更优化的或一致的离子源条件（例如，表面氧化状态或其它表面衡量标准）。发明人已经发现氢作为 MS 环境中的调节剂是高度有效的。氢迅速扩散并转移表面污染物。氢在解离或处于较高的激发、亚稳或假里德伯（pseudo-Rydberg）状态时（诸如通过电子碰撞或其它过程）是非常活泼的，并且可以还原多种被吸附的化合物，诸如往往吸附在离子源表面上并使得操作劣化的那些化合物。而且，氢可以改变金属氧化态。MS 系统的金属表面被认为参与多种影响分析物和其它被引入化合物的反应，如在离子源中发生的脱水或还原。通过将金属从各种各样的氧化态转变为可再现和固定的设置，可以使得性能更一致。在离子源的情形中，可大大地稳定谱图特征。由于上面所提到的使用氢所带来的挑战，氢的这些调节属性还没有被以前的研究者充分理解。更一般地，在本研究工作之前，向 MS 系统添加调节气体的构思还没有被充分地研究。这可

以由如下的观察结果来证实：到目前为止，对于改善的调节技术所做的努力很大程度上限于：提高部件的可拆卸性，以便于传统的离场清洁——就是说，对 MS 系统进行停机，为了清洁部件的目的将这些部件从 MS 系统物理地取下；开发离子源表面的替代性组成，试图减少传统离场 (ex situ) 清洁的需要。

[0054] 一般来说，调节气体可以是适用于在 MS 系统中完成前述的功能的一种或多种或者表现出与氢相同或相似的调节属性的任何气体。因此，除了氢之外，调节气体的其它实例还包括但不限于：氩、氟、氧、氨、甲烷、以及氢、氩、氟、氧、氨和甲烷中的两种或更多种的组合。所使用的具体调节气体可能取决于调节处理是以在线模式还是以离线模式进行，这些模式将在下面进行描述。调节气体可以是由气体源或挥发性液体源提供的一种气体或多种气体的混合物。在本上下文中，术语“气体”涵盖术语“蒸汽”。被引入 MS 系统中的调节气体可以添加到任何其它的意欲被添加的气体，诸如用于色谱测量的载气、用于化学电离的反应剂气体、以及用于碰撞室或离子阱中的离子裂解的碰撞气体或用于离子引导装置或离子阱中的碰撞冷却的碰撞气体。或者，调节气体可以根据其特性和 MS 系统的具体状态而被单独地添加。添加到 MS 系统的调节气体可以是包含载气或某些其它气体（例如，如下面进一步描述的辅助气体）的共混物的一部分。根据调节气体的类型、所实施的具体实施方式、或 MS 系统的调节气体存在于其的阶段，调节气体分子可以是经加热的，电中性的，处于亚稳态、里德伯状态或其它激发状态，或电离的。

[0055] 在一些实施方式中，被构造来进行现场调节的 MS 系统是气相色谱 / 质谱仪 (GC/MS) 系统的一部分，因此与气相色谱 (GC) 对接。在这样的实施方式中，调节气体可在被引入 MS 系统中之前，途经 GC 的一部分。在一些实施方式中，调节气体被直接引入到离子源中。而且，调节气体可以被引入 MS 系统和 / 或 GC 的一个或多个位置。为此，可以使用多于一个的独立的调节气体源（或至少多于一个的调节气体管线）。

[0056] 在一些实施方式中，MS 或 GC/MS 系统被构造来进行离线调节模式。在离线调节模式中，调节气体在没有以分析模式操作 MS 或 GC/MS 系统（即，没有操作 MS 或 GC/MS 系统来对样品执行质谱测量或气相色谱 / 质谱测量以获取分析数据）的时间期间被引入 MS 或 GC/MS 系统。在这样的实施方式中，MS 或 GC/MS 系统可以被构造来在分析模式和调节模式之间切换。从一种模式到另一种模式的切换的执行可以是完全或部分手动的，或完全或部分自动的（诸如响应于对于一个或多个参数的评价，如下面进一步所述的）。一般来说，在离线模式中，调节气体可以在不涉及关于样品的分析数据的获取的任何操作阶段期间添加，诸如热机、调控、抽空、放空、冷却等等。而且，离线模式可能需要在 MS 或 GC/MS 系统的一个或多个部件（例如离子源）被取下的同时添加调节气体。

[0057] 在其它实施方式中，MS 或 GC/MS 系统被构造来进行在线（或动态）调节模式。在线调节模式中，调节气体在 MS 或 GC/MS 系统正被操作来对样品执行质谱测量或气相色谱 / 质谱测量时被引入 MS 或 GC/MS 系统。与在线调节模式相关的一个或多个参数可响应于 MS 或 GC/MS 系统的操作条件被动态地调整。在一些实施方式中，MS 或 GC/MS 系统被构造来进行离线调节模式和在线调节模式两者。

[0058] 除了使得调节气体流入 MS 系统之外，调节模式还可包括保持 MS 或 GC/MS 系统的一个或多个区域（例如离子源、质量分析器、离子检测器、柱）受到期望温度下或期望温度范围内的调节气体的作用。通过加热调节气体和 / 或被调节气体处理的表面，可以增强调

节处理。此外，调节模式可以包括操作离子源以向电离腔中发射电子。电子的存在可以通过一种或多种机制（诸如由调节气体“活化”或生成促进表面清洁的次级物种）增强调节处理。

[0059] 在另一实施方式中，调节气体（诸如氢）被用作用于运送样品通过 GC 柱的载气，代替更传统的载气诸如氦。辅助气体诸如氦在离子源上游的某一点被添加到氢载气流中，并且混合的气体流进入离子源。并且业已发现该构造作为在线调节技术是有效的。

[0060] 在本公开的上下文中，术语“调节”一般是指清洁或或以其它方式使得质谱仪的离子源和 / 或其它部件或区域达到改善或优化质谱仪的性能的条件。在一个方面中，调节通过如下方式来完成：操作 MS 系统，以将调节气体流入 MS 系统的质谱仪中。在质谱仪中添加调节气体基本不会改变在线调节处理期间由 MS 系统分析的样品的分析物的质谱特征（或谱图响应），或基本不会改变离线调节处理之后将由 MS 系统分析的样品的分析物的质谱特征（或谱图响应）。就是说，分析物的谱图特征在添加或不添加调节气体的情况下基本保持不变。换句话说，调节气体基本不改变分析物的离子丰度比。相反，调节气体清洁质谱仪，并且不让非分析物在质谱仪中积累。为了这些目的，在设想用于在线调节模式的典型实施方式中，调节气体可以是例如氢、氦、或氢和氦的共混物（混合物）。在离线调节模式中，一般来说，可以想到更宽范围的调节气体，诸如氢、氩、氟、氧、氮和 / 或甲烷。

[0061] 添加调节气体时所使用的条件或参数可被控制，使得调节气体能够实现调节，而基本不会改变分析物谱图响应。例如，调节气体在质谱仪中的浓度可被控制，诸如通过调控进入质谱仪中的调节气体的流率。调节气体的流率的调控可以相对于被流入质谱仪中的其他气体。其他条件或参数可以包括：调节气体的温度，质谱仪的区域或部件（其中使用调节气体）中的温度和 / 或压力，以及调节气体被赋能（例如通过离子源的操作）的程度。

[0062] 因此可以看到，因为调节气体的添加基本不会改变分析物谱图响应，所以调节气体的添加不会引起化学电离 (CI)。因此，在本公开的上下文中，调节气体不是 CI 反应剂气体。

[0063] 在 MS 系统包括 GC 的一些实施方式中，调节气体可以通过使得调节气体流经 GC 的分析柱而被添加到质谱仪。但是，将会理解的是，本公开中所教导的“调节”质谱仪的处理不同于“调节”或“预调节”分析柱的处理。调节或预调节分析柱通过涉及使得溶剂流过柱，以活化固定相的组分和 / 或清除柱的杂质，以为色谱实验做好准备，并且因此是与本公开的调节处理无关的单独和不同的过程。

[0064] 图 1 是色谱仪 (MS) 系统 100 的实施例的示意图。MS 系统 100 可以大体包括质谱仪 104 和调节气体系统 108。质谱仪 104 可以包括样品源、样品（或样品 / 载气）入口或接口 112、MS 壳体 116、电离装置（或离子源）120、质量分析器 124、离子检测器 128 和真空系统 132。

[0065] 样品源可以是被构造来将样品材料流经由样品接口 112 提供到离子源 120 的任何装置。例如，样品源可以与配料室 (batch volume)、样品探针或液体处理系统相联。样品材料到离子源 120 的流动可以由任何手段来实现，诸如泵送、毛细作用、或电力辅助技术。在联用技术中，样品源可以与分析分离仪器诸如气相色谱 (GC) 仪、液相色谱 (LC) 仪、毛细管电泳 (CE) 仪、毛细管电色谱 (CEC) 仪等的出口相联。在一些实施方式中，样品可被直接引入或加载到离子源 120 中，不必使得样品从样品源流出并通过柱或导管。在这些实施

方式中,到离子源 120 的样品入口或样品接口可以是例如直接的插入探针。根据用于将样品直接引入到离子源中的技术,可以或可以不使用载气来辅助样品引入。

[0066] 离子源 120 可以是任何适用于由从样品源接收的样品流产生分析物离子并且将所产生的离子指引到质量分析器 124 中的任何装置。例如,离子源 120 可以是电子碰撞 (EI) 装置或化学电离 (CI) 装置。离子源 120 还可以包括在 EI 操作模式和 CI 操作模式之间切换的能力。离子源 120 包括电离室 136 和电离装置 140。在 EI 或 CI 的情形中,电离装置 140 通常是被构造来以本领域技术人员所理解的方式发射电子的细丝。但是,本公开不限于 EI 和 CI,并且可以包括现在已知或今后发展的各种其他模式。在一些实施方式中,特别是对于运行在线方法,离子源 120 不是用等离子体电离样品的离子源,诸如不是感应耦合等离子体 (ICP) 离子源。

[0067] 在 CI 的情形中,MS 系统 100 还包括 CI 反应剂气体源 144,其通常经由反应剂气体管线 152 与样品接口 112 的导管 148 连通。反应剂气体源 144 可以表示用于供应一种或多种不同类型的反应剂气体的一个或多个容器。反应剂气体可以是任何如本领域技术人员所理解的适于在电离室 136 中进行 CI 的气体。反应剂气体的实例包括但不限于,甲烷、异丁烷、氨、二氧化碳、二氟二氯甲烷、三甲基硅烷、一氧化氮、以及甲胺。反应剂气体的流量可以用任何手段,诸如气体流量控制器(或流量控制模块)156 来控制。流量控制器 156 可以例如包括一个或多个阀、限流器、质量流量控制器、压力调节器等。流量控制器 156 可以被手动或电子控制。在一些实施方式中,流量控制器 156 可以是具有已知设计和操作的可编程电子气动控制器 (EPC)。在所示的实施例中,反应剂气体可以经由从反应剂气体源 144 出发、通过反应剂气体管线 152 到流量控制器 156、通过辅助气体管线 160 到导管 148(经由导管 148 的端口)到电离室 136 中的反应剂气体通路,被供应到电离室 136。

[0068] 质量分析器 124 可以是被构造来基于分析物离子各自的质量(即,质荷比或  $m/z$  比)分离、归类或过滤分析物离子。质量分析器 124 的实例包括但不限于,多极电极结构(例如,质量过滤器、离子阱)、飞行时间 (TOF) 部件、静电分析器 (ESA) 以及即磁扇区。质量分析器 124 可以包括多于一个质量分析器的系统,特别是当期望离子裂解时。例如,质量分析器 124 可以是级联 MS 或  $MS^n$  系统,如本领域技术人员所理解的。作为另一个实例,质量分析器 124 可以包括质量过滤器,之后是碰撞腔,碰撞腔之后又是另一个质量过滤器。作为另一个实例,质量分析器 124 可以包括离子迁移率谱仪 (IMS)。但是,在一些实施方式中,MS 系统 100 不包括 IMS。

[0069] 离子检测器 128 可以是被构造来收集并测量从质量分析器 124 输出的按质量进行了区分的离子的通量(或流量)。离子检测器 128 的实例包括但不限于,电子倍增器、光倍增器以及法拉第杯。

[0070] 离子源 120、质量分析器 124 和离子检测器 128 被布置在 MS 壳体 116 中,所述 MS 壳体 116 与真空系统 132 对接。MS 壳体 116 和真空系统 132 被构造来限定质谱仪 104 中的连续的真空级。通过该构造,离子源 120 根据设计被保持在期望低的压强或真空水平下,并且质量分析器 124 和离子检测器 128 被保持在期望的真空水平下。对于包括诸如上述的多个部件或模块的质量分析器 124,每一个部件或模块可以被保持在不同的真空水平下。例如,碰撞腔一般被保持在较之在碰撞腔之前或之后的被抽空的质量过滤器更高的压强下。为了上述目的,真空系统 132 一般包括一个或多个真空泵,所述一个或多个真空泵经由 MS 壳体

116 的一个或多个排气端口与一个或多个真空级连通。

[0071] 质谱仪 104 还可以包括加热系统 164。加热系统 164 可以包括被构造来控制质谱仪 104 的一个或多个部件（诸如样品接口 112、电离室 136、质量分析器 124 和离子检测器 128）的各自温度的一个或多个加热装置。特定的加热装置可以被构造来直接加热（诸如电阻加热元件）或间接加热（诸如用于按一定路径运送热交换介质的系统）。

[0072] MS 系统 100 还可以包括系统控制器（或系统控制器模块）168。系统控制器 168 可以被构造来控制和 / 或监控 MS 系统 100 的各个方面，诸如到电离室 136 中的样品引入、反应剂气体引入（如果适用的话）以及反应剂气体的选择、样品电离、EI 或 CI 操作模式的选择、真空和压强设置、温度设置或改变由加热系统 164 实现的温度分布、质量分析器 124 的操作参数（例如，所施加的电场和 / 或磁场、碰撞 / 背景气体引入、离子光学元件的定时等）、来自离子检测器 128 的信号的获取和分析、质谱或色谱图的生成和显示等等。为了这些目的，系统控制器 168 被示意性地示为经由通信链路 172 与质谱仪 104 信号通信。通信链路 172 可以代表若干分别与 MS 系统 100 的各种部件接口的通信链路。给定的通信链路可以是有线的或无线的。并且为了这些目的，系统控制器 168 可以包括一种或多种硬件、固件和 / 或软件，以及一种或多种储存器。在所示的实施例中，如将在下面进一步描述的，系统控制器 168 包括电子处理器 176、存储在存储器中的数据库 180、气体流量控制软件 184、以及性能评价软件 188。系统控制器 168 还可以代表一种或多种用户界面设备，诸如用户输入设备（例如键盘、触摸屏、鼠标等）、用户输出设备（例如显示屏、打印机、可视指示器或报警器、可听指示器或报警器等）、由软件控制的图形用户界面（GUI）、以及用于加载可由电子处理器 176 读取的介质的设备（例如以软件、数据实现的逻辑指令等等）。系统控制器 168 可以包括操作系统（例如 Microsoft Windows® 软件），用于控制和管理系统控制器 168 的各种功能。系统控制器 168 的一个或多个部件可以相对于 MS 系统 100 位于远程，并且通过有线或无线通信链路与系统控制器 168 的本地部分通信。在一些实施方式中，系统控制器 168 可以包括实验室信息管理系统（LIMS）或作为其一部分，如可以用于医院或其他医疗设施中的那些。

[0073] 调节气体系统 108 被构造来将调节气体指引到 MS 系统 100 中。为此目的，调节气体系统 108 可以包括与调节气体管线连通的调节气体源以及根据需要的气体流量控制器。如上所述的，调节气体可以是例如氢、氩、氨和 / 或甲烷。调节气体系统 108 可以被构造来将调节气体指引到 MS 系统 100 的一个或多个位置。图 1 中的虚线框和虚线描绘了各种可选方式。因此，在一个实施方式中，调节气体源 204 和相关联的调节气体管线 208 与气体流量控制器 156 连通，所述气体流量控制器 156 还调控来自反应剂气体源 144 的反应剂气体的流量。在此实施方式中，调节气体被流入辅助气体管线 160 中，通过导管 148，进入电离室 136。在另一实施方式中，调节气体源 212 和相关联的调节气体管线 216 直接与电离室 136 连通，由此调节气体被直接流入到电离室 136 中。在另一实施方式中，调节气体源 212 和相关联的调节气体管线 220 直接与质量分析器 124 或与多部件质量分析器 124 的一个或多个部件连通。例如，调节气体可以被引入碰撞腔、质量过滤器、离子引导装置、或这样的质量分析器部件中的两个或更多个。在另一实施方式中，调节气体源 212 和相关联的调节气体管线 224 直接与离子检测器 128 的合适区域连通。调节气体系统 108 可以包括一个与上述位置中的一个连通的调节气体源 212，或者可以包括两个或更多个分别与上述位置中的两个

或更多个连通的调节气体源 212(或至少两条或更多条调节气体管线 216, 220, 224)。应该注意的是,为了简化在图 1 中示出了一个调节气体源 212; 调节气体管线 216, 220, 224 中的每一条可以与不同的调节气体源相关联。还应注意的是,气体流量控制器(没有示出)可以被布置成与调节气体管线 216, 220, 224 中的一条或多条连通,并且具有与跟反应剂气体源 144 相关联的气体流量控制器 156 相同或相似的构造。MS 系统 100 中所设置的任何流量控制器可以被手动操作和 / 或由系统控制器 168 控制,诸如根据气体流量控制软件 184 所提供的指令由电子处理器 176 控制。

[0074] 在所有上述的实施方式中,调节气体系统 108 提供从调节气体源 204 和 / 或 212 出发、通过调节气体管线 208, 216, 220 和 / 或 224、并进入质谱仪 104 中的调节气体流动通路。调节气体流动通路要么直接进入质谱仪 104 的一个或多个位置中,要么从质谱仪 104 的上游的位置进入质谱仪 104。在这些实施方式中的任何一个中,调节气体可以从调节气体首先直接进入其中的 MS 部件流到或扩散到其他 MS 部件中的一个或多个中。例如,直接供应到碰撞腔中的调节气体可以流到或扩散到前面的和 / 或后面的质量过滤器。作为另一实例,直接供应到质量分析器 124 的部件中的调节气体可以流到或扩散到电离室 136 和 / 或离子检测器 128 中。在一些实施方式(在下面进一步描述)中,当 MS 系统 100 以分析模式被主动操作时,即当样品和离子流动通路被沿大致从电离室 136 朝向质量分析器 124 的方向建立时,调节气体流动通路可以被建立。即使在这些实施方式中,被直接注入到质量分析器 124 中的足够量的调节气体可以沿相反方向扩散到电离室 136 中,并且有效地调节 / 清洁电离室 136 的表面。

[0075] 图 1 还示出了 MS 系统 100 包括气相色谱(GC 或 GC 系统)230 或换句话说 MS 系统 100 是气相色谱 / 质谱仪(GC/MS)系统的一部分的实施方式。在这样的实施方式中,MS 系统 100 或者可以被描述为经由样品接口 112(在此情况下也可被称为 GC/MS 接口)与 GC 230 对接。GC 230 一般可以包括 GC 壳体 234、通过安装在 GC 壳体处的样品引入装置 238、载气源 242、布置在 GC 壳体 234 中的柱(或 GC 柱)246 以及加热装置 250。

[0076] 柱 246 包括经由密封的流体连接器与样品引入装置 238 连通的柱入口 252 以及与电离室 136 连通的柱出口 254。柱 246 的一部分可以延伸穿过样品接口 112 并且进入电离室 136,使得柱出口 254 位于电离室 136 中。或者或等同地,柱 246 可以经由密封的流体连接器与转运管线联接,在此情况下,转运管线延伸穿过样品接口 112 并进入电离室 136。柱 246 包括固定相,其一般包括保持在作为柱 246 的内壁的衬里的膜或固体支撑物上。可以为固定相选择各种各样的组成,并且可以为固定相选择一定范围的孔隙率或密度,如本领域技术人员可理解的。为了保留空间同时维持期望的长度,柱 246 可包括螺旋段 256。

[0077] 样品引入装置 238 通常包括用于将样品注入到柱入口 252 中的装置,并可以包括用于蒸发样品的装置。样品可以是包含将要在柱 246 中分析分离的样品材料和一种或多种溶剂的基质。样品引入装置 238 可以与单独的样品源(没有示出)流体连通,或者可以充当样品源。例如,样品引入装置 238 可被构造来接纳一个或多个样品容器 260,并且可以包括用于选择用于注入到柱 246 中的期望样品的装置(例如圆盘传送带)。

[0078] 载气源 242 可以经由载气管线 264 与柱入口 252 连通。载气管线 264 可以在柱入口 252 上游的某一点处与样品引入装置 238 的一部分联接。载气可以是如本领域技术人员理解的适于用作有利于运输样品通过柱 246 的惰性移动相的任何气体。载气的实例包括但

不限于, 氦气、氮气、氩气或在一些实施方式中的氢气。载气的流量可以由任何装置控制, 诸如气体流量控制器 268。流量控制器 268 可以具有跟与反应剂气体源 144 相关联的流量控制器 156 相同或相似的构造。在所示的实施例中, 载气经由从载气源 242 出发、通过载气管线 264 到流量控制器 268 并进入柱入口 252(可能经由如上所述的样品引入装置 238) 的载气通路供应到柱 246。

[0079] 加热装置 250 可以具有适于将柱 246 保持在根据期望(即预定)的温度曲线(或温度程序)设定或改变柱 246 的温度的期望温度下的任何构造。在一个实施例中, GC 壳体 234 是(或包含有)炉子, 并且加热装置 250 被构造来加热柱子延伸穿过其的炉子内部。在另一实施例中, 加热装置 250 被构造来直接加热柱 246。例如, 加热装置 250 可以包括被安装成与柱 246 热接触的电阻加热元件。

[0080] 当包括 GC 时, MS 系统 100 还可以包括用于分析由柱 246 分离的样品的组分的附加装置, 即除了质谱仪 104 之外的其他分析仪器。因此, 在所示的实施方式中, MS 系统 100 包括任何合适类型的任选气体检测器 272, 其通常布置在 GC 壳体 234 的外部。气体检测器 272 可以是能够产生谱图或色谱图的那类检测器, 诸如火焰离子化检测器(FID)或热导率检测器(TCD)。气体检测器 272 可以经由气体出口管线 278 与柱 246 的介于螺旋段和柱出口 254 之间的段 276 连通。为此, 可以布置分流器(没有示出)与柱 246 在此段 276 处与柱 246 连线。通过这样的构造, 柱 246 中的来自螺旋段 256 的样品/气体流被分成被导入电离室 136 中的第一输出流和经由气体出口管线 278 被导入气体检测器 272 中的第二输出流。

[0081] 在具有与 MS 系统 100 联接的 GC 230 的情况下, 提出了附加的实施方式, 用于构造调节气体系统 108 来将调节气体指引到 MS 系统 100 中。通常, 这些附加的实施方式需要通过建立至少部分经过 GC 壳体 234 的一个或多个调节气体通路, 在电离室 136 上游的一个或多个位置处引入调节气体。在一些实施方式中, (一个或多个) 调节气体流动通路可以经过柱 246 的至少一部分。图 1 中的虚线框和虚线描绘了各种可选方式。因此, 在一个实施方式中, 调节气体源 282 和相关联的调节气体管线 284 与气体流量控制器 256 连通, 所述气体流量控制器 256 还调控来自载气源 242 的载气的流量。在此实施方式中, 调节气体从流量控制器 268 流入公共气体入口管线 286 并流入柱入口 252。流量控制器 268 可被用于调控载气和调节气体进入柱 246 的各自流量(例如, 流率)。根据被实施的具体调节策略, 流入柱 246 中的载气相对于调节气体的比例一般在从 0 体积% 到小于 100 体积% 的范围内。就是说, 流量控制器 268 可以被操作来在调节气体被流入柱 246 中时完全关断载气流, 或被操作来混合载气和调节气体, 其中, 两种气体以期望的比例流动通过气体入口管线 286。在一实施例中, 调节气体的比例在从 0.02% 到 50% 的范围内。在另一实施例中, 调节气体的比例在从 0.05% 到 40% 的范围内。在另一实施例中, 调节气体的比例在从 0.25% 到 10% 的范围内。这些示例性范围也可以被用于把调节气体引入 MS 系统 100 中的其他位置的其他实施方式, 并且更一般地适用于调控调节气体进入质谱仪 104 的流量。而且, 这些示例性方法可以被用于需要在线模式或离线模式的各种实施方式。

[0082] 在另一实施方式中, 调节气体源(没有示出)和相关联的气体管线(没有示出)与柱 246 的柱入口 252 和柱出口 254 之间的段(没有示出)连通, 诸如柱入口 252 和螺旋段 256 之间, 在螺旋段 256 处, 或在螺旋段 256 和柱出口 254 之间。作为实例, 在图 1 中, 调

节气体源 290 和相关联的调节气体管线 292 与柱 246 的处于螺旋段 256 和柱出口 254 之间（或处于螺旋段 256 和样品接口 112 之间）的段 296 连通。可以使用适用于在期望的柱段合并各气体流的任何结构或装置，诸如 T 形接头、联管件等。如在其他实施方式中，合适的流量控制器 304 可以被设置与调节气体管线 292 连线，以调控调节气体的流量。如在把调节气体添加到载气中的其他实施方式中，调节气体的比例可以根据上述范围的实例来调控。

[0083] 调节气体系统 108 可以包括与 GC 230 的前述位置之一连通的一个调节气体源，或者可以包括分别与 GC 230 的前述位置中的两个或多个或者与 GC 230 和 MS 系统 100 的前述位置中的两个或多个连通的两个或更多个调节气体源（或至少两个或更多个调节气体管线）。如上述其他流量控制器的情形，与 GC 230 相关联的流量控制器（例如 268, 304）中的任何一个可以被手动操作和 / 或由系统控制器 168 控制，诸如根据由气体流量控制元件 184 提供的指令由电子处理器 176 控制。

[0084] 在一些实施方式中，给定的调节气体源 204, 212, 282, 290 可以包括调节气体和辅助气体的共混物。例如，调节气体源 204, 212, 282, 290 可以包含共混物的单个罐形式设置，使得 MS 系统 100 无需要设置用于将调节气体和辅助气体混合在一起的装置。调节气体源 204, 212, 282, 290 中容纳的调节气体相对于辅助气体的比例可以在从 0 体积% 到小于 100 体积% 的范围内。在另一实施例中，调节气体相对于辅助气体的比例在从 0.25% 到 10% 的范围内。辅助气体的组成可以与所使用的载气的组成相同或不同。辅助气体一般可以是任何与调节气体不同的惰性气体（即，不与样品反应或以其他方式不利地影响质谱仪 104 的性能的气体）。辅助气体的实例包括但不限于，氦气、氮气和氩气。辅助气体的组成可以与也用于 MS 系统 100 中的载气的组成相同，或者可以不同。在下面的实施例部分中描述了辅助气体的使用的一些实例。

[0085] 在另一实施方式中，辅助气体源 308 和相关联的辅助气体管线 310 被设置来允许调节气体与辅助气体共混。因此，流量控制器 304 可以被配置来调控辅助气体和调节气体的各自流量，使得混合流中的辅助气体相对于调节气体的比例在从 0 体积% 到小于 100 体积% 的范围内。在另一实施例中，辅助气体相对于调节气体的比例在从 0.05% 到 80% 的范围内。在另一实施例中，辅助气体相对于调节气体的比例在从 0.25% 到 20% 的范围内。在所示的实施例中，调节气体管线 310 与流量控制器 304 连通，调节气体源 290 也与所述流量控制器 304 连通。在此实施例中，调节气体，或者调节气体和辅助气体的共混物或混合物，经由公共气体入口管线 314 流到柱段 296。将会理解的是，在此所述的和 / 或图 1 中所示的其他调节气体源中的任何一个可以以其他方式与辅助气体源相关联，用于建立调节气体和辅助气体到 MS 系统 100 的给定位置的混合流。

[0086] 除了与质谱仪 104 和调节气体系统 108 的部件接口之外，系统控制器 168 可以被配置来控制和 / 或监控 GC 230 的各个方面，诸如到柱 246 中的样品引入、柱泄漏事故、压强设置、温度设置或改变由加热装置 250 实现的温度曲线、气体检测器 272（如果设置的话）的操作、来自气体检测器 272 的信号的获取和分析、从气体检测器 272 得到的谱图或色谱图的生成和显示等等。为了这些目的，系统控制器 168 被示意性地示为经由通信链路 318 与 GC 230 信号通信，所述通信链路 318 可以是有线的或无线的，并且可以表示到 GC 230 的各个部件的一个或多个专用通信链路。可以看到，图 1 中示意性地描绘的系统控制器 168 可以代表用于协调或同步质谱仪 104 和 GC 230 以及调节气体系统 108 的各种操作的一个或

多个装置或设备。

[0087] MS 系统 100 包括用于以分析模式操作 MS 系统 100 的装置（或设备）。在分析模式中，MS 系统 100 处理一个或多个样品，以产生一个或多个质谱图或色谱图，从所述一个或多个质谱图或色谱图可以获得关于样品的分析物的信息。在一些实施方式中，用于以分析模式操作的装置可以被配置来建立通过样品接口 112 并进入电离室 136 的样品流动通路。作为实例，样品被引入到操作用于由样品产生分析物离子的电离室 136 和电离装置 140 中。分析物离子被输送到质量分析器 124 中，所述质量分析器 124 根据质量归类离子，并且根据设计，可以进行一次或多次离子裂解，如本领域技术人员所理解的。所得的按质量区分的离子然后被输送到离子检测器 128，所述离子检测器 128 通常被构造来将离子流转换为电信号。该电信号被发送到数据分析器（由系统控制器 168 示意性表示），用于处理和生成质谱图或色谱图。因此，用于以分析模式操作的装置可以包括如下部件中的一个或多个：样品接口 112；电离室 136；MS 系统 100 的用于处理样品和产生质谱图或色谱图的其他部件；一个或多个根据需要的气体流量控制器，其可以由手动（用户）输入操作，或可以通过电子或计算机化控制而半自动化或完全自动化；和 / 或如图 1 中的系统控制器 168 示意性表示的电子硬件、固件和 / 或软件模块。手动输入可能需要物理操控阀门或其他装置。或者或此外，手动输入可能需要按压按钮，操作开关，或在与系统控制器 168 通信或相关联的控制面板上输入信息，响应于此，电子处理器 176 或系统控制器 168 的其他部件发送控制信号至所述装置的合适部件，用于以分析模式进行操作。

[0088] 在 MS 系统 100 与 GC 230 对接的实施方式中，分析模式可以包括操作样品引入装置 238，以将样品和载气注入柱 246 中，由此建立样品和载气通过柱 246 的流动。在此情况下，样品（或样品 / 载气）流动通路部分由柱 246 限定。样品的不同组分由柱 246 的固定相根据已知的色谱保留原理分离，并且经分离的分析物级分和载气的所得混合物流动通过柱 246、样品接口 112 并进入电离室 136。然后，以上述方式在 MS 系统 100 中处理样品。因此，在这些实施方式中，用于以分析模式操作的装置可以包括如下部件中的一个或多个：样品引入装置 238；载气源 242；载气管线 264；和 / 或柱 246。

[0089] MS 系统 100 还包括用于以调节模式操作 MS 系统 100 的装置（或设备）。在调节模式中，MS 系统 100 被操作以经由上述的一个或多个调节气体流动通路使得调节气体流入质谱仪 104。在一些实施方式中，用于以调节模式操作的装置可以被构造来建立从调节气体源 204 和 / 或 212 出发，通过调节气体管线 208, 216, 220 和 / 或 224 并进入质谱仪 104 的调节气体流动通路。因此，用于以调节模式操作的装置可以包括如下部件中的一个或多个：调节气体系统 108，调节气体源 204 和 / 或 212；调节气体管线 208, 216, 220 和 / 或 224，以及根据需要用于将调节气体递送到质谱仪 104 的一个或多个期望位置的任何其他气体导管；一个或多个根据需要的气体流量控制器（例如 156），其可以如上所述地手动操作、半自动化或全自动化；和 / 或由图 1 中的系统控制器 168 示意性表示的电子硬件、固件和 / 或软件模块。在 MS 系统 100 与 GC 230 对接的实施方式中，用于以调节模式操作的装置可以包括替代性的或附加的调节气体源 282 和 / 或 290，相关联的调节气体管线 284 和 / 或 292 以及根据需要的任何其他气体导管；和 / 或其他流量控制器（例如 268, 304）。用于以调节模式操作的装置还可以包括如上所述的一个或多个辅助气体源 308 和相关的辅助气体管线 310。

[0090] 在一些实施方式中，通过向调节气体添加热能和 / 或控制其温度可以优化调节气

体的效果。因此,根据通过 MS 系统 100 的调节气体流动通路,用于以调节模式操作的装置也可以被构造来控制如下温度中的一个或多个:柱 246 和 / 或 GC 壳体 234(例如炉子)的内部的温度;样品接口 112 的温度;电离室 136 的温度;质量分析器 124 的温度;和 / 或离子检测器 128 的温度。温度控制因此可以通过操作加热装置 250 和 / 或加热系统 164 来实现,所述加热装置 250 和 / 或加热系统 164 可以由系统控制器 168 来控制,并且可以遵循程序化的温度曲线。在一个实施例中,用于以调节模式操作的装置被构造来将电离室 136 保持在最高达电离室 136 的金属表面的失效极限的温度。在另一实施例中,用于以调节模式操作的装置被构造来将电离室 136 保持在从 -20°C 到 800°C 范围内的温度下。

[0091] 在一些实施方式中,可以通过赋予调节气体能量以将调节气体分子激发(或赋能)到高能态(例如里德伯态或亚稳态)或电离调节气体分子。电离装置 140 可以例如被操作用于此目的,以产生与调节气体分子相互作用的电子。

[0092] 用于以调节模式操作 MS 系统 100 的装置可以被配置来调控到柱入口 252 或到质谱仪 104 中的载气和调节气体的各自流量(例如,流率)。流入到柱入口 252 中的载气相对于调节气体的比例可以在从 0% 到小于 100% 的范围内。或者或此外,用于以调节模式操作 MS 系统 100 的装置可以被配置来调控辅助气体和调节气体的各自流量。流动通过特定气体管线的辅助气体相对于调节气体的比例可以在从 0% 到小于 100% 的范围内。用于以调节模式操作 MS 系统 100 的装置可以被配置来基于比较由离子检测器 128 从样品的分析物产生的色谱图与由气体检测器 272 从样品分析产生的色谱图,来判断 MS 系统 100 是否应该以调节模式操作,或者用于调控调节气体和载气到质谱仪 104 中的各自流量。

[0093] 用于以调节模式操作 MS 系统 100 的装置可以被构造来离线操作、在线操作或两者。在离线实施方式中,用于以调节模式操作的装置可以包括用于在分析模式和调节模式之间切换 MS 系统 100 的装置(或设备)。用于切换的装置可以包括如上所述的一个或多个气体流量控制器和 / 或系统控制器 168。

[0094] 用于以离线模式操作的装置可以被配置来评价 MS 系统 100 的一个或多个参数,并且基于参数的值,判断 MS 系统 100 是否应以调节模式操作(或者等同地,是否应该从分析模式切换到调节模式)。可以被评价的参数的实例包括但不限于,在评价该参数之前(或者从上一次评价该参数以来或从上一次实施调节模式以来)MS 系统 100 或其部件(例如,质谱仪 104、离子源 120、柱 246)已经以分析模式操作的次数;在评价该参数之前(或者从上一次评价该参数以来或从上一次实施调节模式以来)已经过去的时间;在预定操作条件下由 MS 系统产生的色谱图(或质谱图)的质量;在以分析模式或调节模式操作时进行的具有一个或多个选定的质荷比的离子的丰度的测量;和 / 或从柱的固定相支撑物分离出的固定相材料的存在(即,柱渗出的证据)。色谱图的质量可以包括 MS 系统 100 的信号响应或其他性能标准的劣化的量度(例如,信噪比)指示。可以将诸如色谱图的质量和污染物离子的丰度之类的参数与存储在系统控制器 168 的数据库 180 中的参比参数进行比较,以帮助判断是否应该运行调节模式。可以在以调节模式操作时进行选定离子的丰度的测量,以允许调节模式的某些操作参数,诸如被添加的调节气体的水平。用于判断是否应以调节模式操作这一目的的 MS 系统 100 的一个或多个参数的评价可以由系统控制器 168 的性能评价软件 188 来执行或管理。

[0095] 或者或此外,上述参数中的一个或多个可以由 MS 系统 100 的用户手动评价。例

如,用户可以跟踪 MS 系统 100 的已知在进行了调节处理之后改善或恢复 MS 系统 100 的性能的一个或多个部件的使用的年龄和 / 或次数。用户可以对由样品分析或背景分析所获得的色谱图或质谱图进行目视检测,并且判断 MS 系统 100 是否需要被调节。或者或此外,MS 系统 100 可以被构造来允许用户在期望时或根据预定的维护计划将 MS 系统 100 切换到调节模式。

[0096] 如果判定 MS 系统 100 应该以调节模式操作,用于以离线调节模式操作的装置可以被构造来基于(或响应于)该判定进行动作。例如,动作可以包括将 MS 系统 100 的操作切换到调节模式,制定用于将 MS 系统 100 的操作切换到调节模式的时间,修改将 MS 系统 100 的操作切换到调节模式的预定时间,和 / 或产生 MS 系统 100 应该以调节模式操作的用户可读指示。用户可读指示可以包括例如可听或可视的警告,显示在 MS 系统 100 的用户控制面板或与 MS 系统 100 通信的显示屏幕上的可视的指示或信息,发送给用户的电子邮件信息等等。

[0097] 在在线实施方式中,用于以调节模式操作的装置可以包括用于在 MS 系统 100 正在进行样品分析时调控到质谱仪 104 中的载气和调节气体的各自流量的装置(或设备)。用于调控的装置可以包括如上所述的一个或多个气体流量控制器和 / 或系统控制器 168。用于调控的装置可以被配置来调控所述各自流量,使得流入到质谱仪中的调节气体的比例可以在从大于 0 体积% 到小于 100 体积% 的范围内。在另一实施例中,调节气体的比例在从 0.02% 到 50% 的范围内。在另一实施例中,调节气体的比例在从 0.05% 到 40% 的范围内。在另一实施例中,调节气体的比例在从 0.25% 到 10% 的范围内。如前所述,这些方法也可以适用于离线模式。用于调控的装置可以被配置来将调节气体的流量维持在恒定的流率下,同时柱 246 的温度直接或间接由加热装置 250 改变。例如,系统控制器 268 可以监控该温度,并使得一个或多个流量控制器根据需要调节气体流率。

[0098] 就像上述的用于以离线调节模式操作的装置,在线模式下用于调控到质谱仪 104 中的载气和调节气体的各自流量的装置可以基于 MS 系统 100 的一个或多个参数的评价。除了上述参数之外,可被评价的参数的其他实例包括但不限于,在 MS 系统 100 被操作进行样品分析时进行的具有一个或多个选定的质荷比的离子的丰度的测量;流动通过或将被流动通过柱 246 的样品基质的组成;柱 246 中所支撑的固定相的组成;柱 246 的内径;和 / 或样品基质的一种或多种组分与调节气体的反应性。如上所述,可以通过性能评价软件 188 和 / 或使用存储在系统控制器 168 的数据库 180 中的数据帮助参数的评价。

[0099] 与向 MS 系统 100 添加调节气体相关的挑战之一是如何相对于载气添加调节气体。这在实施较低的气体流量(例如 0.005mL/min)时尤其如此。在一些实施方式中,所添加的调节气体的相对量可以基于被引入到离子源 120 中的污染物的速率来选择。一般来说,对于较高的污染物量,添加较大量的调节气体。对于各种实验,特别是常规实验,理想的是能够一致地设定调节气体水平。在一些实施方式中,调节气体的水平基于载气的丰度相对于调节气体的丰度的比例来设定。在一些实施方式中,调节气体和载气的量(例如,流率、压强)由 MS 系统 100,诸如由图 1 中所示的系统控制器 168 来电子控制。在这样的实施方式中,调节气体的水平可以作为 MS 系统 100 的自动调整功能的一部分被自动地设定。图 2 示出了调节气体(在此实例中,氢,  $m/z = 2$ ) 和载气(在此实例中,氦,  $m/z = 4$ ) 流过 MS 系统 100 的质谱测量结果。具体地,图 2 的测量结果由下面的实施例 7 中所述的实验获得。相应

地,用于调控到质谱仪 104 中的载气和调节气体的各自流量的装置可以被配置来基于通过操作离子源 120、质量分析器 124 和离子检测器 128 所测量的调节气体离子的丰度对载气离子的丰度的期望比例进行调控。而且,用于调控各自流量的装置可以被配置来比较调节气体离子的丰度对载气离子的丰度的测量比例与期望比例,以判断测量比例与期望比例之间的比例差是否落在期望的范围之外,并调整到质谱仪 104 中的调节气体相对于载气的流量,以将比例差维持在期望的范围内。例如,期望比例可以与不同的实验和 / 或给定实验的不同阶段相关,并且被设置在存储在数据库 180 中的查询表中,并可由系统控制器 168 的硬件、固件和 / 或软件部件访问。

[0100] 在一些实施方式中,诸如在下面的实施例 8 中,诸如氢的调节气体被用作用于运送样品通过柱 246 的载气,并且诸如氦的辅助气体或者在质谱仪 104 的上游或者在质谱仪 104 处被添加到氢或其他载气中。调节气体系统 108 或其他装置或设备可以被用来调控到质谱仪 104 中的辅助气体的流量相对于到电离室 136 中的调节气体的流量。在这些实施方式中可以执行上述评价任务中的多种。质谱仪 104 可以被操作来测量载气离子的丰度相对于辅助气体离子的丰度的比例,并且可以基于所测量的比例调控辅助气体的流量相对于调节气体的流量。

#### [0101] 实施例 1- 离线调节

[0102] 在此实施例中,对与图 1 中所示一致的、并且与 GC 230 连接的、受到重污染的 MS 系统 100 进行离线调节处理。氢被选择作为调节气体。氢气流通过通常用于 CI 反应剂气体的样品接口 112 的端口引入,并由此被导入质谱仪 104 的电离室 136 和四极中。所添加的氢的流率为 0.1mL/min。离子源的温度为 350°C,并且四极的温度为 200°C。氢流动进行 16 小时,同时细丝在 150 μA 下连续工作。在调节之前,MS 系统 100 在质谱仪 104 激活但是没有样品的情况下运行,以分析被怀疑污染 MS 系统 100 的背景物种。图 3A 是所得的质谱图。显示出较大丰度的离子质量是通常与非分析物或背景分子相关的那些。图 3B 是在调节之后产生的背景质谱图。在与图 3A 的谱图相同的比例下,背景物种(例如,m/z = 45.1, 78.1, 134.9 等等)看起来已经被消除。图 3C 是与图 3B 相同的质谱图,但是具有放大的比例。图 3C 示明了背景物种的丰度的显著减小。

#### [0103] 实施例 2- 离线调节

[0104] 图 4A 是通过运行没有进行调节处理的与图 1 所示的一致的 MS 系统 100 所生成的作为时间的函数的重构总离子色谱图 (RTIC 或 TIC)。图 4A 示出了不进行在此所公开的调节处理,MS 系统 100 的持续使用导致在若干小时的时间段内的缓慢改进。如同在图 4A 中所示的,系统达到渐近线状态,在该状态下,额外的使用时间导致背景的很少改进。图 4B 是相同 MS 系统 100(但是 240 分钟之后,利用氢气作为调节剂对该 MS 系统进行 2 小时的离线调节处理)的另一 RTIC。然后,在检查背景,并发现较之预计的 RTIC 值降低 50 倍,如图 4B 所示。在 270 分钟时的后续调节处理提供了微小的改进,同样如图 4B 所示。

#### [0105] 实施例 3- 离线调节

[0106] 图 5A-5E 是分别对于各个离子质量 55-u(来自 MS 系统 100 中的烃物质), 105-u(来自芳香族组分), 91-u(来自芳香族组分), 215-u(来自更重的、与样品基质相关的组分) 和 207-u(来自与系统相连的 GC 毛细管柱) 的作为时间的函数的离子色谱图。这些色谱图是通过运行与图 1 中所示的一致的 MS 系统 100 并在约 250 和 270 分钟之后对 MS 系

统 100 进行调节处理所生成的。图 5A-5E 示明了不是所有离子具有相同的来源或在调节处理下具有相同的行为,使得在给定的 MS 系统 100 中调节处理的监测和修改可能是可取的。对于 207-u 得到了最小的收益,因为该粒子不断从柱补充,这意味着应该更经常地进行调节处理,以去除该组分。

[0107] 实施例 4- 离线调节

[0108] 图 6A 是在受污染的 MS 系统 100 中的八氟萘的选择性离子监测 (SIM) 获取的重构离子色谱图。分析物作为 4.216 分钟附近的凸包并且如信噪比 (S/N) 所指示的,几乎无法识别。图 6B 是在与图 6A 中的相同 MS 系统 100 (但是在该 MS 系统进行了利用氢气作为调节剂的离线调节处理之后) 中的八氟萘的 SIM 获取的重构离子色谱图。背景噪声被显著去除,得到清晰的峰而没有拖尾,并且示出了提高 50 倍的 S/N。图 6A 和 6B 表明应用调节处理可以通过降低感兴趣的离子周围的背景或提高或恢复性能,提高分析物的检测。

[0109] 实施例 5- 在线调节

[0110] 此实施例描述了在异辛烷中的三种正烷烃的样品的分析,以测试将氢添加到进入质谱仪的氦中的效果。

[0111] 图 7 是具体被构造来在线调节并用于本实施例中的 MS 系统 700 的实施例的示意图。MS 系统 700 包括多个与图 1 中所示的 MS 系统 100 的相同的部件,但是为简化起见,这些部件中的一些没有被示于图 7 中。在图 1 和图 7 之间,相似的部件由相同的标号表示。图 7 中所示的 MS 系统 700 包括质谱仪 104 和与质谱仪 104 相连的 GC 230。质谱仪 104 包括离子源 120。GC 230 包括装有分流 / 无分流入口 304 的样品引入装置 238 和柱 246。MS 系统 700 还包括用于调节气体的第一流量控制器 308 和相关联的调节气体管线 310、用于辅助气体的第二流量控制器 314 和相关联的辅助气体管线 316,以及第三流量控制器 320 和相关联的气体出口管线 322。在本实施例中使用的流量控制器 308,314,320 是可编程的 EPC。调节气体管线 310 通过任何适当的管道结构诸如联管件 (没有示出) 在 GC 壳体 234 外部的一点处与辅助气体管线 316 连接。气体出口管线 322 通过任何适当的管道结构诸如联管件 (没有示出) 在 GC 壳体 234 外部的一点处与辅助气体管线 316 连接。柱 246 的出口与净化联管件 326 连接。气体转运管线 330 与净化联管件 326 和离子源 120 互连。气体转运管线 330 可以被认为是柱 246 的延伸部,或者认为是单独的气体管线。

[0112] 在本实施例中,载气是氦,调节气体是氢,辅助气体是氦。氦载气以约 12.5psi 的压强被供应到柱 246 的入口。净化联管件 326 便于将氢和辅助氦的气流添加到从柱 246 流出的样品 / 氦气流。第一流量控制器 308 通过限流器 334 以 10.12psi 供应氢气,在经过限流器 334 之后,流率为 0.067mL/min。第二流量控制器 314 以 8.9mL/min 的流率供应 3.76psi 下的氦,以调控净化联管件 326 中的压强。将第三流量控制器 320 通过限流器 (没有示出) 反接到来自第一流量控制器 308 和第二流量控制器 314 的混合氦 / 氢气流中,从而以 8.362mL/min 的恒定流量排放一部分氦 / 氢混合物 (箭头 338)。在第三流量控制器 320 处的氦 / 氢混合物的压强为 2.0psi。在色谱运行期间,来自柱 246 的氦气流以 1.2mL/min 的流率流入净化联管件 326,并且到柱 246 中的氦载气的入口压强和第一流量控制器 308 和第二流量控制器 314 中的压强全部被程序化控制,以在整个温度程序中将恒定流量维持在上面指出的水平。在所有流量控制器 308,314,320 接通的情况下,氦 / 氢混合物以 0.6mL/min (He) 和 0.005mL/min (H<sub>2</sub>) 的流率流入净化联管件 326 中。所得的氦 / 氢混合物

以 1.805mL/min 进入离子源 120。如果第一流量控制器 308 被关断（即，没有 0.005-mL/min 的氢作为进入离子源 120 的气流的一部分），于是仅 1.8mL/min 的氦将进入离子源 120。因此，通过图 7 所示的构造，容易在实施或不实施本实施例中所使用的调节处理（即，接通或关断氢气流）的情况下运行样品。

[0113] 为了测试将氢添加到进入质谱仪 104 的氦中的效果，在添加氢和不添加氢的两种情况下进行了在异辛烷中的三种正烷烃（具体为正十四烷 ( $n\text{-C}_{14}$ )，正十五烷 ( $n\text{-C}_{15}$ )，和正十六烷 ( $n\text{-C}_{16}$ )，每一种以 10ng/  $\mu\text{L}$  的浓度）的样品的多次分析。该样品被选择，因为其为表现出就是有的话也是非常少的活性问题的高浓度的相对非极性的化合物。

[0114] 下面的表 1 列出了用于给实施例的仪器参数。

[0115] 表 1- 仪器参数

[0116]

<u>升温</u>	<u>°C/min</u>	<u>°C</u>	<u>保持时间 min</u>
初始		90	0.5
升温 1	20	325	2.75
运行时间	15 min		
运行后	325 °C/min, 持续 3.5 min		
入口	分流/无分流		
温度	280 °C		
模式	脉冲无分流, 恒定流量		
流量	1.2 mL/min		
脉冲压强	25 psi		
脉冲时间	0.5 min		
净化时间	0.5 min		
净化流量	50 mL/min		
柱	DB-5MSUI 型号# (122-5512UI) 15m x 0.25 mm id x 0.25 μm 膜		
出口压强	程序化控制以得到恒定的 MSD 限流器流量(3.75 psig 初始)		
注入体积	1 μL		
MSD	Agilent 5975C		
溶剂延迟	2 min		
获取模式	SIM		
SIM 离子	71, 85, 207		

[0117]

展宽	10 msec
TID	ON
四极温度	180 °C
源温度	230 °C
转运管线	300 °C
调整	Atune, 增益 1
反冲装置	具有过压排气的柱后净化联管件
MSD 限流器	1.0 m x 0.15 mm id 惰性熔融石英管件
限流器流量	1.8 mL/min 恒定流量
反冲	3.5 min, 325 °C, 23.3 psig
H <sub>2</sub> 添加	添加到组成
H <sub>2</sub> 限流器	3.0 m x 0.05 mm id 熔融石英管件
H <sub>2</sub> 压强	程序化控制以得到到 MSD 中的 5 μL/min H <sub>2</sub> 的恒定流量

[0118] 图 8 是当添加氢时该实施例的典型的 TIC。

[0119] 在不添加氢的情况下,进行样品的一系列的 22 次重复运行,作为对照。因为柱 246 被程序升温到 325°C, 并且是较新的柱, 所以预计来自柱渗出的源污染使得系列注入的响应下降。这样的性能劣化事实上被观察到, 如下面的表 2 中所提供的响应数据所示。

[0120] 表 2- 在没有添加氢的情况下样品的 22 次连续运行的原始积分面积

[0121]

运行 #	n-C <sub>14</sub> 面积	n-C <sub>15</sub> 面积	n-C <sub>16</sub> 面积
1	6527940	6684730	67316710
2	6163040	6365260	6411940
3	6068450	6265900	6323490
4	5985550	6192020	6253440
5	5920670	6126290	6178460
6	5913440	6103720	6171680
7	5925520	6112470	6168160

[0122]

8	5858280	6047730	6099580
9	5871950	6049400	6121840
10	5812020	5989770	6056490
11	5820170	6004660	6047150
12	5748320	5937110	6000790
13	5761850	5940150	6009640
14	5718320	5896430	5957680
15	5726420	5906800	5961500
16	5725410	5909500	5978280
17	5704120	5894010	5944330
18	5658460	5836330	5909420
19	5588440	5766990	5836070
20	5548320	5731290	5806550
21	5577990	5766070	5833330
22	5536550	5723560	5785420

[0123] 图 9 是来自表 2 的数据相对于第一次注入归一化之后并对三种化合物作图的图线。图 9 示出了对于所有三种化合物，响应下降 15%。

[0124] 重复一系列的分析，但是此时如上所述以 0.005mL/min 添加氢。响应数据被提供于下面的表 3 中。图 10 是来自表 3 的数据相对于第一次注入归一化之后并对三种化合物作图的图线。表 3 和图 10 示明了对于所有三种化合物，响应现在保持恒定，因此证明添加的氢消除了相应的劣化。

[0125] 表 3- 在添加 5 μ L/min 氢的情况下样品的 21 次连续运行的原始积分面积

[0126]

运行 #	n-C <sub>14</sub> 面积	n-C <sub>15</sub> 面积	n-C <sub>16</sub> 面积
1	5650320	5795110	5814900
2	5590770	5714370	5751740
3	5529930	5650690	5680710

4	5511490	5634980	5669660
5	5530050	5658120	5687170
6	5498250	5611980	5650740
7	5471190	5596170	5633590
8	5445580	5570350	5609500
9	5448140	5573710	5609970
10	5505020	5629310	5677190
11	5578850	5715670	5760110
12	5556950	5680140	5714160
13	5604790	5740080	5786420
14	5602550	5742070	5766270
15	5622990	5766140	5806920
16	5631060	5770860	5804230
17	5634590	5760410	5819640
18	5683250	5807250	5871830
19	5598700	5740670	5794060
20	5661630	5797440	5843810
21	5681120	5813190	5860870

[0127]

[0128] 实施例 6 在线调节

[0129] 此实施例描述了半挥发性污染物的样品的分析。这些化合物中的一些是极性的，并且表现出活性问题。

[0130] 图 11 是具体被构造来在线调节并用于本实施例中的 MS 系统 1100 的另一实施例的示意图。MS 系统 1100 包括多个与图 1 中所示的 MS 系统 100 的相同的部件，但是为简化起见，这些部件中的一些没有被示于图 11 中。与图 1 和图 7 相比，相似的部件由相同的标号表示。图 11 中所示的 MS 系统 1100 包括用于调节气体的第一流量控制器 308 和相关联的调节气体管线 310，以及用于辅助气体的第二流量控制器 314 和相关联的辅助气体管线 316。在本实施例中使用的流量控制器 308, 314 是可编程的 EPC。调节气体管线 310 通过

任何适当的管道结构诸如联管件（没有示出）在 GC 壳体 234 外部的一点处与辅助气体管线 316 连接。在此实施例中，分析物处于  $200\text{pg}/\mu\text{L}$  的非常低的浓度。因为处于低水平的活性化合物中的一些可能存在色谱损失，所以 MS 系统 1100 使用去活化的柱后分流器 1104 和位于 GC 壳体 234 外部的 FID 272。因此，柱 246 的出口与净化分流器 1104 连接。第一气体出口管线 1108 与净化分流器 1104 和离子源 120 互连。第一气体出口管线 1108 可以被认为是柱 246 的延伸部，或者认为是单独的气体转运管线。第二气体出口管线 278 与净化分流器 1104 和 FID 272 互连。分流器 1104 将柱洗脱物在质谱仪 104 和 FID 272 之间等分。FID 响应是非常稳定的，不随时间变化。FID 272 因此为跟踪质谱仪 104 的响应变化提供优异的参考，甚至是对于在入口中具有不同程度的损失的化合物。

[0131] 在本实施例中，载气是氦，调节气体是氢，辅助气体是氦。氦载气以约 25psi 的压强被供应到柱 246 的入口，并且以  $0.95\text{mL}/\text{min}$  的恒定流率流过柱 246。第一流量控制器 308 通过限流器 334 供应氢气，在经过限流器 334 之后，流率为  $0.08\text{mL}/\text{min}$ 。第二流量控制器 314 以 2psig 的恒定压强和  $3.05\text{mL}/\text{min}$  的流率供应作为组成气体的氦至分流器 1104。结果，氦分别以  $2\text{mL}/\text{min}$  流到质谱仪 104 和 FID 272。因为从分流器 1104 到质谱仪 104 和 FID 272 的限流器（没有示出）处于炉子（经加热的 GC 壳体 234）中，并且分流器 1104 由第二流量控制器 314 保持在恒定的压强下，所以到质谱仪 104 和 FID 272 中的每一个氦的流量从初始炉温  $40^\circ\text{C}$  下的  $2\text{mL}/\text{min}$  下降到  $320^\circ\text{C}$  下的  $0.67\text{mL}/\text{min}$ 。但是，到达质谱仪 104 的氢的量保持恒定在  $0.04\text{mL}/\text{min}$ 。因此，通过图 11 中所示的构造，容易在实施或不实施本实施例中所使用的调节处理（即，接通或关断氢气流）的情况下运行样品。

[0132] 下面的表 4 列出了用于本实施例的仪器参数。

[0133] 表 4- 仪器参数

[0134]

升温	$^\circ\text{C}/\text{min}$	$^\circ\text{C}$	保持时间 min
初始		40	2.5
升温 1	25	320	2.8
运行时间	16.5 min		
运行后	n/a $^\circ\text{C}/\text{min}$ ，持续 0 min		
入口	多模式		

[0135]

温度	320 °C
模式	脉冲无分流, 恒定流量
流量	0.95 mL/min(接近锁定)
脉冲压强	25 psi
脉冲时间	1.4 min
净化时间	1.4 min
净化流量	50 mL/min
柱	DB-5MSUI 型号 # (121-5523UI) 20m x 0.18 mm id x 0.36 μm 膜
出口压强	恒定在 2 psig
注入体积	1 μL
MSD	Agilent 5975C
溶剂延迟	3.2 min
获取模式	SIM
SIM 离子	59 种离子, 分成 17 组
展宽	5 到 50 msec
TID	ON
四极温度	180 °C
源温度	350 °C
转运管线	320 °C
调整	Atune, 增益 1
反冲装置	具有过压排气的柱后 P3-通分流器
MSD 限流器	惰性熔融石英管件
FID 限流器	0.53 m x 0.18 mm id
限流器流量	2.0 mL/min, 在 40°C 下

[0136]

H <sub>2</sub> 添加	添加到组成
H <sub>2</sub> 流量	2% 的总流量, 到各个检测器

[0137] 图 12 是在添加氢的情况下由本实施例获得的 MS SIM TIC 和 FID 色谱图。样品的八种化合物被列出。所有化合物以 200pg 存在并进入柱 246 中, 因此以 100pg 分别到质谱仪 104 和 FID 272。

[0138] 在不添加氢的情况下, 进行样品的一系列的 20 次重复运行, 作为对照。将由质谱仪 104 测量的面积除以由 FID 272 测量的面积。然后, 将这些比值相对于第一次注入归一化并作图。为了使得响应的下降程度清楚可见, 仅仅对来自前 5 次注入和后 5 次注入的经归一化的比值进行作图。图 13 是该数据的图线。因为柱 246 被程序升温到 320°C, 并且是较新的柱, 所以预计来自柱渗出的源污染使得系列注入的比值下降。这样的性能劣化事实上被观察到, 如图 13 所示。对于最差的情形, 氟乐灵 (Trifluralin), MS 信号的下降为 60%。

[0139] 图 14 示出了相同实验的结果, 不同之处在于此时以 40 μL/min 分别向质谱仪 104 和 FID 272 中的每一个添加氢。如图 14 中所见, 所添加的氢消除了响应的降低。

#### [0140] 实施例 7 在线调节

[0141] 此实施例描述了包含水的溶剂的混合物的样品的分析。此实施例特别旨在确定当前公开的调节处理对于由于注入包含大量的水的样品所导致的 MS 响应降低的影响。例如, 当采用含水顶空注入时观察到此问题。

[0142] 图 15 是具体被构造来在线调节并用于本实施例中的 MS 系统 1500 的另一实施例的示意图。MS 系统 1500 包括多个与图 1 中所示的 MS 系统 100 的相同的部件, 但是为简化起见, 这些部件中的一些没有被示于图 15 中。与图 1, 图 7 和图 11 相比, 相似的部件由相同的标号表示在图 15 中。图 15 中所示的 MS 系统 1500 包括用于调节气体的第一流量控制器 308 和相关联的调节气体管线 310, 以及用于辅助气体的第二流量控制器 314 和相关联的辅助气体管线 316。在本实施例中使用的流量控制器 308, 314 是可编程的 EPC。MS 系统 1500 还包括处于 GC 壳体 234 中的净化分流器 1104 和处于 GC 壳体 234 外部的 FID 272。因此, 柱 246 的出口与净化分流器 1104 连接。第一气体出口管线 1108 与净化分流器 1104 和离子源 120 互连。第一气体出口管线 1108 可以被认为是柱 246 的延伸部, 或者认为是单独的气体转运管线。调节气体管线 310 与 GC/MS 接口 112 的以同轴方式包围第一气体出口管线 1108 的导管相连, 使得调节气体流动通过在第一气体出口管线 1108 和导管之间限定出的环形空间。调节气体管线 310 与导管的通常用于将 CI 反应剂气体引入离子源 120 中的端口相连。第二气体出口管线 278 与净化分流器 1104 和 FID 272 互连。分流器 1104 将柱洗脱物在质谱仪 104 和 FID 272 之间等分。

[0143] 在本实施例中, 载气是氦, 调节气体是氢, 辅助气体是氦。氦载气以约 14psi 的压强被供应到柱 246 的入口, 并且以 1.0mL/min 的恒定流率流过柱 246。第一流量控制器 308 通过限流器 334 供应氢气, 在经过限流器 334 之后, 流率为 0.07mL/min。第二流量控制器 314 以 3.8psig 的恒定压强和 5mL/min 的流率供应氦至分流器 1104。结果, 氦分别以 3mL/min (以 40°C 的初始炉温) 流到质谱仪 104 和 FID 272。因为从分流器 1104 到质谱仪 104 和 FID 272 的限流器 (没有示出) 处于炉子 (经加热的 GC 壳体 234) 中, 并且分流器 1104

由第二流量控制器 314 保持在恒定的压强下, 所以到质谱仪 104 和 FID 272 中的每一个氦的流量从初始炉温 40°C 下的 3mL/min 下降到 220°C 下的 1.36mL/min。但是, 到达质谱仪 104 的氢的量保持恒定在 0.07mL/min。因此, 通过图 15 中所示的构造, 容易在实施或不实施本实施例中所使用的调节处理 (即, 接通或关断氢气流) 的情况下运行样品。在本实施例中, 用于溶剂混合物的注入溶剂是水。注入为 1 μL 混合物的 20 : 1 的分流注入, 每次注入将 50nL(50 μg) 的水送入离子源 120 中。

[0144] 下面的表 5 列出了用于本实施例的仪器参数。

[0145] 表 5- 仪器参数

[0146]

[0147]

<u>升温</u>	<u>°C/min</u>	<u>°C</u>	<u>保持时间 min</u>
初始		40	1
升温 1	10	220	2
运行时间	21 min		
<hr/>			
入口	分流/无分流		
温度	280 °C		
模式	分流, 恒定流量		
流量	1.0 mL/min		
入口压强	14 psig		
分流流量	20 mL/min		
<hr/>			
柱	DB-5MSUI 型号 # (122-5536UI) 30m x 0.25 mm id x 0.5 μm 膜		
入口压强	恒定在 3.8 psig		
<hr/>			
注入体积	1 μL		
<hr/>			
MSD	Agilent 5975C		
溶剂延迟	0 min		
获取模式	SIM		
SIM 离子	17 种离子, 分 3 组		
展宽	25 msec		
TID	OFF		
四极温度	180 °C		
源温度	300 °C		
转运管线	260 °C		
调整	Atune, 增益 1		
<hr/>			
分流器装置	柱后 2-通分流器		
分流器压强	恒定在 3.8 psig		

限流器	惰性熔融石英管件
MSD 限流器	0.95 mm x 0.15 mm id
FID 限流器	0.35 m x 0.15 mm id
限流器流量	3.0 mL/min, 在 40°C 下
H <sub>2</sub> 添加	在源处添加
H <sub>2</sub> 流量	70 μL/min
H <sub>2</sub> 限流器	25 mm x 0.015 mm id

[0149] 图 16 是在添加氢的情况下由本实施例获得的 MS SIM TIC 和 FID 色谱图。样品的九种溶剂化合物被列出。所有化合物以 1ng 存在并进入柱 246 中, 因此以 500pg 分别到质谱仪和 FID 272。

[0150] 在添加氢的情况下, 进行样品的一系列的 9 次重复运行, 然后在不添加氢的情况下, 进行样品的 11 次重复运行, 作为对照。将由质谱仪 104 测量的面积除以由 FID 272 测量的面积。然后, 将这些比值相对于在添加氢的情况下进行的第一次注入归一化并作图。图 17 是该数据的图线。如图 17 所示, 在不存在氢的情况下, 对于除了硝基苯之外的所有化合物, MS 响应信号降低 40% 到 75%。通过比较, 氢的存在显著改善了 MS 性能。图 17 还示明了对于与水一起注入的样品的性能的改善。

#### [0151] 实施例 8 在线调节

[0152] 在本实施例中, 氢和氦的相对量被倒转, 并且氢被用作用于运送样品通过柱的载气。已经观察到当在氢作为载气的情况下建立 GC/MS 系统时, 离子源一开动, 就观察到多种离子的非常高的背景。图 18 示出了在典型的 GC/MS 系统中仅仅使用氢气作为载气时所观察到的背景离子质量的典型谱图。高背景伴随差的 S/N 比和差的峰形状, 如对于分析物在 TIC 中所见的 (图 20)。该背景用了很长的时间才下降。通常在操作数周之后, 背景才降低到使得峰形状和 S/N 性能可接受的水平。

[0153] 在本实施例中, 发现在离子源的上游的某点处向氢气中添加氦有助于在使用期间清洁离子源。氦的流量被保持 30 次色谱运行, 并被发现一天后而不是数周后大大地改善了背景。这被认为是在离子源中氦的存在可以提高氢作为调节气体的效力。并非希望受缚于任何一种具体的理论, 在存在氢的情况下氦的分压可以提供更高的源内总压强, 这提高了与“清洁”或表面调节相关的表面相关现象的机会。这是因为诸如亚稳的氦的物种也被生成, 这可以有助于调节活性, 以及可能在纯氢中不存在的其他电荷交换或解离物质的可能性。

[0154] 图 19 是具体被构造来在线调节并用于本实施例中的 MS 系统 1900 的另一实施例的示意图。MS 系统 1900 包括多个与图 1 中所示的 MS 系统 100 的相同的部件, 但是为简化起见, 这些部件中的一些没有被示于图 19 中。与图 1, 图 7, 图 11 和图 15 相比, 相似的部件由相同的标号表示在图 19 中。图 19 中所示的 MS 系统 1900 包括在本实施例中还充当与柱 246 的入口连通的载气源 (没有示出) 的调节气体源。就是说, 氢起到用于样品的载气和用于 MS 系统 1900 的调节气体的双重作用。MS 系统 1900 还包括用于辅助气体 (在本实施例

中, 氦) 的流量控制器 314 和相关联的辅助气体管线 316。在本实施例中使用的流量控制器 314 是可编程的 EPC。MS 系统 1900 还包括处于 GC 壳体 234 中的净化联管件 326, 柱 246 的出口和辅助气体管线 316 与所述净化联管件 326 连接。气体转运管线 330 与净化联管件 326 和离子源 120 互连。气体转运管线 330 可以被认为是柱 246 的延伸部, 或者认为是单独的气体管线。氢载气以约 14psi 的压强被供应到柱 246 的入口, 并且以 1.11mL/min 的恒定流率流过柱 246。净化联管件 326 有助于将氦气流添加到从柱 246 流出的样品 / 氢气流。流量控制器 314 以 0.13mL/min 的流率供应氦。在色谱运行期间, 氢 / 氦混合物以 1.24mL/min 流入离子源 120。

[0155] 下面的表 6 列出了用于本实施例的仪器参数。

[0156] 表 6- 仪器参数

[0157]

升温	<u>°C/min</u>	<u>°C</u>	<u>保持时间 min</u>
初始		90	0.0
升温 1	20	325	2.5
运行时间	14.5 min		

[0158]

入口	分流/无分流
温度	280 °C
模式	脉冲无分流, 恒定压强
脉冲压强	40 psig H <sub>2</sub> , 直到 0.75 min
压强	14.0 psig H <sub>2</sub>
净化流量	50 mL/min
净化时间	0.75 min
隔膜净化	开关的, 3 mL/min
柱	DB-5MSUI 型号# (121-5522UI) 20m x 0.18 mm id x 0.18 μm 膜
初始流量	1.16 mL/min
出口压强	真空
注入体积	1 μL
MSD	Agilent 5975C
溶剂延迟	1.5 min
获取模式	扫描
扫描范围	40 至 570
阈值	0
取样	1
四极温度	150 °C
源温度	300 °C
转运管线	300 °C
调整	增益归一化 1X
He 添加	用净化联管件添加

[0159]

He 流量	130 mL/min
He 限流器	0.5 m x 0.05 mm id

[0160] 图 20 示出了从本实施例得到的两个 TIC。顶部的迹线是在色谱运行启动后不久获得的。底部的迹线是在约 24 小时之后并且在氦流开启的情况下在 MS 系统变清洁之后获得的。样品是 28 种化合物的毒性测试混合物，这 28 种化合物列出在图 20 中。从图 20 清楚地示明了将氦添加到氢载气所导致的 S/N 比和峰形状的改善。如上所述，此清洁作用继续可以在几天之后而不是在数周之后发生。

[0161] 示例性实施方式

[0162] 根据当前公开的主题所提供的示例性实施方式包括但不限于如下：

[0163] 1. 一种质谱仪 (MS) 系统，包括：

[0164] 质谱仪，其包括样品接口和与样品接口连通的电离室；

[0165] 调节气体管线，被配置来供应调节气体；

[0166] 用于以分析模式操作的装置，被配置来建立通过样品接口并进入电离室中的样品流动通路；以及

[0167] 用于以调节模式操作的装置，被配置来建立通过调节气体管线并进入质谱仪中的调节气体流动通路。

[0168] 2. 如实施方式 1 的 MS 系统，包括与样品接口连通的气相色谱 (GC) 壳体，其中样品气体流动通路从 GC 壳体进入样品接口。

[0169] 3. 如实施方式 2 的 MS 系统，其中调节气体管线从 GC 壳体中的位置与样品接口连通。

[0170] 4. 如实施方式 1 的 MS 系统，包括柱，所述柱包括柱入口和柱出口，其中所述柱入口与调节气体管线连通，所述柱出口经由样品接口与电离室连通，以及调节气体流动通路进入柱入口并通过柱。

[0171] 5. 如实施方式 4 的 MS 系统，包括与柱连通的载气源，其中用于以调节模式操作的装置被配置来调控进入柱入口的载气和调节气体的各自流量，并且流入柱入口的载气相对于调节气体的比例在从 0% 到小于 100% 的范围内。

[0172] 6. 如实施方式 4 的 MS 系统，其中柱延伸穿过样品接口，样品接口包括与电离室连通的导管，调节气体管线与该导管连通，并且调节气体流动通路通过所述导管。

[0173] 7. 如实施方式 6 的 MS 系统，包括被配置来供应用于化学电离的反应剂气体并与上述导管连通的辅助气体管线，以及与辅助气体管线连通的流量控制装置，其中：

[0174] 调节气体管线与流量控制装置连通；

[0175] 用于以分析模式操作的装置被配置来操作流量控制装置，以建立通过辅助气体管线、通过导管并进入电离室中的反应剂气体流动通路；以及

[0176] 用于以调节模式操作的装置被配置来操作流量控制装置，以建立从调节气体管线、通过辅助气体管线、通过管道并进入电离室中的调节气体流动通路。

[0177] 8. 如实施方式 4 的 MS 系统，其中调节气体管线直接与独立于柱的质谱仪连通。

[0178] 9. 如实施方式 4 的 MS 系统，包括与柱连通的分离器；与分离器连通的气体出口管

线；与气体出口管线连通的气体检测器；与电离室连通的质量分析器；以及与质量分析器连通的离子检测器，其中分流器被配置来将柱中的样品 / 气体流分流出指向电离室中的第一输出流和经由气体出口管线指向气体检测器中的第二输出流，并且用于以调节模式操作的装置被配置来基于从样品的分析由离子检测器产生的色谱图或其他分析数据与从相同的分析由气体检测器产生的色谱图或其他分析数据的比较，判断 MS 系统是否应以调节模式操作。

[0179] 10. 如实施方式 1 的 MS 系统，包括柱，所述柱包括柱入口和柱出口，其中所述柱出口经由样品接口与电离室连通，调节气体管线与柱的处于柱入口和柱出口之间的段连通，并且调节气体流动通路进入该段并通过柱。

[0180] 11. 如实施方式 1 的 MS 系统，包括与调节气体管线连通的辅助气体源，用于供应不同于调节气体的辅助气体，其中用于以调节模式操作的装置被配置来调控辅助气体和调节气体的各自流量。

[0181] 12. 如实施方式 1 的 MS 系统，其中用于以调节模式操作的装置被配置来将电离室维持在从 -20°C 到 800°C 的范围内的温度下。

[0182] 13. 如实施方式 12 的 MS 系统，其中用于以调节模式操作的装置被配置来操作电离室，以激发电离室中的调节气体。

[0183] 14. 如实施方式 1 的 MS 系统，其中用于以调节模式操作的装置被配置来控制选自由如下组成的组中的温度：与样品接口连通的壳体的温度；与样品接口连通的柱的温度；样品接口的温度；电离室的温度；与电离室连通的质量分析器的温度；质谱仪的检测器的温度；以及前述中的两者或更多者的组合。

[0184] 15. 如实施方式 1 的 MS 系统，其中用于以调节模式操作的装置包括选自由如下组成的组中的装置：手动用户输入；电子处理器；驻留在 MS 系统的本地存储器或可由电子处理器访问的远程存储器中的可由电子处理器执行的逻辑指令；或前述中的两者或更多者的组合。

[0185] 16. 如实施方式 1 的 MS 系统，其中用于以调节模式操作的装置被配置来评价 MS 系统的参数，并且基于该参数判断 MS 系统是否应以调节模式操作。

[0186] 17. 如实施方式 16 的 MS 系统，其中所述参数选自由如下组成的组：在评价该参数之前 MS 系统的部件已以分析模式操作的次数；在评价该参数之前已经过去的时间；在预定操作条件下由 MS 系统产生的色谱图、质谱图或其他分析数据的品质；在预定操作条件下由 MS 系统产生的色谱图、质谱图或其他分析数据的信噪比；在以调节模式操作时进行的具有一个或多个选定的质荷比的离子的丰度的测量；从柱中的固定相支撑物分离出的固定相材料的存在；以及前述中的两者或更多者的组合。

[0187] 18. 如实施方式 16 的 MS 系统，其中用于以分析模式操作的装置被配置来基于 MS 系统是否应该以调节模式操作的判断进行动作，所述动作选自由如下组成的组：将 MS 系统的操作切换到调节模式；制定用于将 MS 系统的操作切换到调节模式的时间；修改将 MS 系统的操作切换到调节模式的预定时间；产生 MS 系统应该以调节模式操作的用户可读指示；以及前述中的两者或更多者的组合。

[0188] 19. 如实施方式 1 的 MS 系统，包括与电离室连通的质量分析器以及与质量分析器连通的离子检测器，其中用于以调节模式操作的装置包括用于监测在以调节模式操作时由

离子检测器产生的色谱图、质谱图或其他分析数据的装置。

- [0189] 20. 一种用于操作质谱仪 (MS) 系统的方法,所述方法包括 :
  - [0190] 通过将样品和载气引入 MS 系统的电离室中,以分析模式操作 MS 系统 ;
  - [0191] 通过停止样品的流入,停止以分析模式操作 MS 系统 ;以及
  - [0192] 通过将调节气体流入质谱仪,以调节模式操作 MS 系统,从而调节 MS 系统的质谱仪的一个或多个部件,其中调节气体不同于载气。
- [0193] 21. 如实施方式 20 的方法,其中载气选自由氦气、氮气和氩气组成的组。
- [0194] 22. 如实施方式 20 或 22 的方法,其中调节气体从包含调节气体和不同于调节气体的辅助气体的共混物的源流出。
- [0195] 23. 如实施方式 22 的方法,其中在源中调节气体相对于辅助气体的比例在从 0 体积% 到小于 100 体积% 的范围内。
- [0196] 24. 如实施方式 22 的方法,其中辅助气体与载气相同。
- [0197] 25. 如实施方式 20-24 中任何一项的方法,其中停止以分析模式操作包括停止流入载气。
- [0198] 26. 如实施方式 20-24 中任何一项的方法,其中停止以分析模式操作包括停止减小载气的流率,并且以调节模式操作包括继续以减小的流率流入载气。
- [0199] 27. 如实施方式 20-26 中任何一项的方法,其中将调节气体流入到质谱仪中包括选自由如下组成的组的步骤 :将调节气体与载气一起流入与电离室连通的柱的柱入口 ;将调节气体流入柱的处于柱的柱入口和柱出口之间的段 ;将调节气体流入柱延伸通过其的 MS 系统的样品接口的导管,其中导管和柱分别与电离室连通 ;将调节气体经由与柱独立的气体管线直接流入质谱仪 ;以及前述中的两者或更多者的组合。
- [0200] 28. 如实施方式 20-27 中任何一项的方法,其中调节气体流动通过柱并进入电离室,并且包括调控载气和调节气体的各自流量,使得流入柱入口的载气的比例在从 0% 到小于 100% 的范围内。
- [0201] 29. 如实施方式 20-27 中任何一项的方法,其中柱与电离室连通,并且调节气体被流入柱的处于柱的柱入口和柱出口之间的段,通过柱并进入电离室,并且包括调控调节气体和辅助气体进入段的流量。
- [0202] 30. 如实施方式 29 的方法,其中辅助气体与载气相同。
- [0203] 31. 如实施方式 20-27 中任何一项的方法,其中 MS 系统包括柱延伸穿过其的样品接口,所述样品接口包括与电离室连通的导管,并且其中以调节模式操作包括使得调节气体流动通过导管并进入电离室,以分析模式操作包括使得反应剂气体流动通过导管并进入电离室,以执行化学电离,并且停止以分析模式操作包括停止将反应剂气体流入导管,其中反应剂气体不同于调节气体。
- [0204] 32. 如实施方式 20-31 中任何一项的方法,其中以调节模式操作包括将电离室维持在从 -20°C 至 800°C 的范围内的温度下。
- [0205] 33. 如实施方式 32 的方法,其中以调节模式操作包括激发电离室中的调节气体。
- [0206] 34. 如实施方式 20-33 中任何一项的方法,其中以调节模式操作包括控制选自由如下组成的组中的温度 :柱布置在其中的壳体的温度,其中柱与电离室连通 ;柱的温度 ;柱延伸穿过其的样品接口的温度 ;电离室的温度 ;质量分析器的温度 ;质谱仪的检测器的温

度 ;以及前述中的两者或更多者的组合。

[0207] 35. 如实施方式 20-34 中任何一项的方法,包括评价 MS 系统的参数,并且基于该参数判断 MS 系统是否应以调节模式操作。

[0208] 36. 如实施方式 35 的方法,其中所述参数选自由如下组成的组 :在评价该参数之前 MS 系统的部件已以分析模式操作的次数 ;在评价该参数之前已经过去的时间 ;在预定操作条件下由 MS 系统产生的色谱图、质谱图或其他分析数据的品质 ;在预定操作条件下由 MS 系统产生的色谱图、质谱图或其他分析数据的信噪比 ;在以调节模式操作时进行的具有一个或多个选定的质荷比的离子的丰度的测量 ;从柱中的固定相支撑物分离出的固定相材料的存在 ;以及前述中的两者或更多者的组合。

[0209] 37. 如实施方式 36 的方法,其中如果判定 MS 系统应该以调节模式操作,则执行选自由如下组成的组的步骤 :将 MS 系统的操作从分析模式切换到调节模式 ;制定用于将 MS 系统的操作切换到调节模式的时间 ;修改将 MS 系统的操作切换到调节模式的预定时间 ;产生 MS 系统应该以调节模式操作的用户可读指示 ;以及前述中的两者或更多者的组合。

[0210] 38. 如实施方式 20-37 中任何一项的方法,包括将样品流动和载气流动通过柱的固定相,以产生载气和样品的经分离的组分的混合物,将该混合物分流成指向电离室中的第一输出流和指向跟与电离室相关联的离子检测器独立的气体检测器的第二输出流,由离子检测器和气体检测器产生各自的色谱图或其他分析数据,以及基于上述各自的色谱图或其他分析数据的比较判断 MS 系统是否应以调节模式操作。

[0211] 39. 如实施方式 20-38 中任何一项的方法,包括监测在以调节模式操作时由 MS 系统产生的色谱图、质谱图或其他分析数据。

[0212] 40. 一种质谱仪 (MS) 系统,包括 :

[0213] 质谱仪,其包括样品接口和与样品接口连通的电离室 ;

[0214] 调节气体管线,被配置来与调节气体源连通并将调节气体指引向质谱仪 ;以及

[0215] 用于调控进入质谱仪中的载气和调节气体的各自流量的装置。

[0216] 41. 如实施方式 40 的 MS 系统,其中用于调控各自流量的装置被配置来调控,使得流入质谱仪中的调节气体的比例在从 0 体积% 到小于 100 体积% 的范围内。

[0217] 42. 如实施方式 40 的 MS 系统,包括与样品接口连通的气相色谱 (GC) 壳体,其中调节气体管线从 GC 壳体中的位置与样品接口连通。

[0218] 43. 如实施方式 40 的 MS 系统,包括柱,所述柱包括柱入口和柱出口,其中所述柱入口与调节气体管线连通,所述柱出口经由样品接口与电离室连通。

[0219] 44. 如实施方式 43 的 MS 系统,其中柱延伸穿过样品接口,样品接口包括与电离室连通的导管,调节气体管线与该导管连通。

[0220] 45. 如实施方式 44 的 MS 系统,包括与用于供应化学电离用反应剂气体的导管连通的辅助气体管线,以及与辅助气体管线连通的流量控制装置,其中 :调节气体管线与流量控制装置连通 ;用于调控各自流量的装置被配置来操作流量控制装置,以控制通过辅助气体管线的调节气体和反应剂气体的各自流量。

[0221] 46. 如实施方式 43 的 MS 系统,其中调节气体管线直接与独立于柱的质谱仪连通。

[0222] 47. 如实施方式 43 的 MS 系统,包括与柱连通的分离器 ;与分流器连通的气体出口管线 ;与气体出口管线连通的气体检测器 ;与电离室连通的质量分析器 ;以及与质量分析

器连通的离子检测器，其中分流器被配置来将柱中的样品 / 气体流分流成指向电离室中的第一输出流和经由气体出口管线指向气体检测器中的第二输出流，并且用于调控各自流量的装置被配置来基于从样品的分析由离子检测器产生的色谱图或其他分析数据与从相同的分析由气体检测器产生的色谱图或其他分析数据的比较进行调控。

[0223] 48. 如实施方式 40 的 MS 系统，包括柱，所述柱包括柱入口和柱出口，其中所述柱出口经由样品接口与电离室连通，调节气体管线与柱的处于柱入口和柱出口之间的段连通。

[0224] 49. 如实施方式 48 的 MS 系统，包括与调节气体管线连通的辅助气体源，用于供应不同于调节气体的辅助气体，其中用于调控各自流量的装置被配置来调控辅助气体和调节气体的各自流量，并且流动通过调节气体管线的辅助气体的比例在从 0% 到小于 100% 的范围内。

[0225] 50. 如实施方式 40 的 MS 系统，其中用于调控各自流量的装置被配置来评价 MS 系统的参数，并且基于该参数调控调节气体的流量。

[0226] 51. 如实施方式 50 的 MS 系统，其中所述参数选自由如下组成的组：在评价该参数之前 MS 系统的部件已以分析模式操作的次数；在评价该参数之前已经过去的时间；在预定操作条件下由 MS 系统产生的色谱图、质谱图或其他分析数据的品质；在预定操作条件下由 MS 系统产生的色谱图、质谱图或其他分析数据的信噪比；在以调节模式操作时进行的具有一个或多个选定的质荷比的离子的丰度的测量；从柱中的固定相支撑物分离出的固定相材料的存在；将流动通过柱的样品基质的组成；被支撑在柱中的固定相的组成；柱的内径；样品基质的一个或多个组分与调节气体的反应性；以及前述中的两者或更多者的组合。

[0227] 52. 如实施方式 40 的 MS 系统，包括加热装置，所述加热装置被配置来根据温度曲线改变柱的温度或壳体中的温度，其中壳体与样品接口连通，并且用于调控各自流量的装置被配置来在温度被改变时将调节气体的流量保持在恒定的流率。

[0228] 53. 如实施方式 40 的 MS 系统，包括：电离室中的可操作的电离装置；与电离室连通的质量分析器；以及与质量分析器连通的离子检测器，其中用于调控各自流量的装置被配置来基于通过操作电离装置、质量分析器和离子检测器所测量的调节气体离子的丰度对载气离子丰度的期望比值进行调控。

[0229] 54. 如实施方式 53 的 MS 系统，其中用于调控各自流量的装置被配置来将调节气体离子丰度对载气离子丰度的测量比值与期望比值进行比较，以判断测量比值与期望比值之间的比值差是否落在期望范围之外，并且调整进入电离室的调节气体相对于载气的流量，以将比值差保持在期望的范围内。

[0230] 55. 一种用于操作质谱仪 (MS) 系统的方法，所述方法包括：

[0231] 将样品和载气引入 MS 系统的电离室；

[0232] 在引入样品和载气的同时，将调节气体流入到 MS 系统的质谱仪中，其中调节气体不同于载气；以及

[0233] 在电离室中电离样品的组分，其中质谱仪中的调节气体基本不改变样品的分析物的质谱特征。

[0234] 56. 如实施方式 55 的方法，其中载气选自由氦气、氮气和氩气组成的组。

[0235] 57. 如实施方式 55 或 56 的方法，其中调节气体从包含调节气体和不同于调节气体的辅助气体的共混物的源流出。

[0236] 58. 如实施方式 57 的方法,其中在源中调节气体相对于辅助气体的比例在从 0 体积% 到小于 100 体积% 的范围内。

[0237] 59. 如实施方式 57 的方法,其中辅助气体与载气相同。

[0238] 60. 如实施方式 55-59 中任何一项的方法,包括在电离室的上游的点处将载气的流与调节气体的流混合,其中混合包括选自由如下组成的组中的步骤:将调节气体与载气一起流入柱的柱入口中;将调节气体流入柱的处于柱的柱入口和柱出口之间的段中;以及前述中的两者的组合。

[0239] 61. 如实施方式 55-59 中任何一项的方法,包括在质谱仪处混合载气流与调节气体流,其中混合包括选自由如下组成的组中的步骤:将调节气体流入柱延伸通过其的 MS 系统的样品接口的导管,其中导管和柱分别与电离室连通;将调节气体经由与柱独立的气体管线直接流入质谱仪;以及前述中的两者或更多者的组合。

[0240] 62. 如实施方式 55-59 中任何一项的方法,其中调节气体和载气流动通过柱并进入电离室,并且包括调控载气和调节气体的各自流量,使得流动通过柱的载气相对于调节气体的比例在从 0% 到小于 100% 的范围内。

[0241] 63. 如实施方式 55-59 中任何一项的方法,其中调节气体被流入柱的处于柱的柱入口和柱出口之间的段,通过柱并进入电离室,并且包括将辅助气体与调节气体一起流入上述段,并调控辅助气体的流量相对于调节气体的流量,使得流入段的辅助气体的比例在从 0% 到小于 100% 的范围内。

[0242] 64. 如实施方式 63 的方法,其中辅助气体与载气相同。

[0243] 65. 如实施方式 55-59 中任何一项的方法,其中 MS 系统包括柱延伸穿过其的样品接口,所述样品接口包括与电离室连通的导管,并且其中调节气体流动通过导管并进入电离室,并且包括使得反应剂气体流动通过导管并进入电离室,以执行化学电离,其中反应剂气体不同于调节气体。

[0244] 66. 如实施方式 55-65 中任何一项的方法,包括调控载气和调节气体的流量,使得流入电离室的载气的比例在从 0 体积% 到小于 100 体积% 的范围内。

[0245] 67. 如实施方式 55-66 中任何一项的方法,包括评价 MS 系统的参数,并且基于该参数调控调节气体的流量。

[0246] 68. 如实施方式 67 的方法,其中所述参数选自由如下组成的组:在评价该参数之前 MS 系统的部件已操作来执行样品分析的次数;在评价该参数之前已经过去的时间;在预定操作条件下由 MS 系统产生的色谱图、质谱图或其他分析数据的品质;在预定操作条件下由 MS 系统产生的色谱图、质谱图或其他分析数据的信噪比;在操作 MS 系统分析样品时进行的具有一个或多个选定的质荷比的离子的丰度的测量;从柱中的固定相支撑物分离出的固定相材料的存在;将流动通过柱的样品基质的组成;被支撑在柱中的固定相的组成;柱的内径;样品基质的一个或多个组分与调节气体的反应性;以及前述中的两者或更多者的组合。

[0247] 69. 如实施方式 55-68 中任何一项的方法,包括根据温度曲线改变柱的温度或柱布置在其中的壳体中的温度,在改变温度时将调节气体的流量保持在恒定的流率。

[0248] 70. 如实施方式 55-69 中任何一项的方法,其中 MS 系统包括电离室中的可操作的电离装置;与电离室连通的质量分析器;以及与质量分析器连通的离子检测器,并且包括

基于通过操作电离装置、质量分析器和离子检测器所测量的调节气体离子的丰度对载气离子丰度的期望比值，调控进入电离室的调节气体相对于载气的流量。

[0249] 71. 如实施方式 70 的方法，包括将调节气体离子丰度对载气离子丰度的测量比值与期望比值进行比较，以判断测量比值与期望比值之间的比值差是否落在期望范围之外，并且调整进入电离室的调节气体相对于载气的流量，以将比值差保持在期望的范围内。

[0250] 72. 如实施方式 55-71 中任何一项的方法，包括将样品流动和载气流动通过柱的固定相，以产生载气和样品的经分离的组分的混合物，将该混合物分流成指向电离室中的第一输出流和指向跟与电离室相关联的离子检测器独立的气体检测器的第二输出流，由离子检测器和气体检测器产生各自的色谱图或其他分析数据，以及基于上述各自的色谱图或其他分析数据的比较调控进入电离室的调节气体相对于载气的流量。

[0251] 73. 一种质谱仪 (MS) 系统，包括：

[0252] 质谱仪，其包括样品接口和与样品接口连通的电离室；

[0253] 载气管线，其与样品接口连通，并被配置来供应选自由氢、氩、氨和甲烷组成的组中的载气；

[0254] 辅助气体管线，其被配置来将辅助气体添加到载气，其中辅助气体不同于载气；以及

[0255] 用于调控进入电离室的载气和辅助气体的各自流量的装置。

[0256] 74. 如实施方式 73 的 MS 系统，其中辅助气体选自由氦气、氮气和氩气组成的组。

[0257] 75. 如实施方式 73 的 MS 系统，其中载气管线被配置来供应与不同于载气的另一种气体共混的载气。

[0258] 76. 如实施方式 75 的 MS 系统，其中共混物中另一种气体的比例在从 0 体积% 到小于 100 体积% 的范围内。

[0259] 77. 如实施方式 75 的 MS 系统，其中与载气共混的另一种气体与辅助气体相同。

[0260] 78. 一种用于操作质谱仪 (MS) 系统的方法，所述方法包括：

[0261] 将样品和载气流入 MS 系统的电离室，所述载气选自由氢气、氩气、氨和甲烷组成的组；

[0262] 在流入样品和载气的同时，将辅助气体流入电离室，其中辅助气体不同于载气；以及

[0263] 在电离室中电离样品的组分。

[0264] 79. 如实施方式 78 的方法，其中辅助气体选自由氦气、氮气和氩气组成的组。

[0265] 80. 如实施方式 78 的方法，其中载气从包含载气和不同于载气的另一种气体的共混物的源流出。

[0266] 81. 如实施方式 80 的方法，其中共混物中另一种气体与其比例在从 0 体积% 到小于 100 体积% 的范围内。

[0267] 82. 如实施方式 80 的方法，其中另一种气体跟与辅助气体相同的载气共混。

[0268] 83. 一种用于操作质谱仪 (MS) 系统的方法，所述方法包括：

[0269] 将样品和氢流动通过柱并进入 MS 系统的电离室；

[0270] 在流入样品和载气的同时，将辅助气体流入 MS 系统的质谱仪，其中辅助气体选自由氩气、氮气和氩气组成的组；以及

- [0271] 在电离室中电离样品的组分。
- [0272] 84. 如实施方式 83 的方法,其中辅助气体是氦。
- [0273] 85. 如实施方式 83 的方法,其中氢气从包含氢气和辅助气体的共混物的源与辅助气体一起流出。
- [0274] 86. 如实施方式 83 的方法,其中将辅助气体流入到质谱仪中包括选自由如下组成的组的步骤:将辅助气体与氢气一起流入柱的柱入口;将辅助气体流入柱的处于柱的柱入口和柱出口之间的段;将辅助气体流入 MS 系统的样品接口的导管,其中导管和柱分别与电离室连通;将辅助气体经由与柱独立的气体管线直接流入质谱仪;以及前述中的两者或更多者的组合。
- [0275] 87. 如实施方式 83 的方法,包括调控质谱仪中的辅助气体的流量相对于进入电离室中的氢气的流量,使得辅助气体流量的比例在从 0% 到小于 100% 的范围内。
- [0276] 88. 如实施方式 83 的方法,包括操作质谱仪,以测量载气离子丰度对辅助气体离子丰度的比值,并且基于所测量的比值调控进入质谱仪中的辅助气体的流量。
- [0277] 89. 一种质谱仪 (MS) 系统,其被构造来执行实施方式 83 的方法。
- [0278] 90. 一种用于操作质谱仪 (MS) 系统的方法,所述方法包括:在没有将样品引入 MS 系统的质谱仪的情况下,将调节气体流入 MS 系统的质谱仪中。
- [0279] 91. 如实施方式 90 的方法,包括在流入调节气体的同时,在质谱仪中电离一个或多个分子。
- [0280] 92. 如前述实施方式中任何一项的方法,其中调节气体直接流入到电离室中。
- [0281] 93. 一种用于操作质谱仪 (MS) 系统的方法,所述方法包括将样品和载气引入到 MS 系统中,其中载气是氦气和氢气的共混物。
- [0282] 94. 如前述实施方式中任何一项的 MS 系统或方法,其中 MS 系统包括离子迁移率谱仪 (IMS),并且调节气体不被引入 IMS 中。
- [0283] 96. 如实施方式 1-94 中的任何一项的 MS 系统或方法,其中 MS 系统不包括 IMS。
- [0284] 97. 一种计算机可读存储介质,包括用于执行前述实施方式中的任何一项的方法的指令。
- [0285] 98. 一种 MS 系统,包括实施方式 97 的计算机可读存储介质。
- [0286] 从上述可以看到,在本文中描述的实施方式可以消除或者显著降低常规的 MS 检修任务的频率,诸如受污染部件的取出、离场清洁和再安装,MS 系统性能的恢复或改善。如本文所述的离线调节处理、在线调节处理或同时离线和在线调节处理的应用可以迅速地改善 MS 系统的背景,包括对于化学吸附的物种诸如水(否则具有非常慢的消除速率),以及当 MS 部件在常规清洁期间暴露于空气时吸附在 MS 部件上的物种诸如溶剂或烃。
- [0287] 将会理解的是,本文所述的过程、子过程、和过程步骤可以由硬件、固件、软件、或前述中的两种或更多种的组合在一个或多个电子或数字控制装置上执行。软件可以驻留在合适的电子处理部件或系统(例如图 1 中所示意性描绘的系统控制器 168)中的软件存储器(没有示出)中。软件存储器可以包括用于实现逻辑功能(就是说,可以以数字形式诸如数字电路或源代码,或以模拟形式诸如模拟源如模拟电信号、声音信号或视频信号实现的“逻辑”)的有序序列的可执行指令。指令可以在处理模块内执行,所述处理模块包括例如一个或多个微处理器、通用处理器、处理器的组合、数字信号处理器 (DSPs)、或专用集成

电路 (ASICs)。此外,示意性视图描绘了具有物理 (硬件和 / 或软件) 实现形式 (不限于功能的体系结构或物理布局) 的功能的逻辑划分。本文所述的系统的实施例可以以各种构造来实现,并且作为单个硬件 / 软件单元中的硬件 / 软件部件或单独的硬件 / 软件单元来操作。

[0288] 可执行指令可以被实现为其中存储有指令的计算机程序产品,所述指令当被电子系统 (例如图 1 中的系统控制器 168) 的处理模块执行时,指示电子系统实现该指令。计算机程序产品可以被选择性地实现在任何非瞬时性计算机可读存储介质中,以由指令执行系统、设备或装置 (诸如基于电子计算机的系统、包含处理器的系统或其他可以从指令执行系统、设备或装置选择性地获取指令并执行指令的系统) 使用或与所述指令执行系统、设备或装置结合使用。在本公开的上下文中,计算机可读存储介质是可以存储程序以由指令执行系统、设备或装置使用或与所述指令执行系统、设备或装置结合使用的任何非瞬时性装置。非瞬时性计算机可读存储介质可以选择性地为例如电子、磁性、光学、电磁、红外、或半导体系统、设备或装置。非瞬时性计算机可读介质的更具体实施例的非穷举列表包括:具有一根或多根线的电连接装置 (电子的);便携式计算机盘 (磁性的);随机访问存储器 (电子的);只读存储器 (电子的);可擦可编程只读存储器诸如闪存 (电子的);紧凑盘存储器诸如 CD-ROM、CD-R、CD-RE (光学的);以及数字多功能盘存储器即 DVD (光学的)。注意,非瞬时性计算机可读存储介质甚至可以是纸或其他程序被打印到其上的合适介质,因为该程序可以通过例如纸或其它介质的光学扫描被以电子方式获取,然后编译、解释、或如果需要以其他方式被合适地处理,然后存储在计算机存储器或机械存储器中。

[0289] 还将理解的是,本文所使用的术语“信号通信的”表示两个或更多个系统、装置、部件、模块或子模块能够通过以某种类型的信号路径传播的信号彼此通信。信号可以是通信信号、功率信号、数据信号或能量信号,该信号可以将信息、功率或能量从第一系统、装置、部件、模块或子模块沿第一和第二系统、装置、部件、模块或子模块之间的信号路径传递到第二系统、装置、部件、模块或子模块。信号路径可以包括物理的、电学的、磁的、电磁的、电化学的、光学的、有线或无线的连接。信号路径还可以包括处于第一和第二系统、装置、部件、模块或子模块之间的附加的系统、装置、部件、模块或子模块。

[0290] 更一般地,术语诸如“连通”和“与 . . . . . 连通”(例如,第一部件与第二部件“连通”)在本文中用于表示两个或更多个部件或元件之间的结构、功能、机械、电学、信号、光学、磁、电磁、离子或流体关系。因此,一个部件被描述为与第二部件连通这一事实不应排除其他的部件可以存在于第一和第二部件之间和 / 或可操作地与第一和第二部件关联或配合的可能性。

[0291] 将会理解的是,本发明的各个方面或细节可以被改变,而不会偏离本发明的范围。此外,前面的描述仅仅是为了说明的目的,而不是为了限制——本发明由权利要求限定。

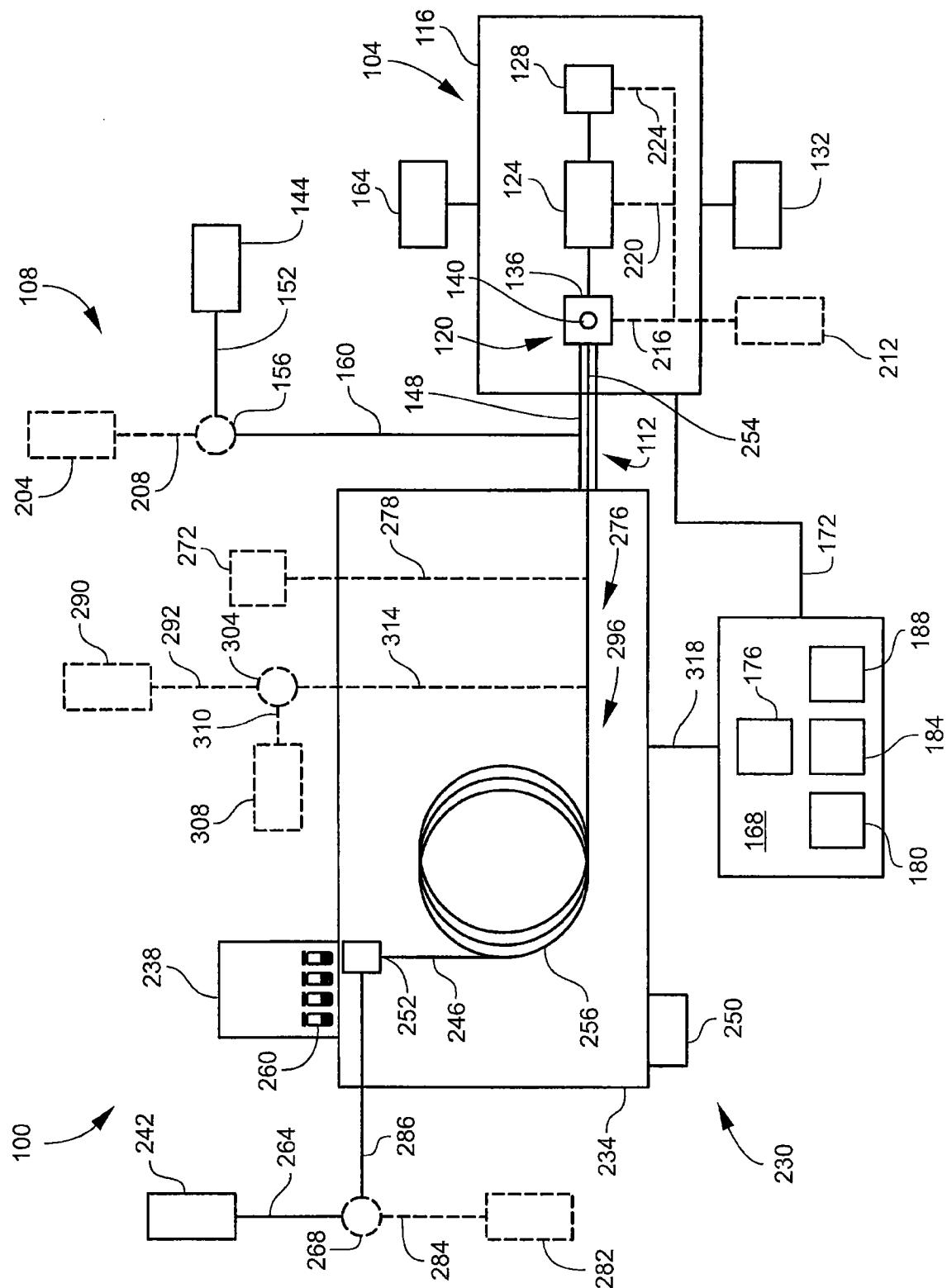


图 1

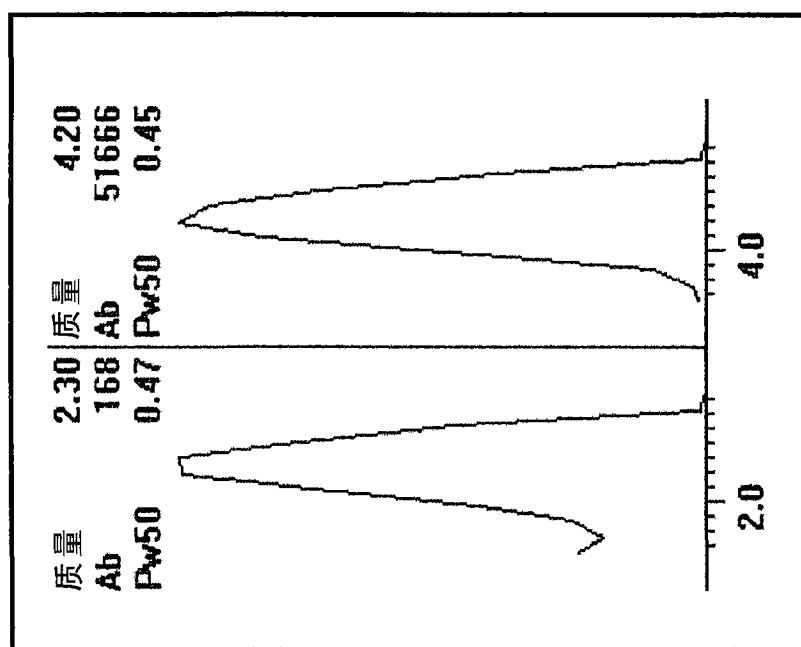


图 2

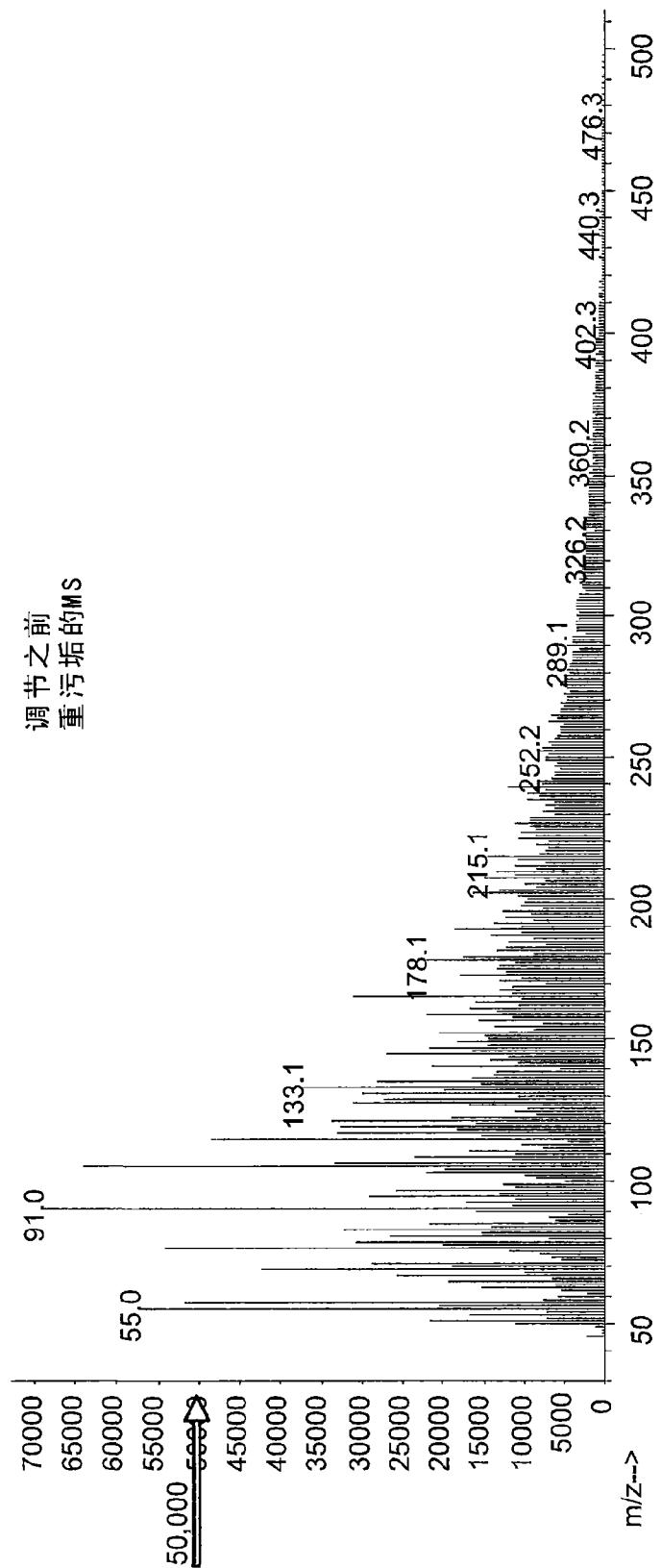


图 3A

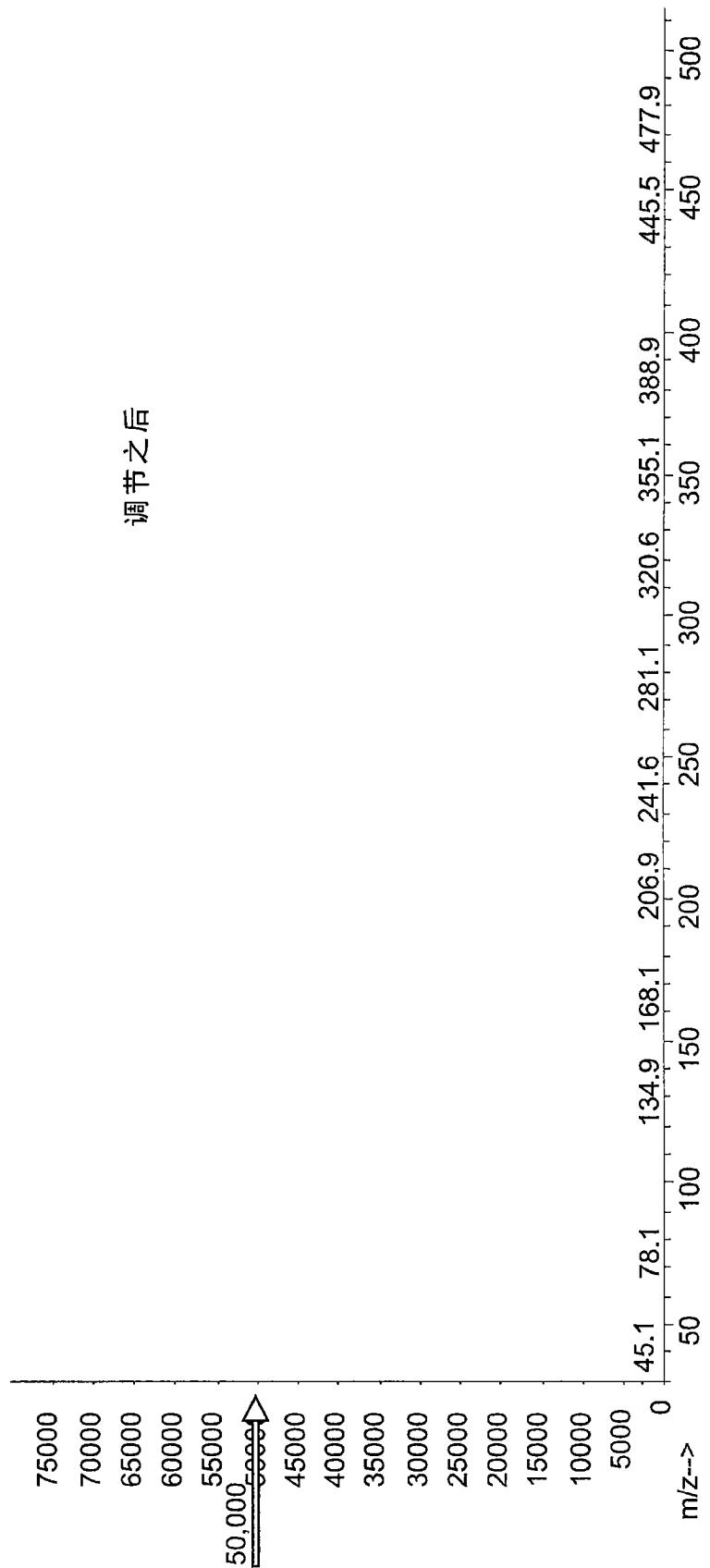


图 3B

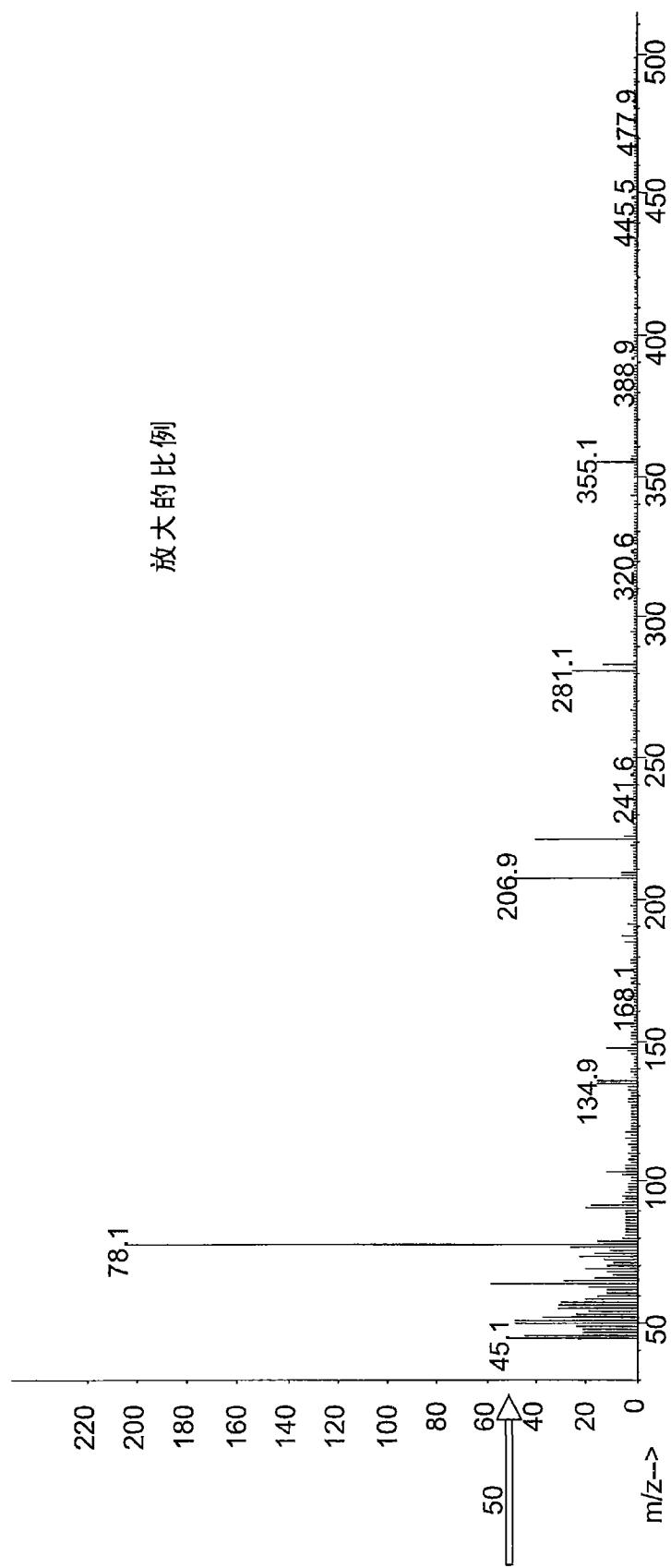


图 3C

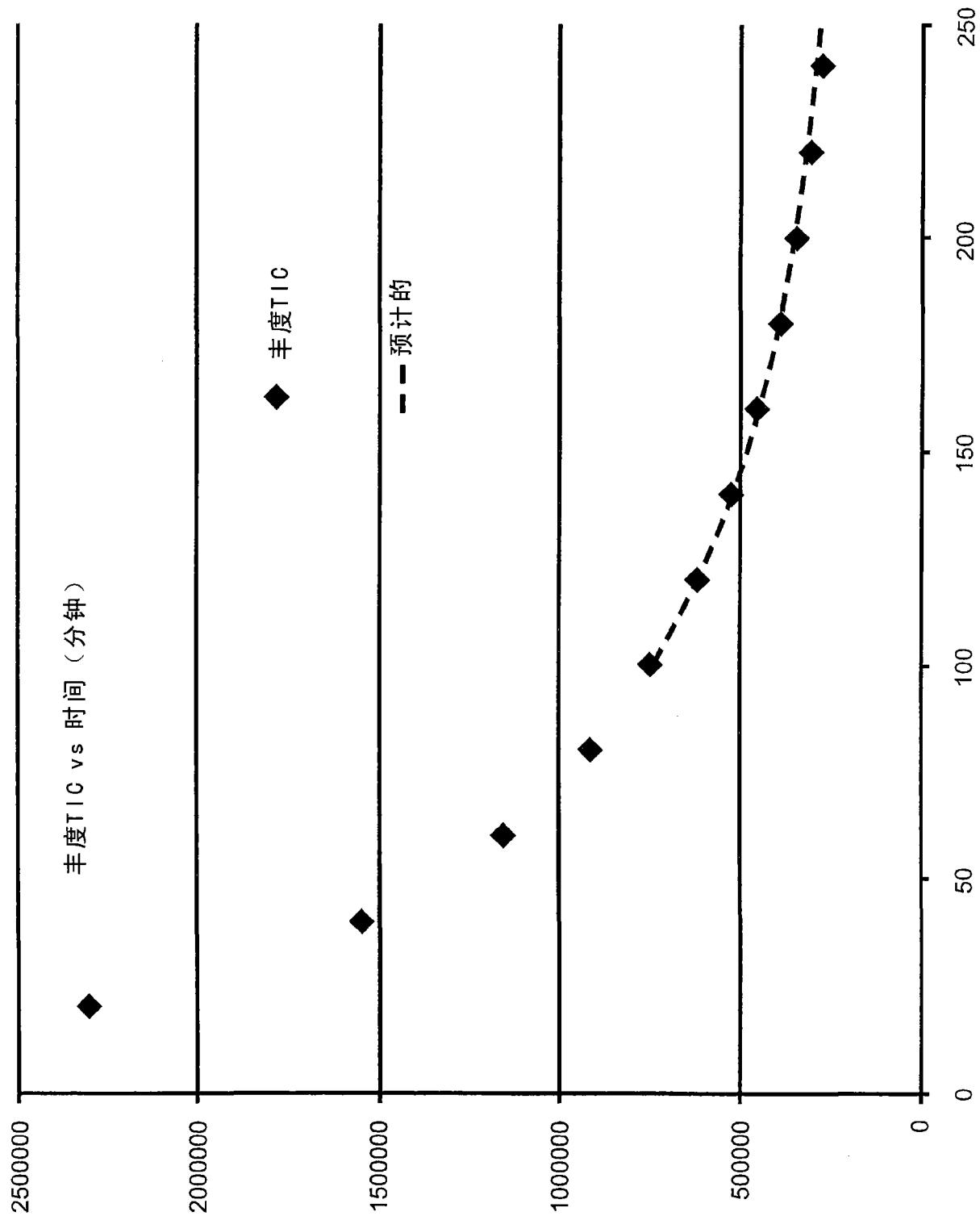


图 4A

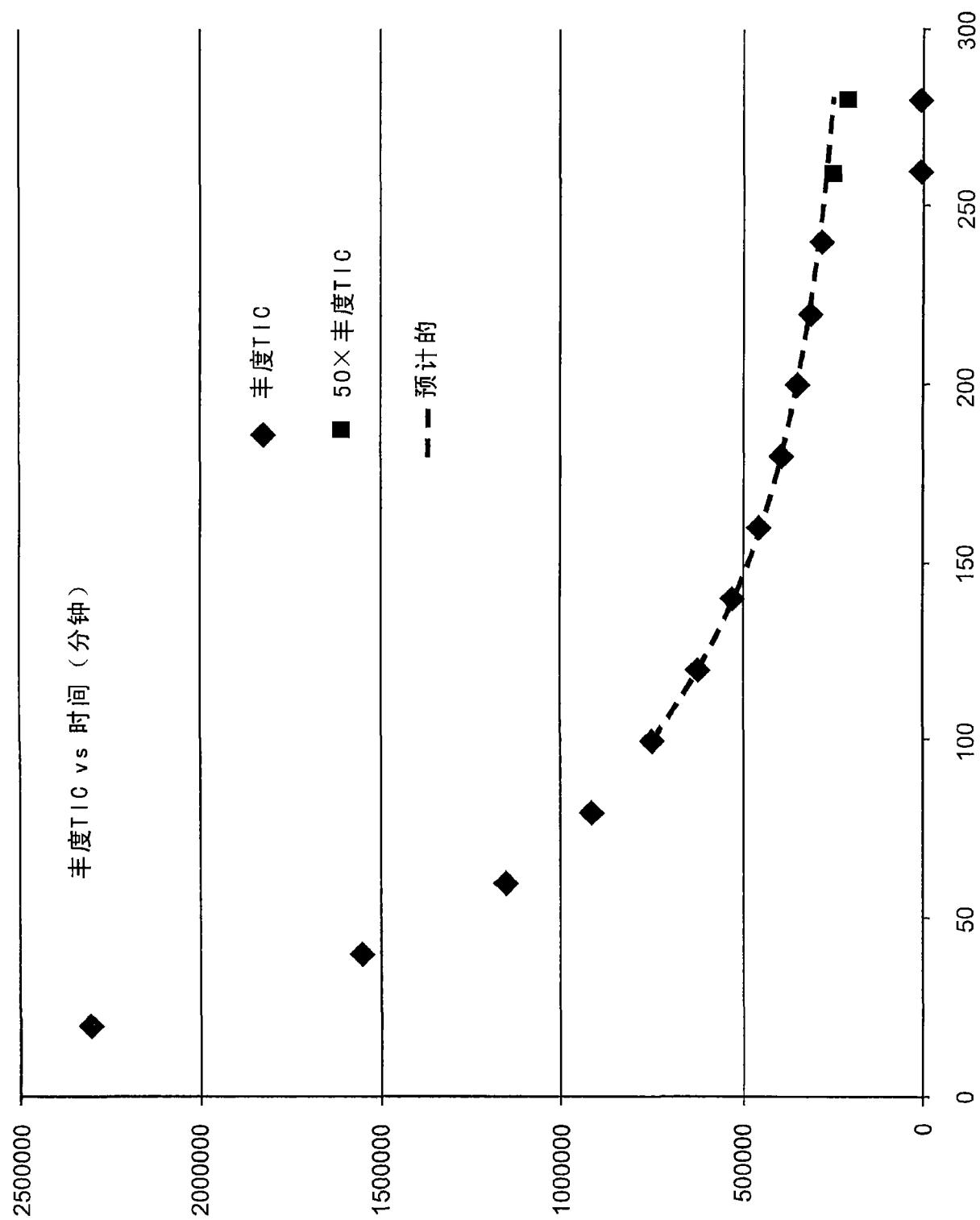


图 4B

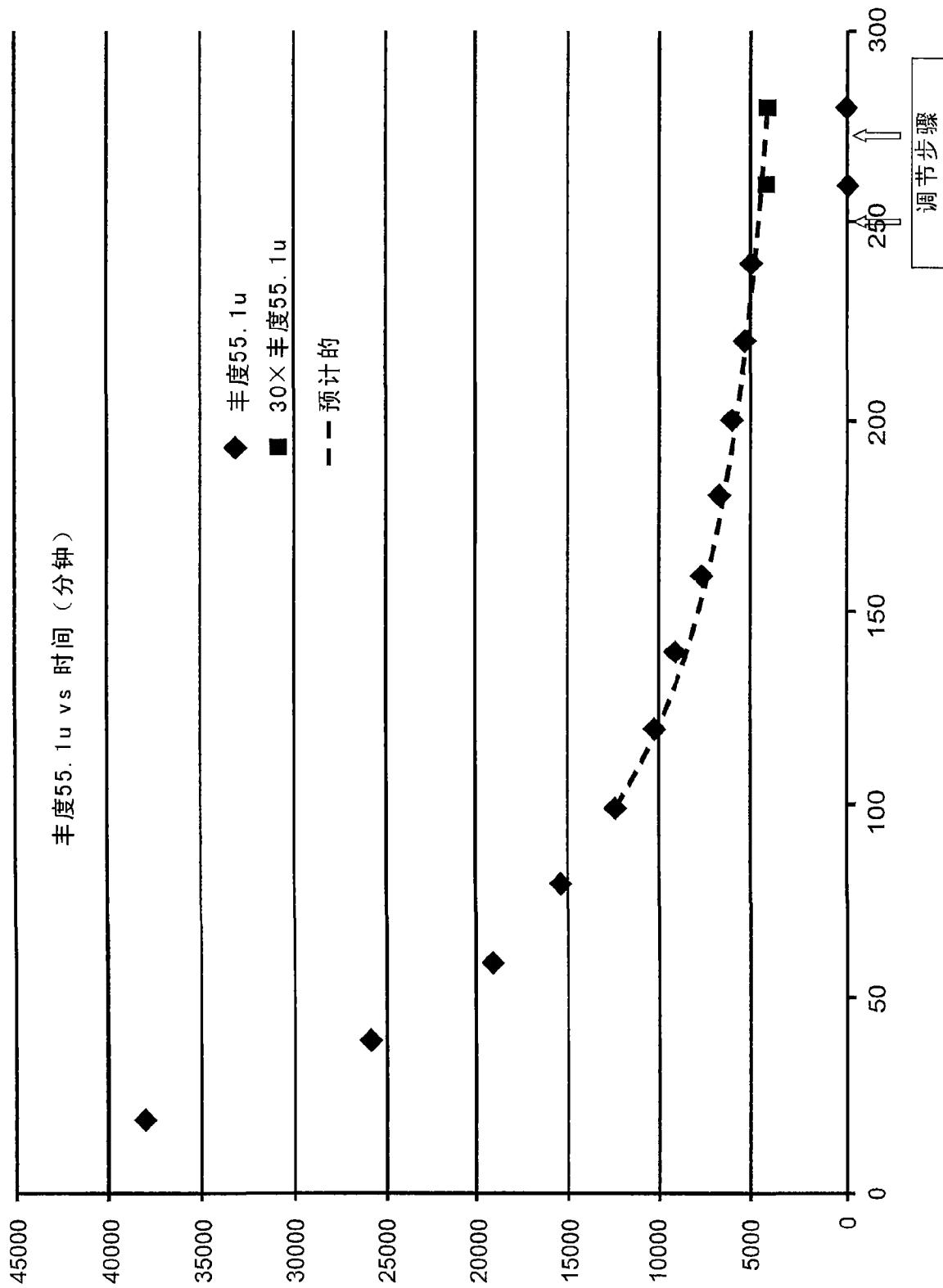


图 5A

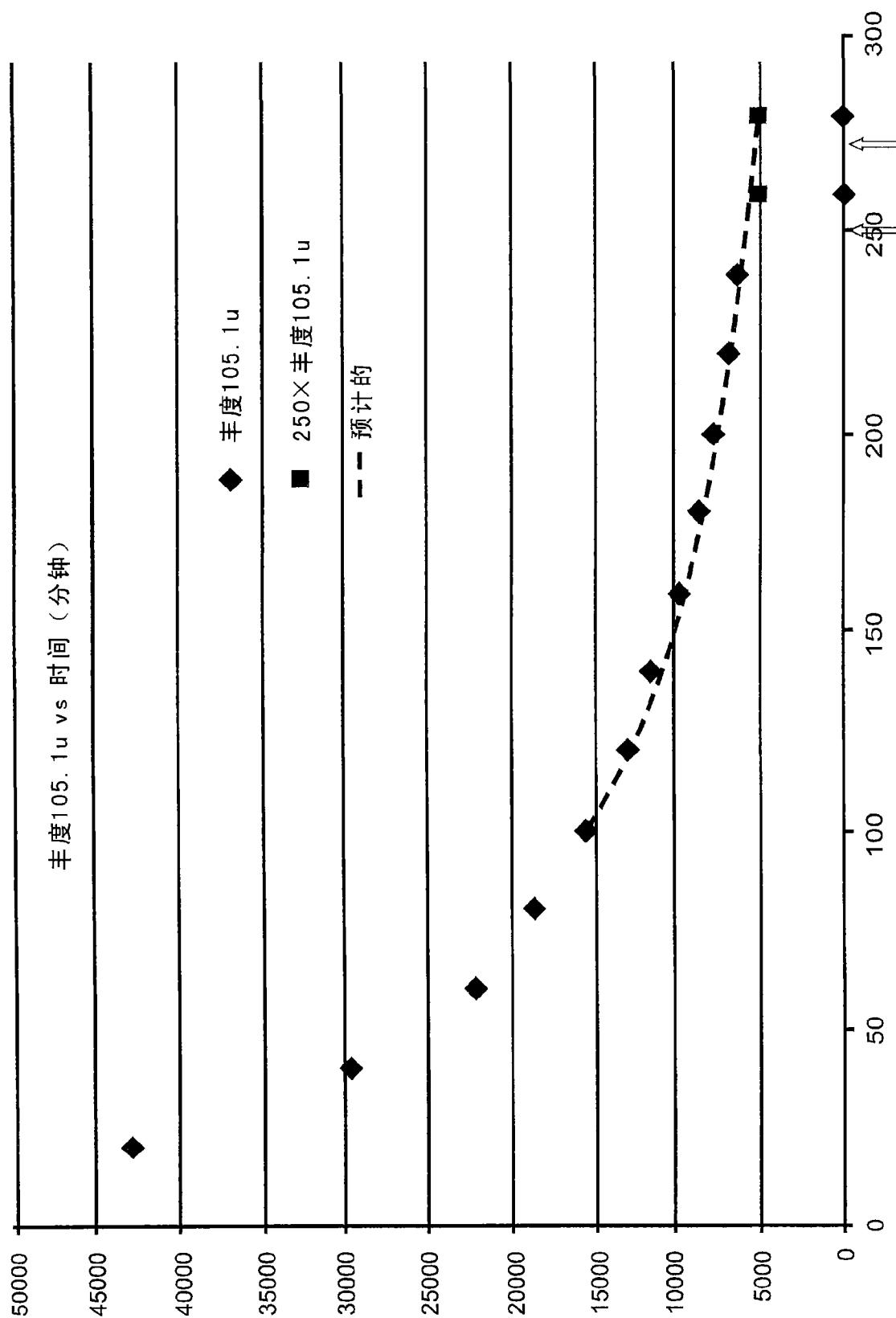


图 5B

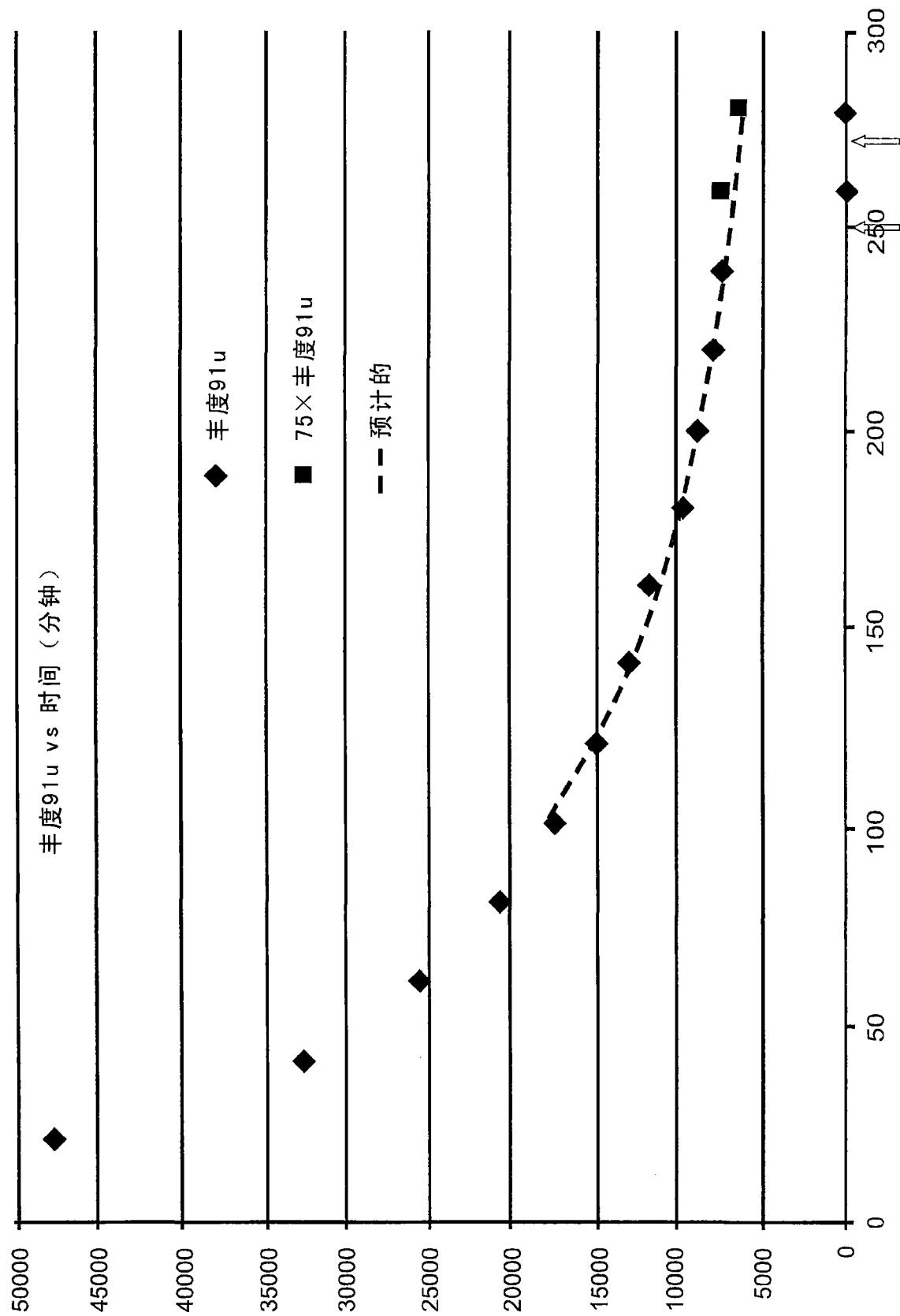


图 5C

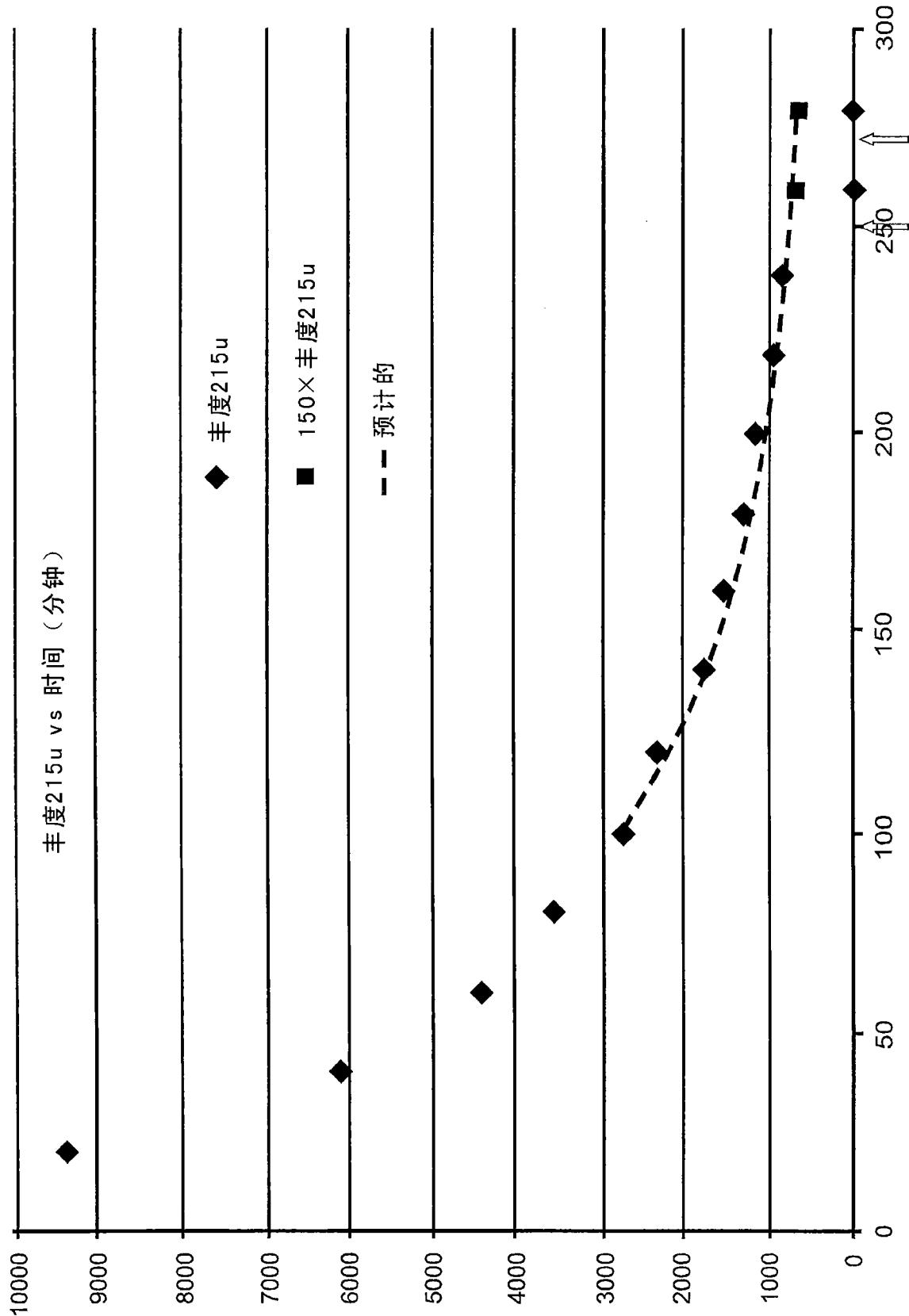


图 5D

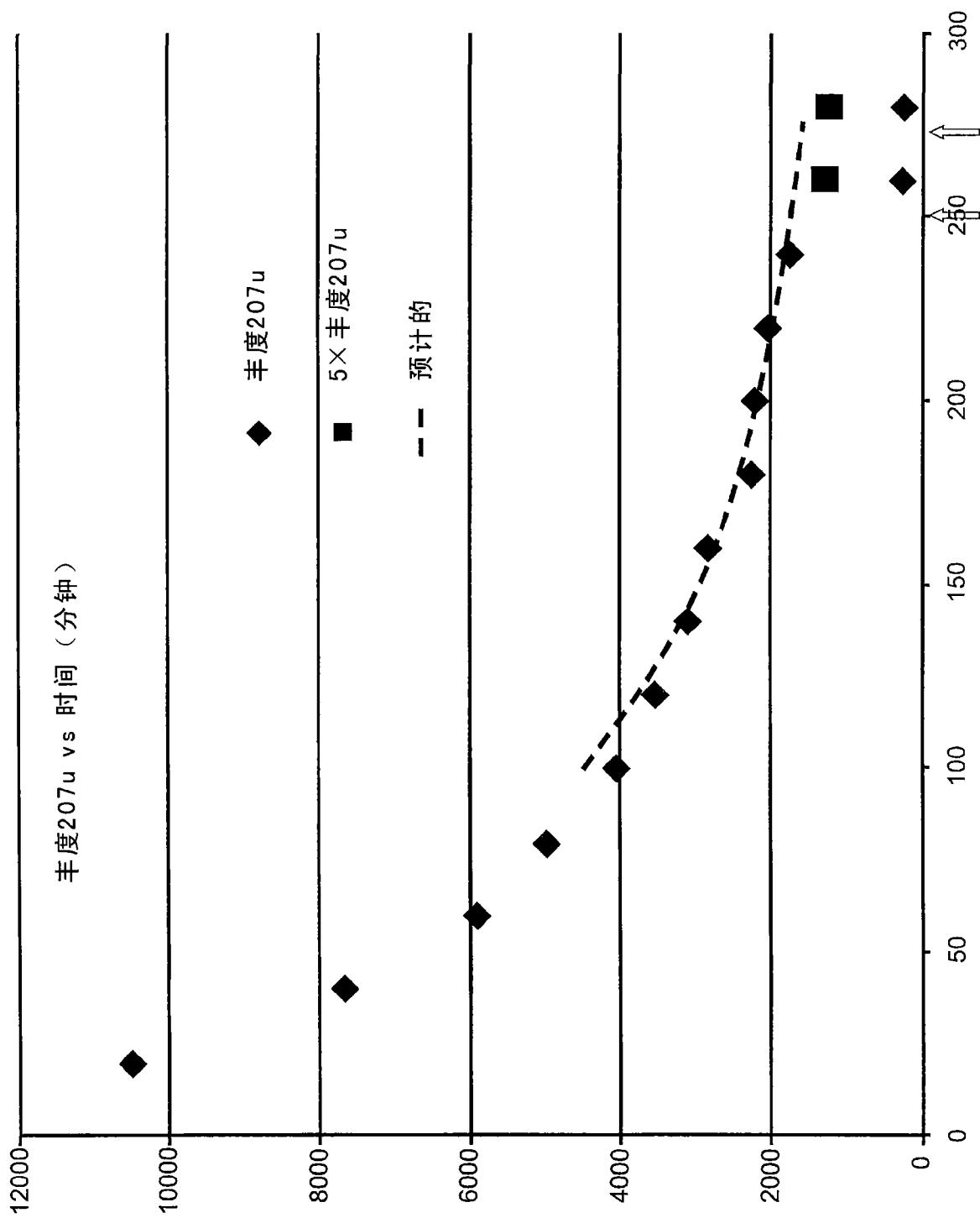


图 5E

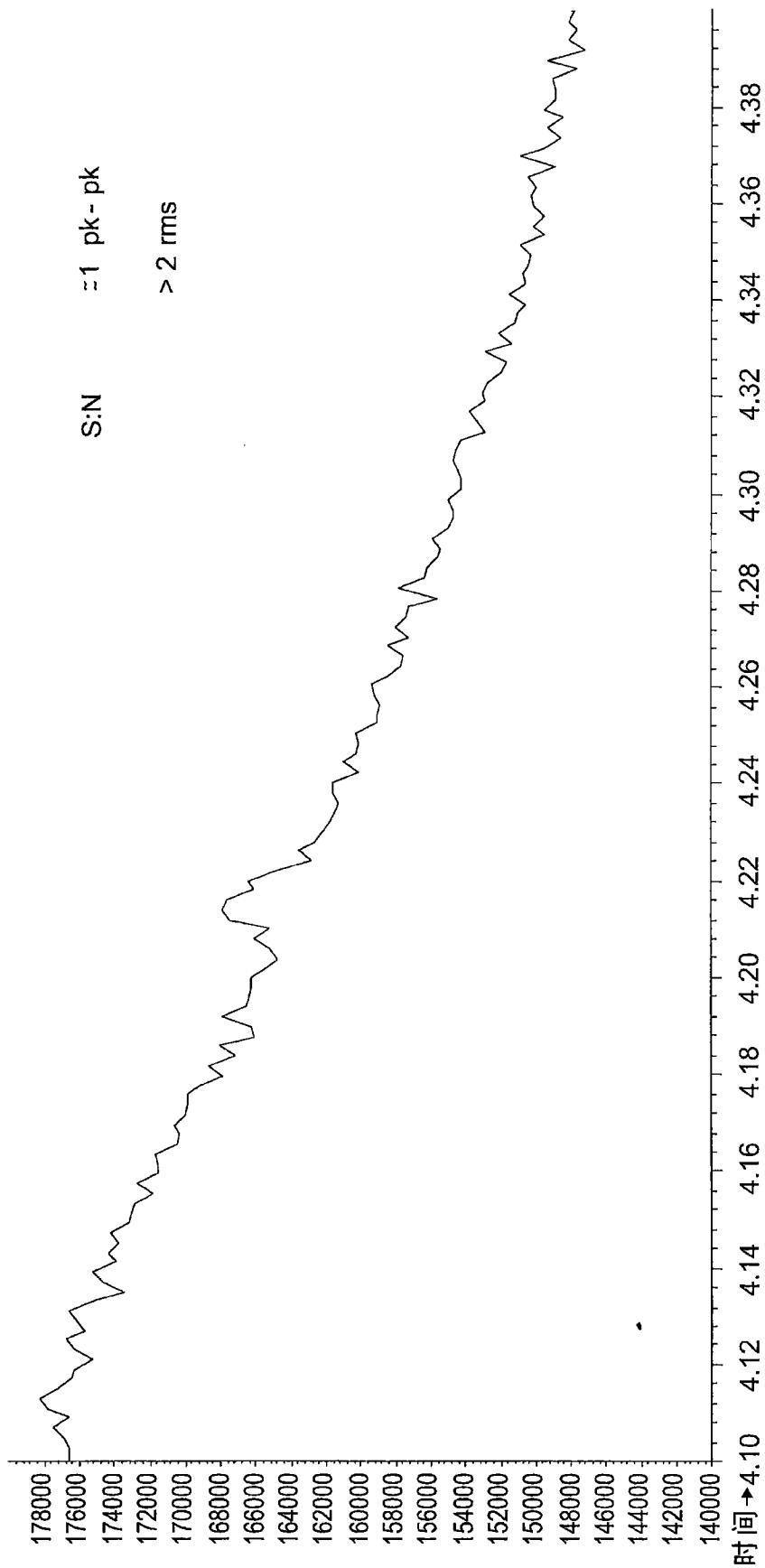
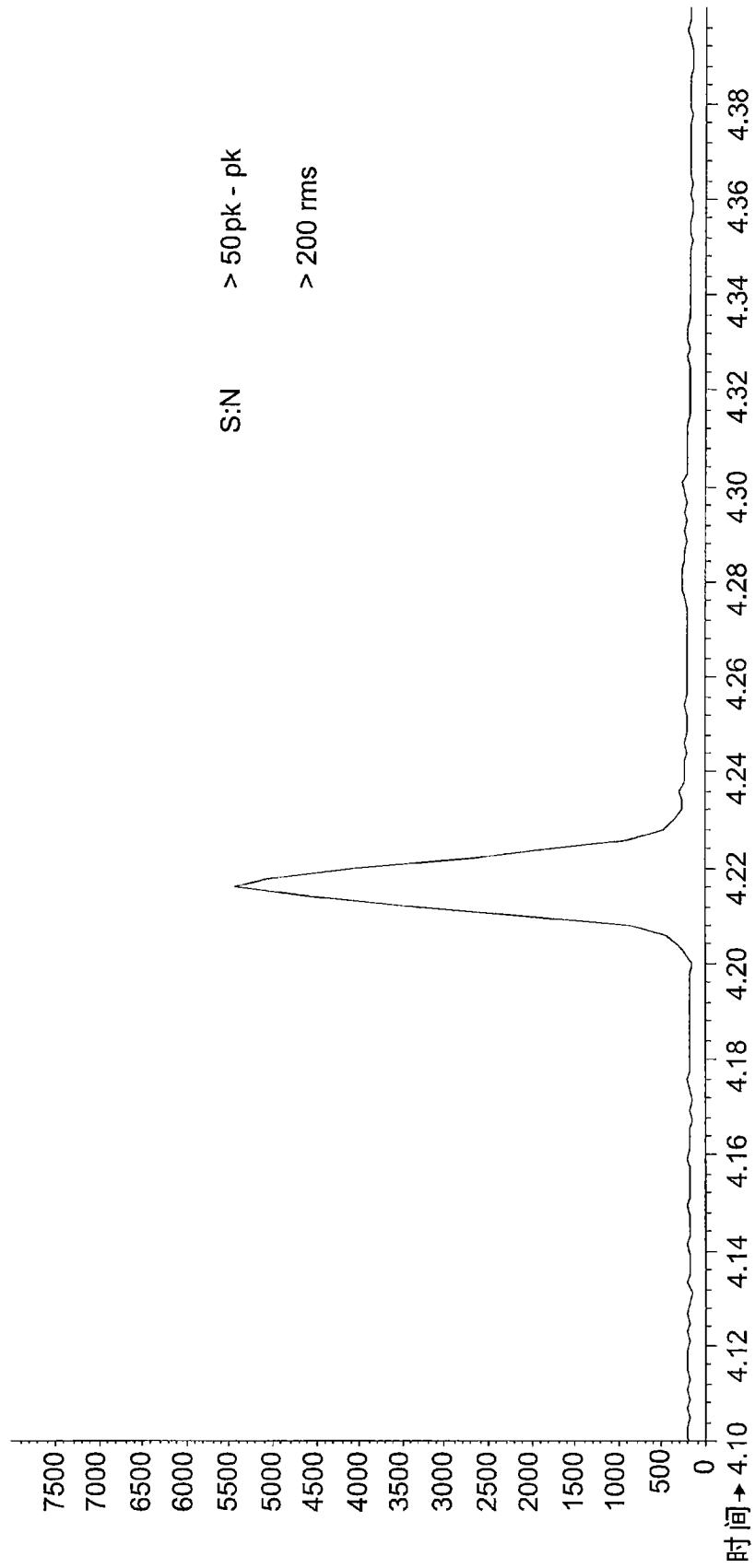


图 6A



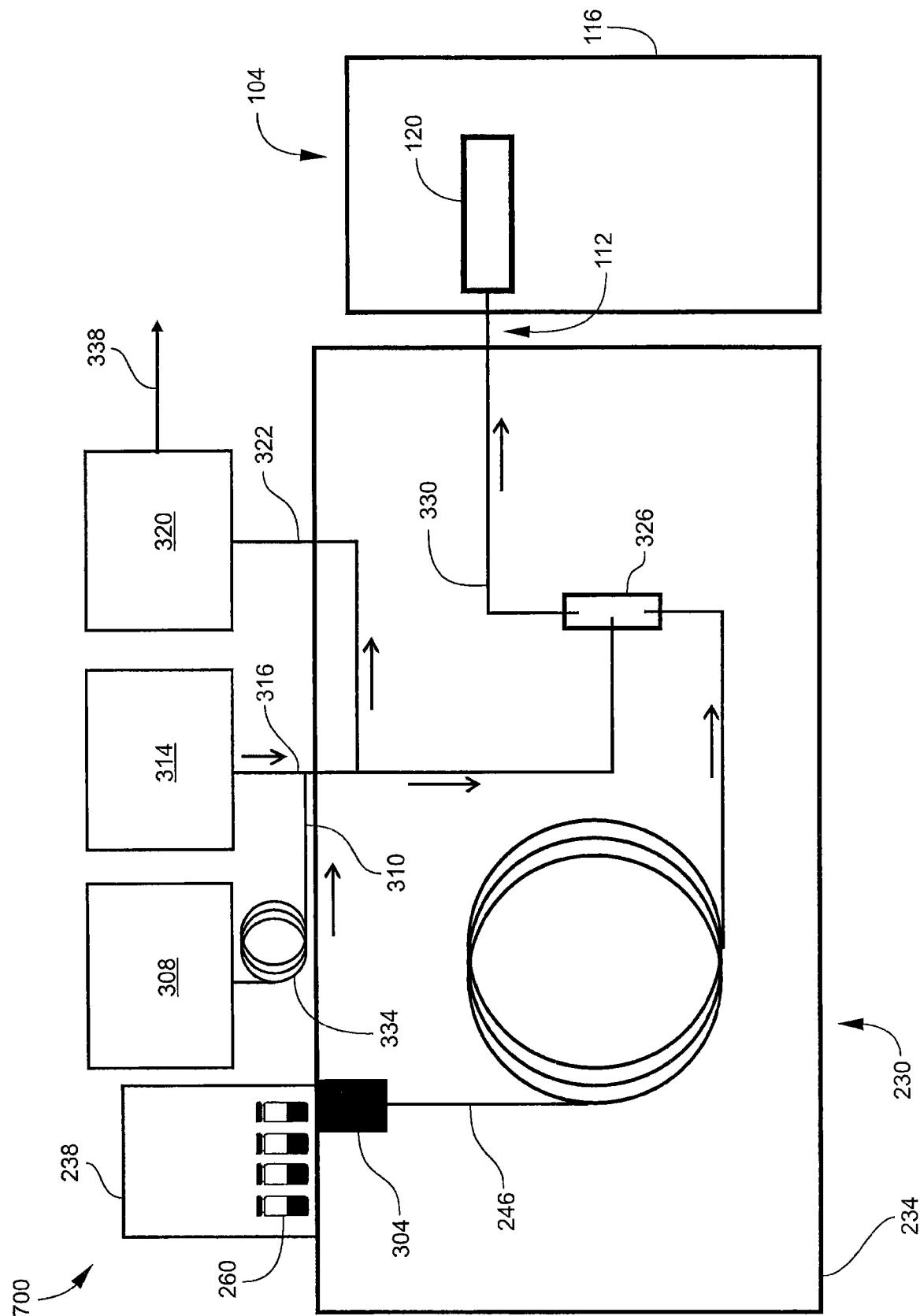


图 7

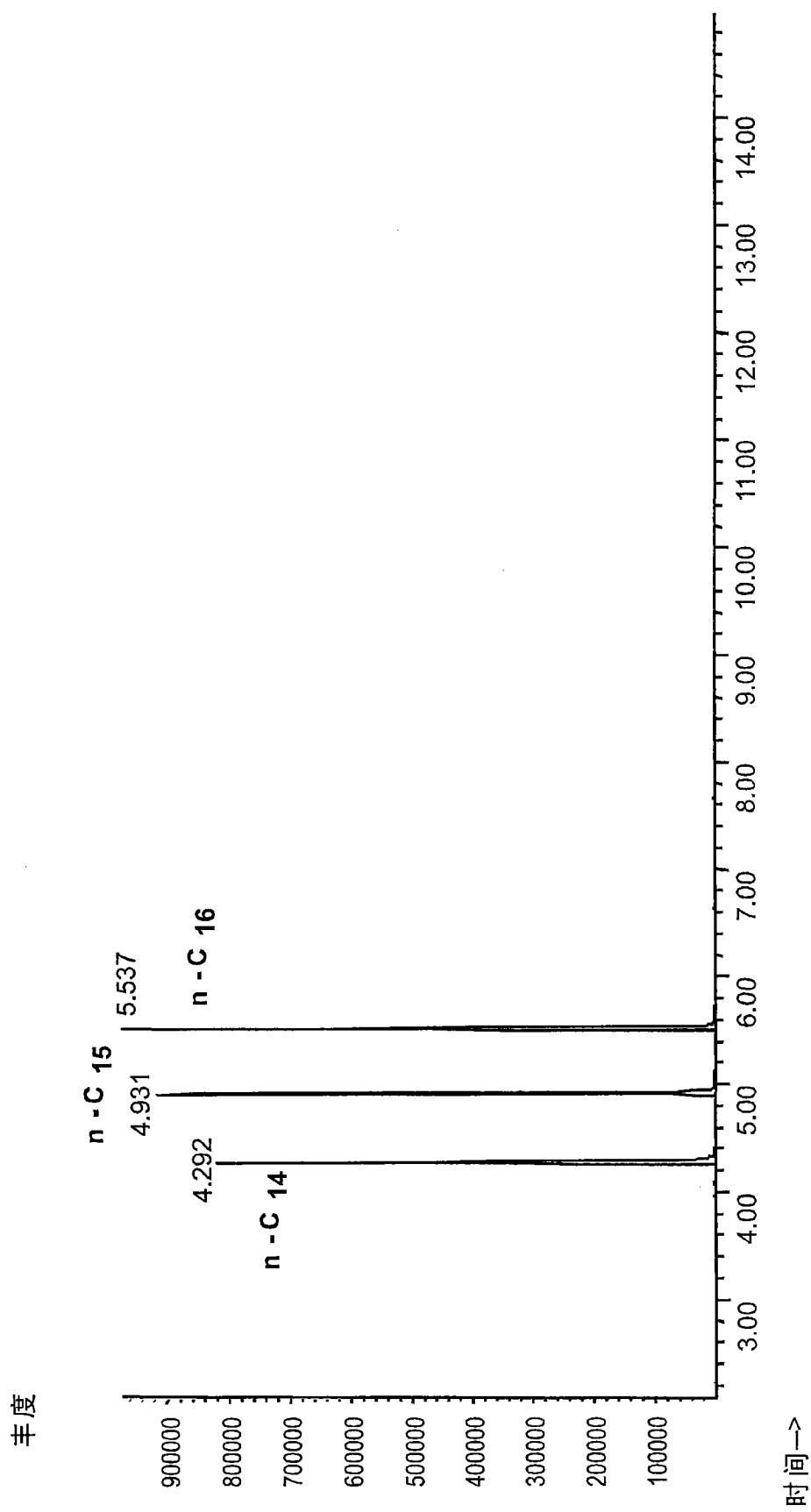


图 8

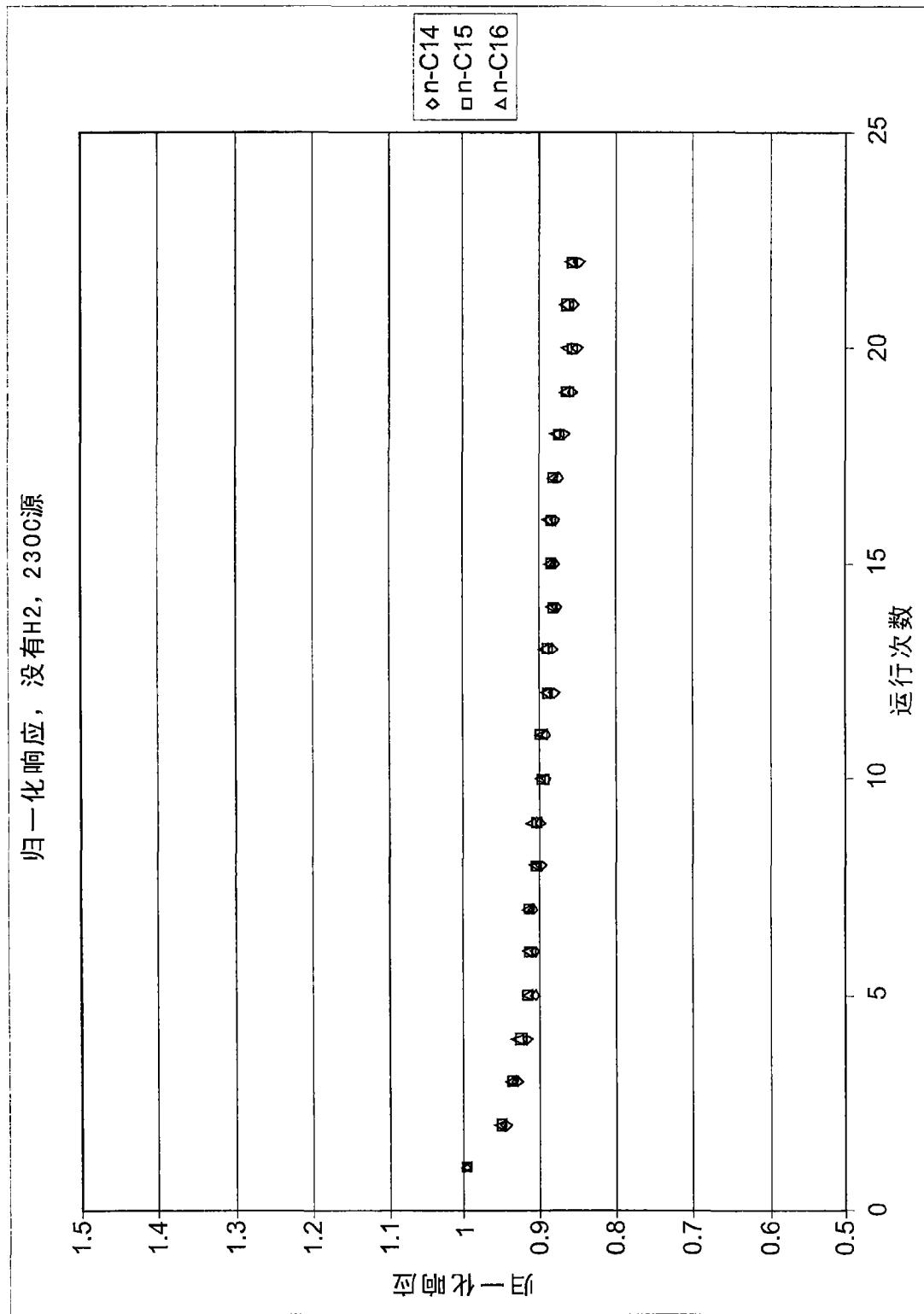


图 9

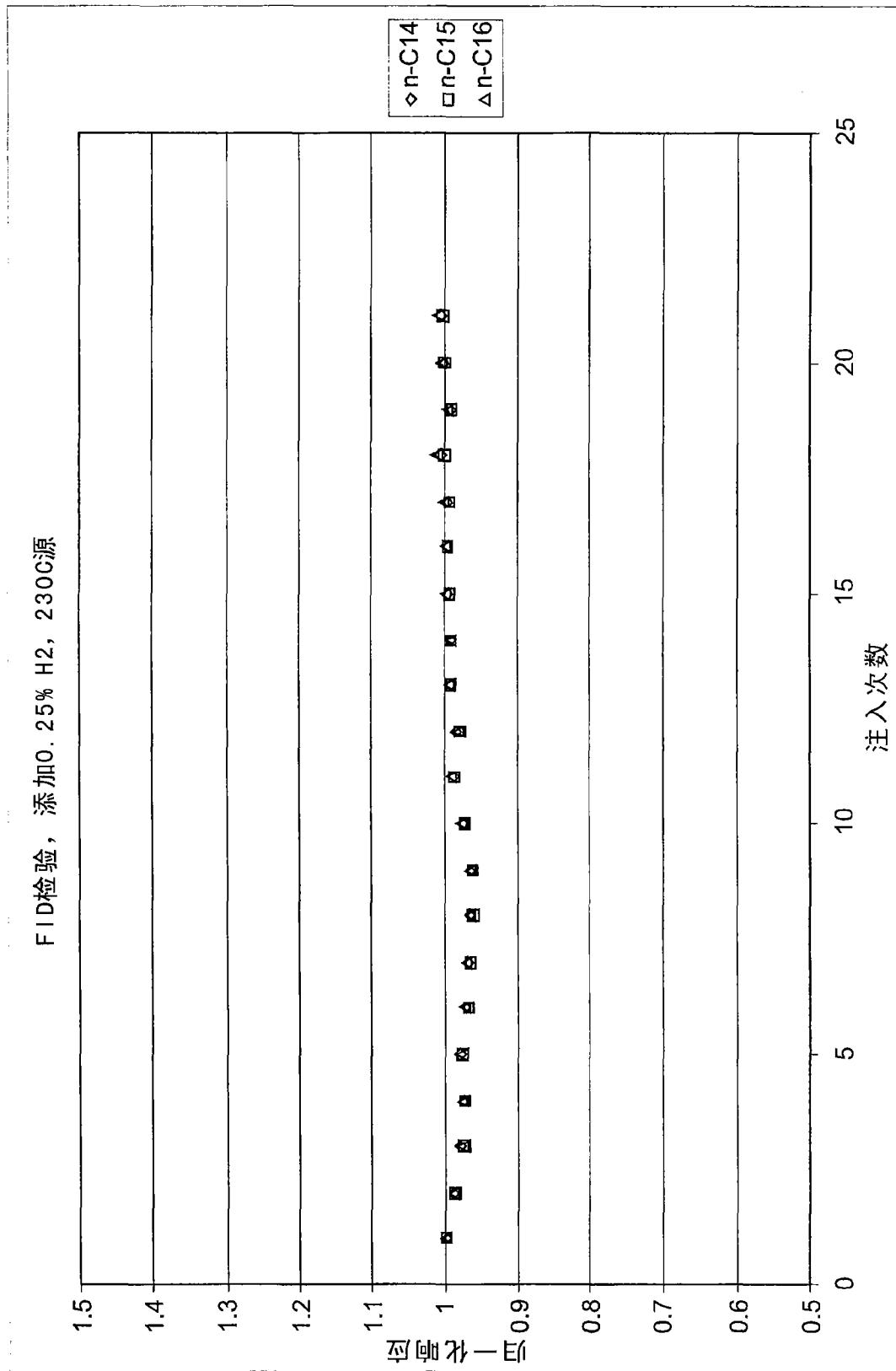


图 10

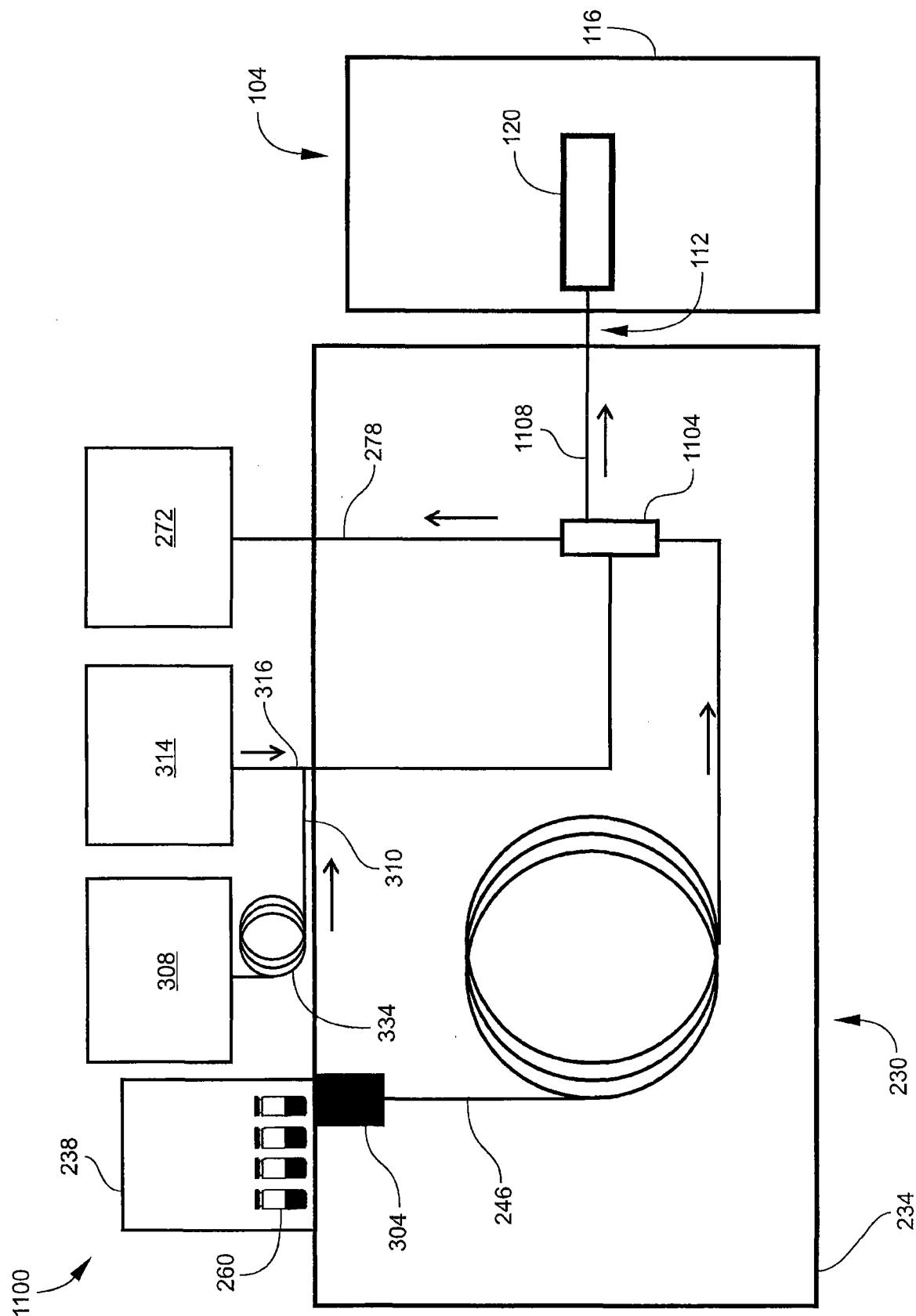


图 11

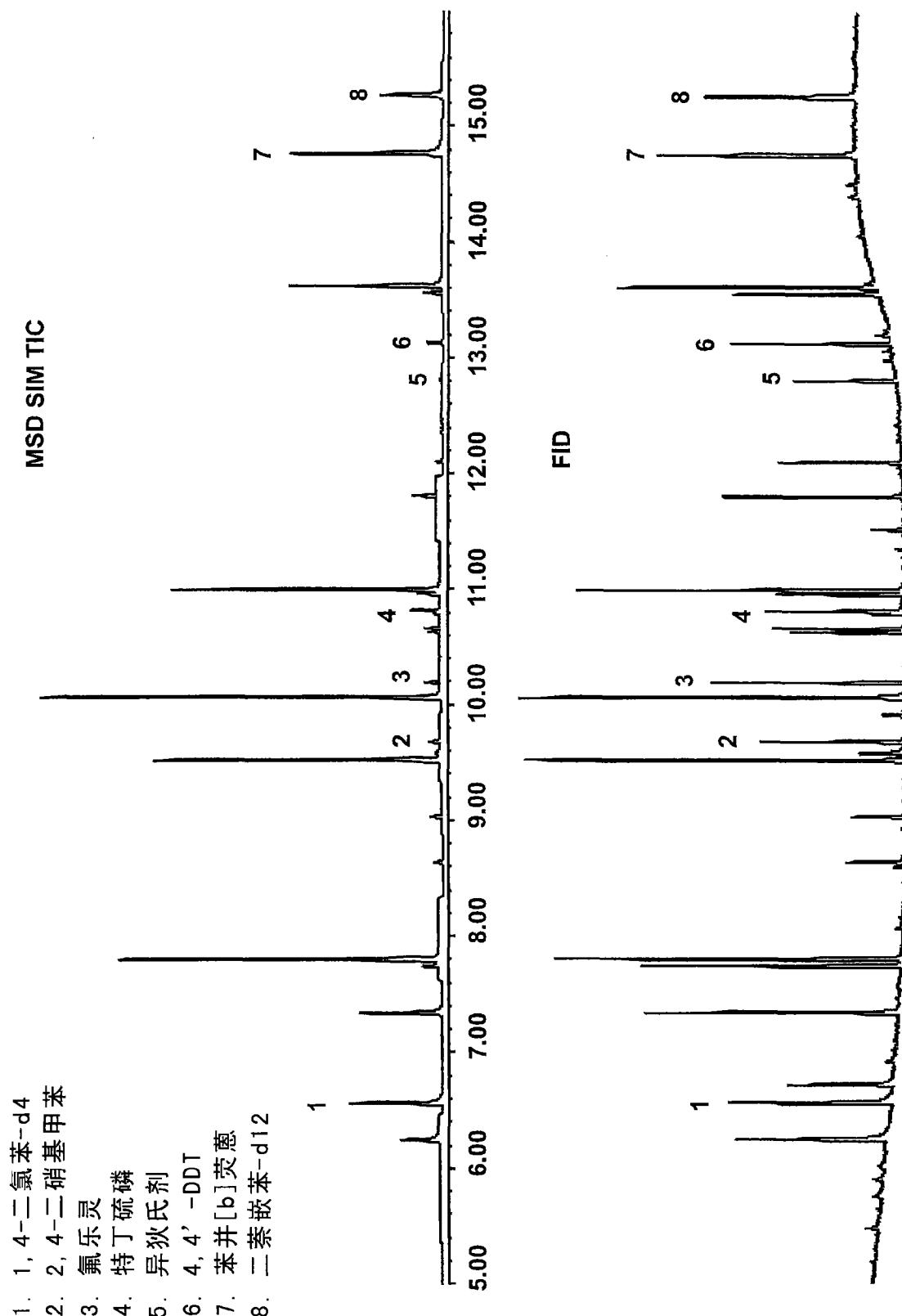
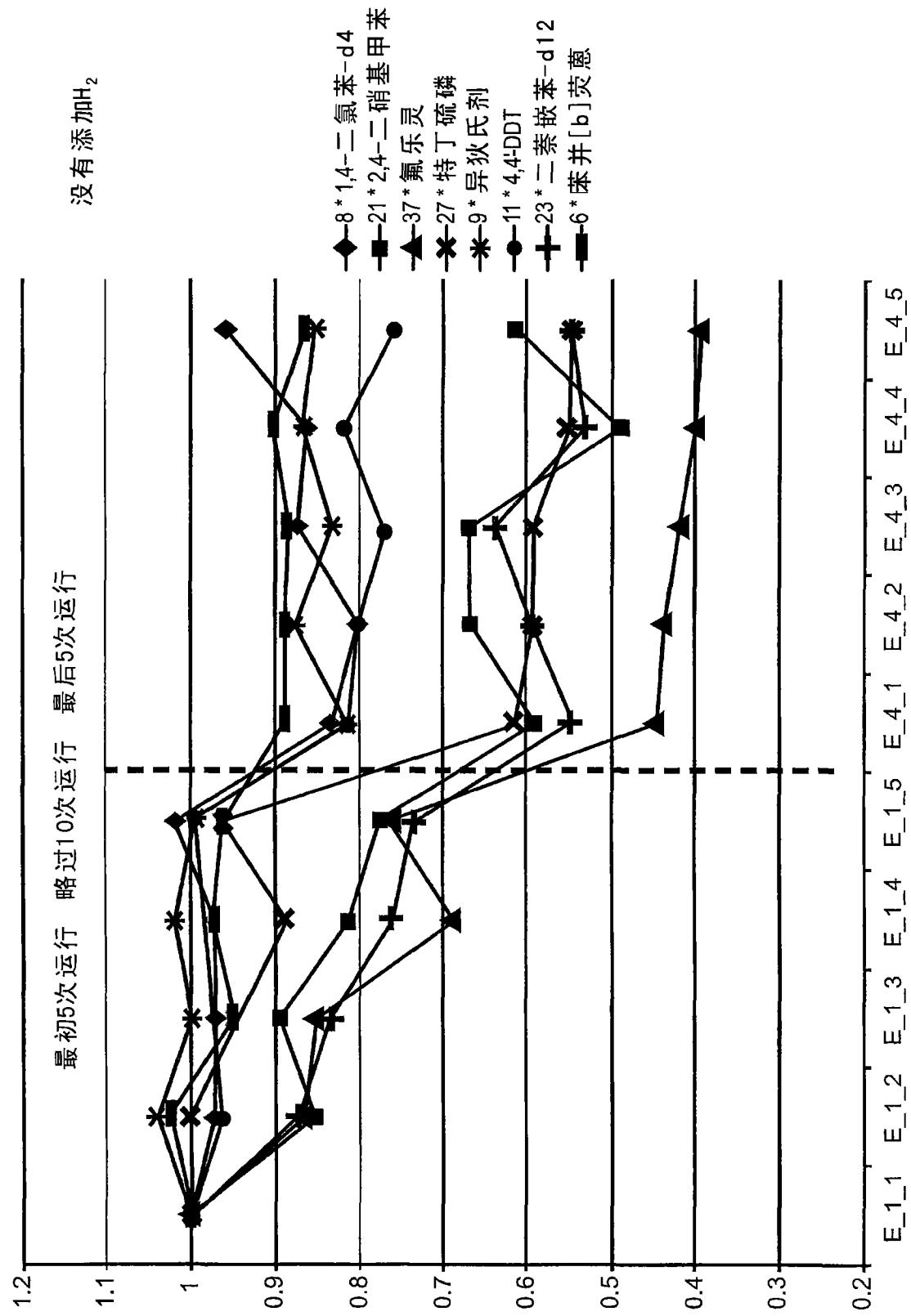


图 12



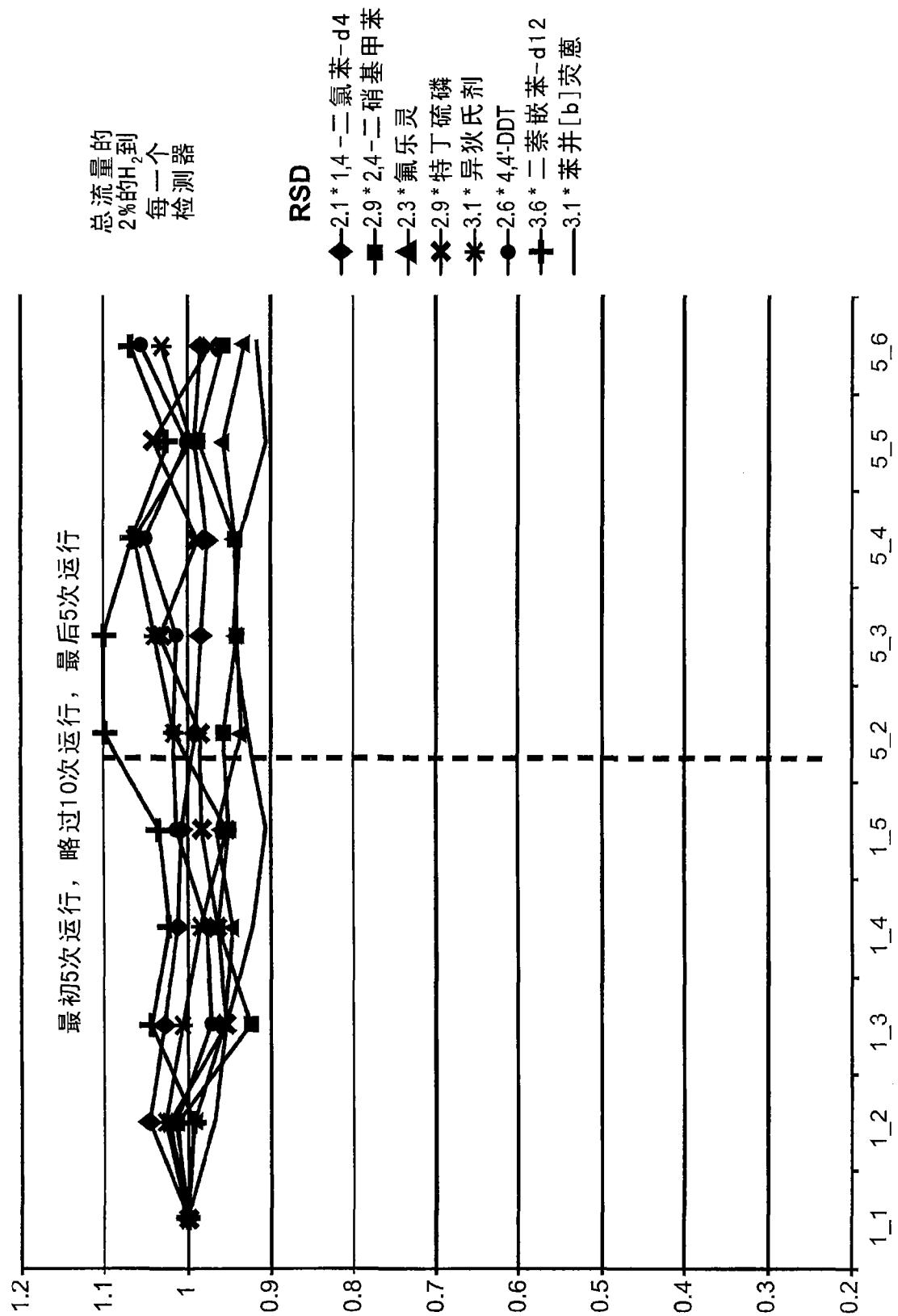


图 14

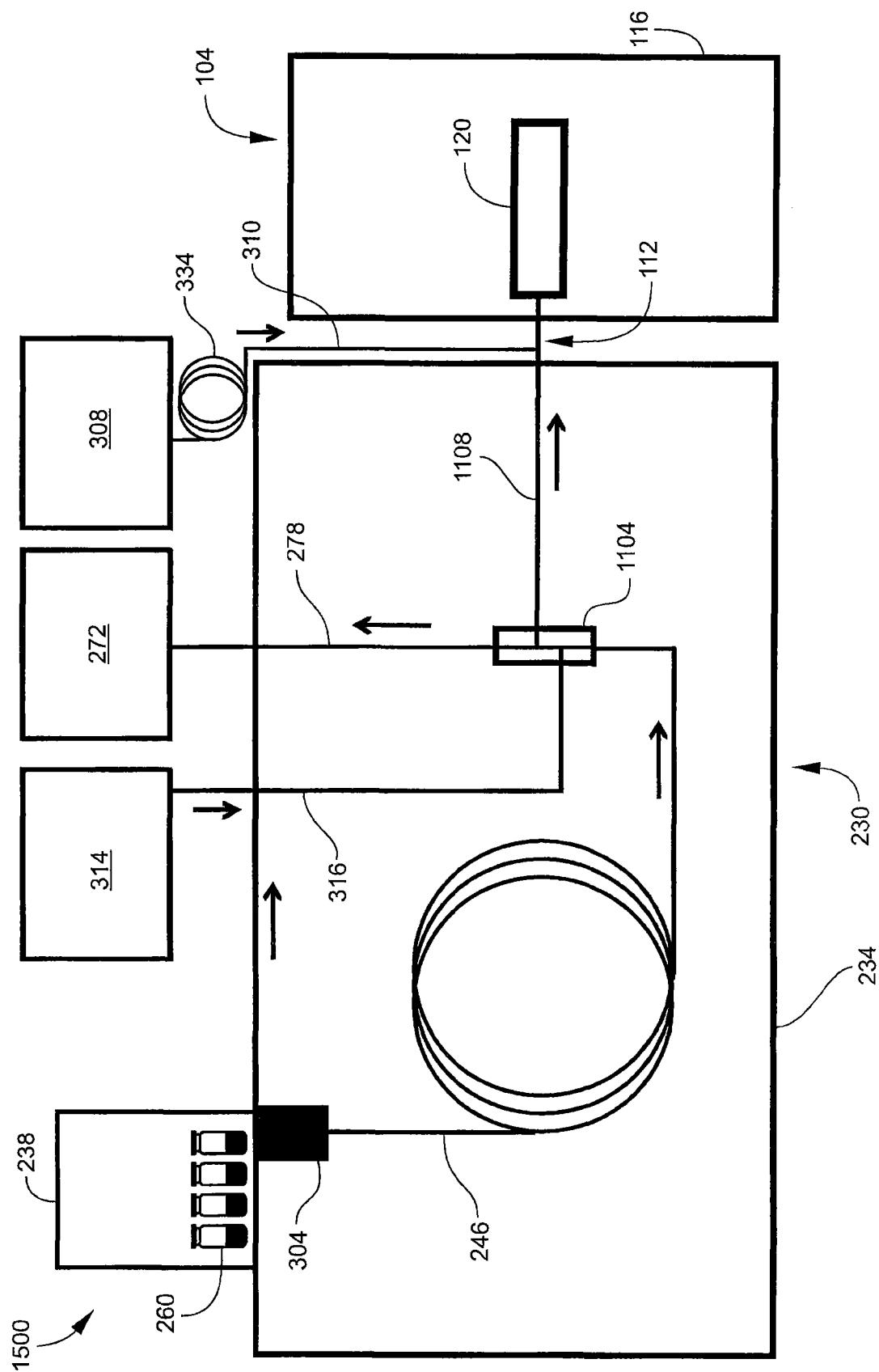


图 15

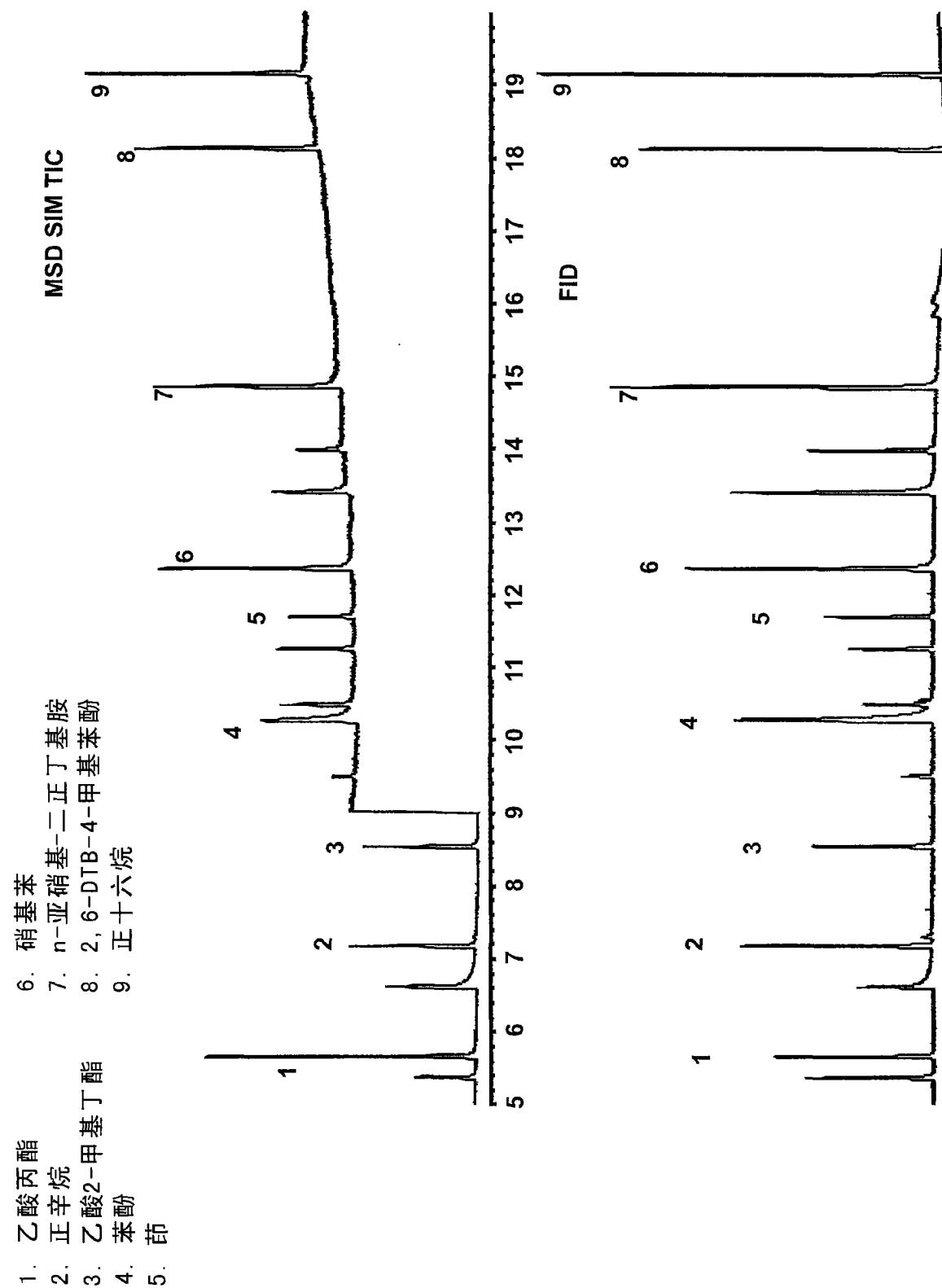


图 16

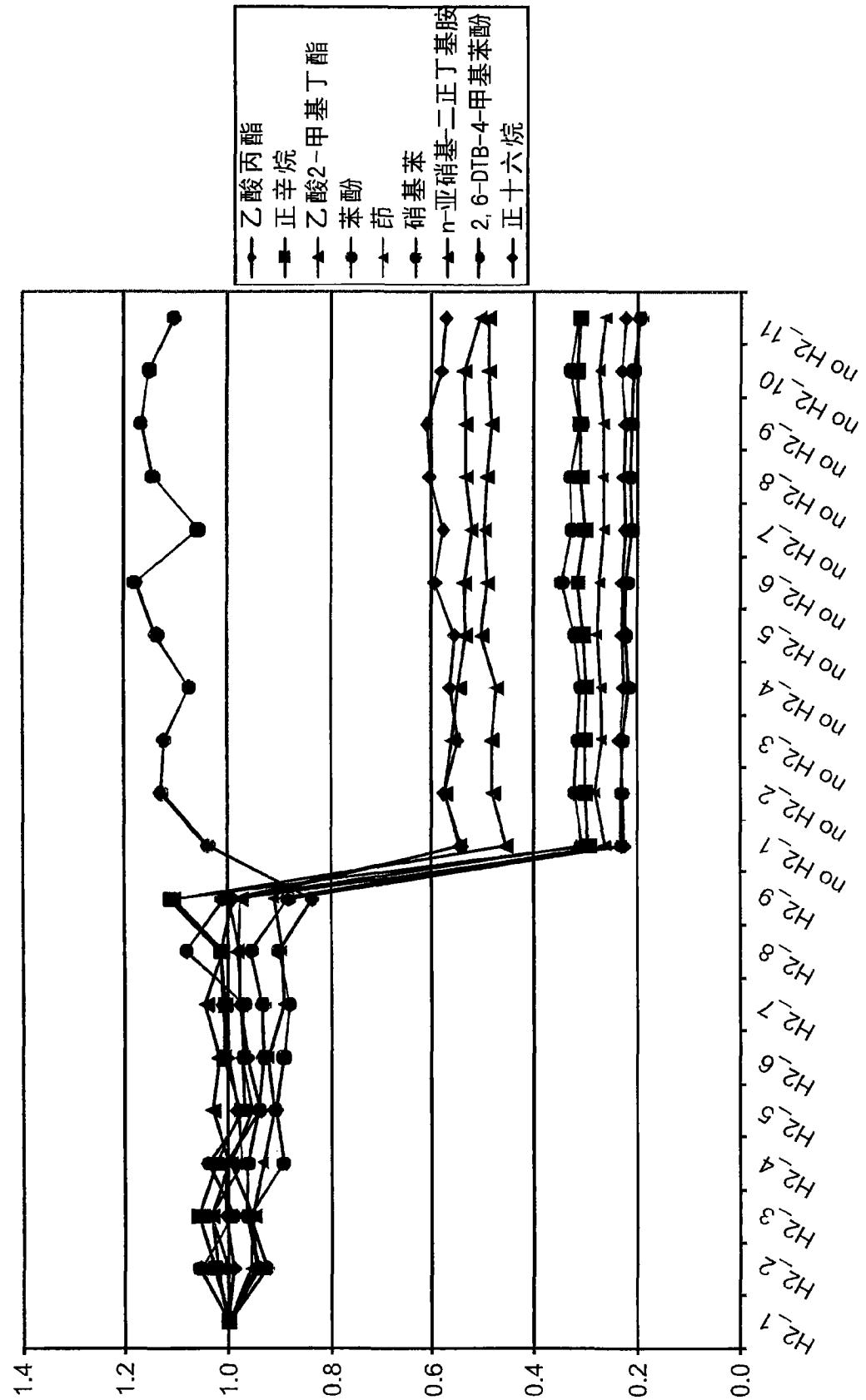
在添加和不添加H<sub>2</sub>的情况下水中的混合物的溶剂检验

图 17

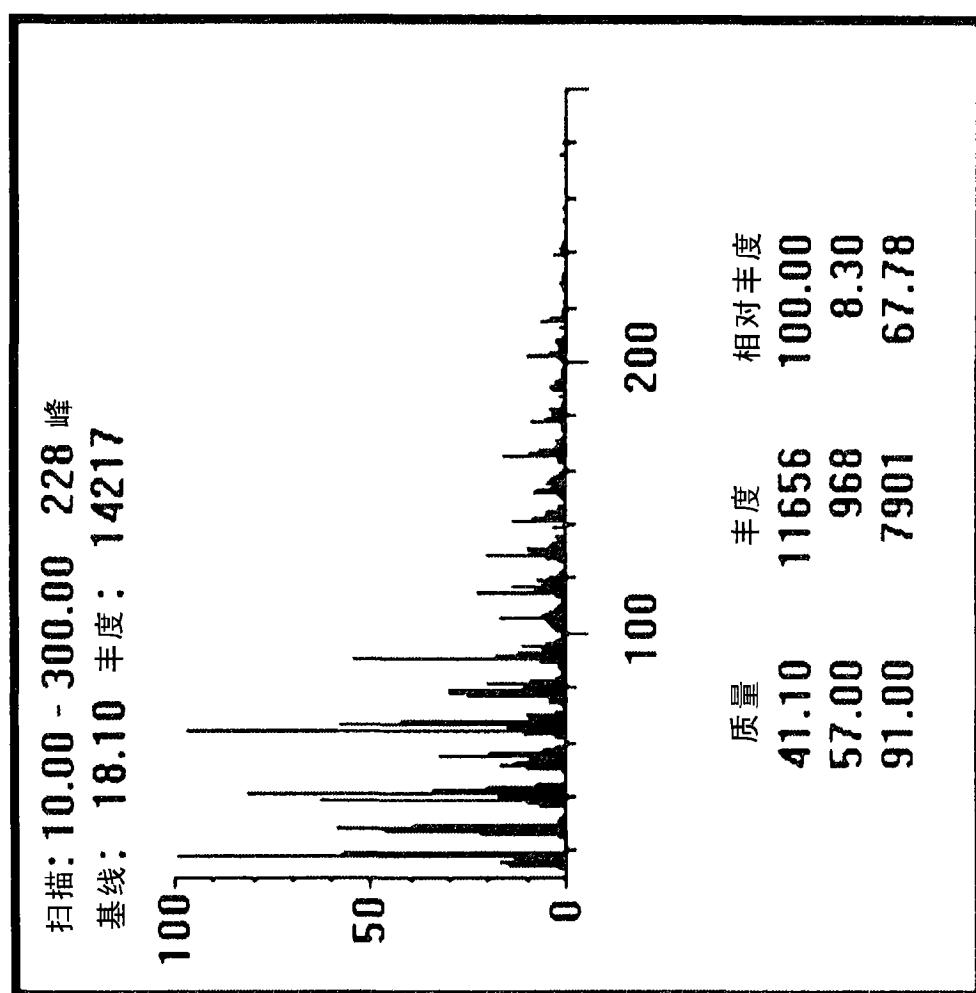


图 18

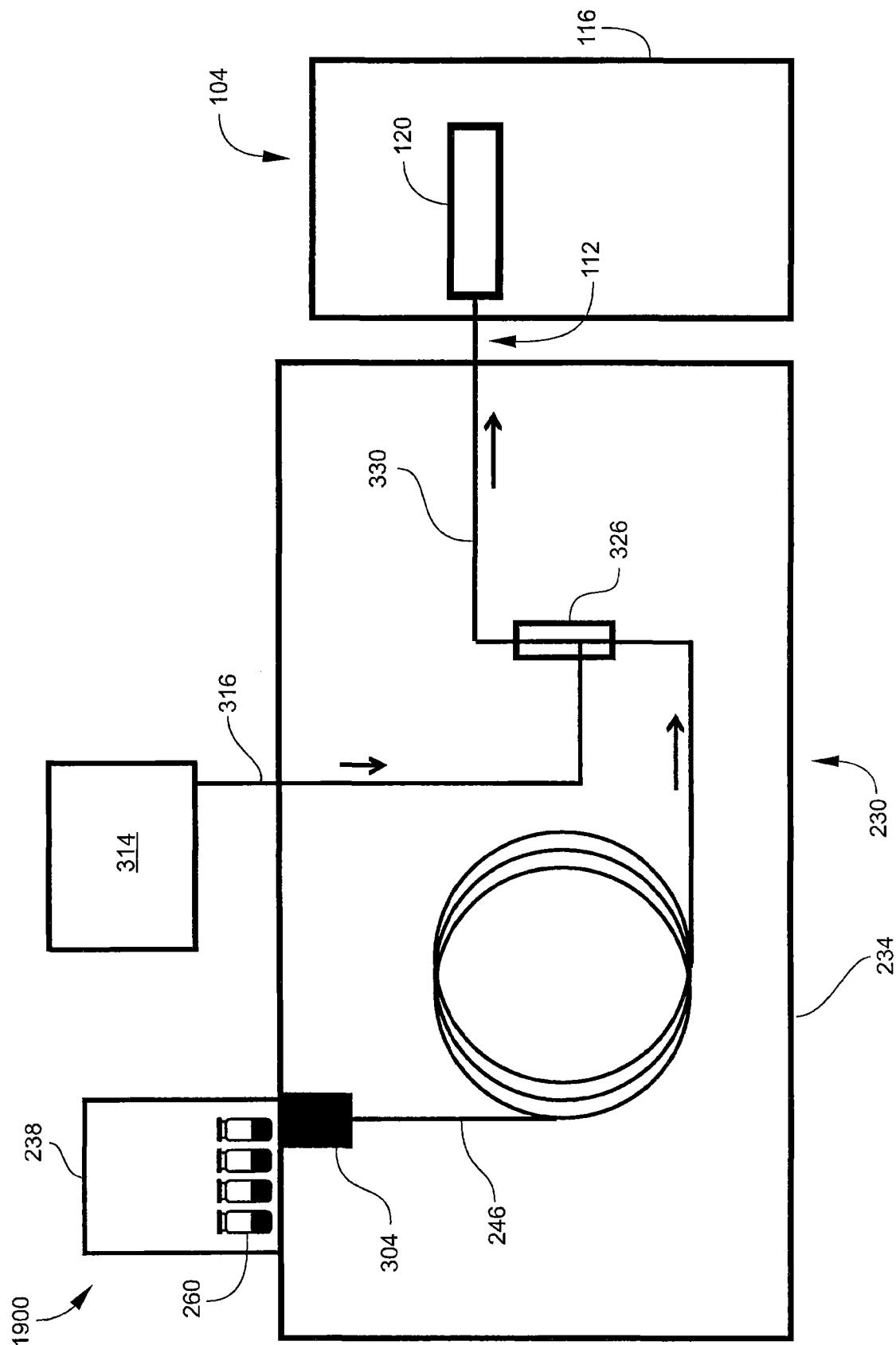


图 19

1 非他明  
 2 苏非他明  
 3 安非他明  
 4 安非他明  
 5 二甲基甲基安非他明 (MDMA)  
 6 二甲基甲基安非他明 (MDMA)  
 7 乙基安非他明  
 8 丙基安非他明  
 9 二甲基氨基安非他明 (MDMA)  
 10 二甲基氨基安非他明 (MDMA)  
 11 二甲基氨基安非他明 (MDMA)  
 12 二甲基氨基安非他明 (MDMA)  
 13 二甲基氨基安非他明 (MDMA)  
 14 二甲基氨基安非他明 (MDMA)

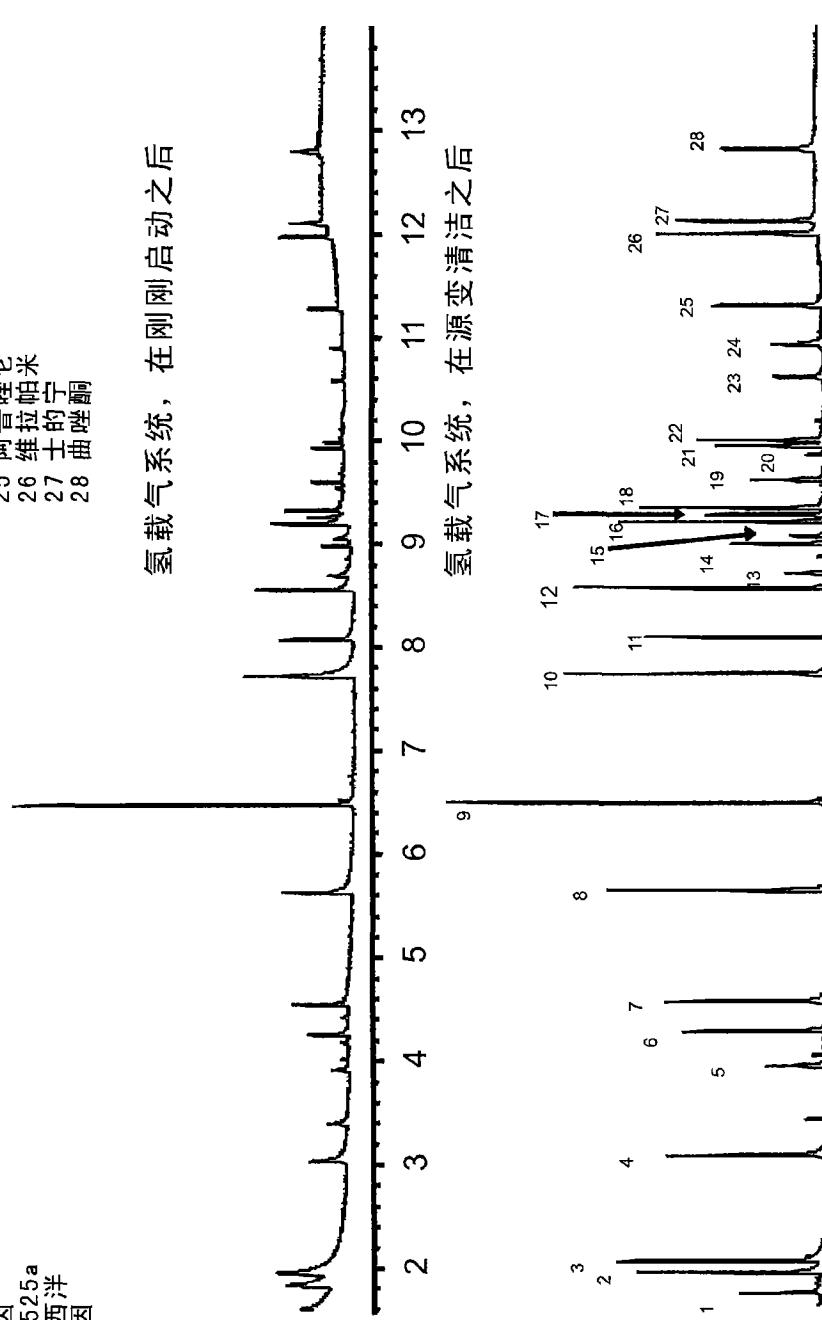


图 20