



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118922911 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 08

(21) 申请号 202280093727.1

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2022.03.31

H01J 49/24 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/016938 2022.03.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/188410 JA 2023.10.05

(71) 申请人 株式会社日立高新技术

地址 日本东京

(72) 发明人 石黑浩二

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

专利代理师 陈力奕 宋俊寅

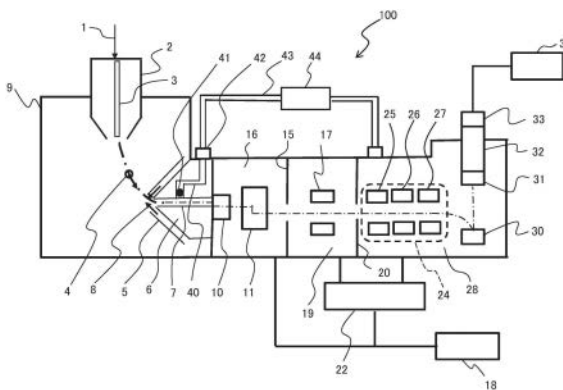
权利要求书1页 说明书14页 附图7页

(54) 发明名称

分析装置

(57) 摘要

本发明提供一种分析装置,在停止向真空泵供电时,能够通过简单的结构降低气体向真空泵的流入量。分析装置(100)包括:产生带电粒子的带电粒子产生源(2);内部为真空的真空室(16、19、28);将带电粒子从带电粒子产生源(2)导入真空室(16)的细孔(7);以及与真空室(16、19、28)连接的真空泵(18、22),在分析装置(100)中,包括能够密封细孔(7)的密封栓(41),密封栓(41)在停止向真空泵(18、22)通电时密封细孔(7)。



1. 一种分析装置, 包括:

产生带电粒子的带电粒子产生源; 内部为真空的真空室; 将所述带电粒子从所述带电粒子产生源导入所述真空室的细孔; 以及与所述真空室连接的真空泵, 所述分析装置的特征在于,

包括能够密封所述细孔的密封栓,

所述密封栓在停止向所述真空泵通电时, 对所述细孔进行密封。

2. 如权利要求1所述的分析装置, 其特征在于,

所述密封栓在对所述真空泵通电时, 利用所述细孔与所述真空室之间的压力差来进行动作, 打开所述细孔。

3. 如权利要求2所述的分析装置, 其特征在于, 包括:

与所述细孔的中间部相连接的栓孔; 以及

将所述栓孔与所述真空室进行连接的旁通配管,

所述密封栓由所述栓孔进行支承。

4. 如权利要求3所述的分析装置, 其特征在于,

包括阀, 所述阀对所述栓孔与所述真空室之间的连接、和所述栓孔与大气压环境的空间之间的连接进行切换,

所述阀在停止向所述真空泵通电时, 打开所述栓孔与所述大气压环境的空间之间的连接, 在对所述真空泵通电时, 打开所述栓孔与所述真空室之间的连接。

5. 如权利要求4所述的分析装置, 其特征在于,

所述真空室由被差动排气的多个房间构成,

所述旁通配管与所述栓孔和所述真空室中真空度最大的房间相连接。

6. 如权利要求1所述的分析装置, 其特征在于,

所述密封栓在对所述真空泵通电时, 利用电磁力来进行动作, 打开所述细孔。

7. 如权利要求6所述的分析装置, 其特征在于, 包括

与所述细孔的中间部相连接的栓孔; 以及

设置于所述栓孔的电磁致动器,

所述密封栓由所述电磁致动器支承而保持在所述栓孔中。

8. 如权利要求1所述的分析装置, 其特征在于,

所述真空泵是涡轮分子泵。

分析装置

技术领域

[0001] 本发明涉及质量分析装置等分析装置。

背景技术

[0002] 质量分析装置包括：使样品离子化的离子源；根据质量将离子进行分离的分离部；以及测定分离出的离子的测定部等。将样品中含有的成分离子化成可电磁分离的离子后，导入分离部。分离部由真空室构成，以确保离子的飞程，根据质量电荷比来分离离子。在测定部中，利用电子倍增管等来检测按每个质量进行分离后的离子的强度。

[0003] 真空室被划分为多个房间，对每个房间进行差动排气。在前段侧的真空室中收纳有分离部，连接有粗抽用的干泵等。在后段侧的真空室中收纳有分离部、测定部，并连接有主抽用的涡轮分子泵。在收纳有离子源的容器与真空室之间设置有离子导入电极。

[0004] 在离子导入电极中，在收纳有离子源的容器侧设置有产生电场的计数器板。另外，以贯通离子导入电极的方式，形成有将收容有离子源的容器与真空室之间进行连通的细孔。由离子源从样品中生成的离子因离子源与计数器板之间电位差、收纳有离子源的容器与真空室之间的压力差而通过细孔导入真空室。

[0005] 近年来，要求进一步提高质量分析装置的灵敏度。若使向收纳于真空室的测定部导入离子的导入量增大，则离子的检测灵敏度提高。但是，以往，在离子导入电极上形成的细孔具有较高的流路阻力。如果扩大细孔的孔径，则流路阻力被抑制，因此可期待离子的导入量增大。但是，如果扩大细孔的孔径，则气体的流入量也增大，因此会导致真空室的真空度降低。

[0006] 为了提高离子检测的灵敏度，还需要使真空室的真空度维持得较高。高真空度可以通过排气速度大的真空泵来实现。但是，排气速度大的真空泵其装置较大型，设备成本高。近来，在扩大细孔的孔径的同时，增加真空泵的台数，以应对这样的问题。

[0007] 在质量分析装置中，当电力供给系统发生停电时，存在向真空泵的供电停止的问题。如果停止向真空泵供电，则不能进行差动排气，粗抽用的泵停止，主抽用的泵会承受过大的压力。停止向真空泵供电会导致真空泵的损伤，因此采用保护真空系统的对策。

[0008] 在专利文献1中公开了具有先导阀的真空泵切断阀。当初级泵起动时，先导阀处于关闭状态，从初级泵的排出/排气侧切断真空泵切断阀（参照第0030段）。另一方面，若初级泵失去动力，则成为打开的状态，会将真空泵切断阀暴露至初级泵的排出/排气侧（参照第0031段）。

[0009] 在专利文献2中，公开了在中间压力部设置有漏泄阀的大气压离子化质量分析计。当对中间压力部进行排气的真空泵和对分析部进行排气的真空泵停止时，漏泄阀打开，向中间压力部导入惰性气体。代替设置在第二细孔电极部的真空保持阀或设置在涡轮分子泵上部的蝶阀而设置有漏泄阀。

[0010] 在专利文献3中公开了一种真空装置，该真空装置具备以不使真空泵破损的方式通过互锁进行开闭的阀。在该真空装置中，在涡轮分子泵的旋转中干泵停止时，通过瞬时关

闭排气侧及吸气侧的阀这样的硬互锁,来保护涡轮分子泵。

[0011] 在专利文献4中公开了具备涡轮分子泵和电动阀的排气装置。在该排气装置中,设置在粗抽泵与涡轮分子泵的排气口之间的电动阀和设置在涡轮分子泵与腔室之间的电动阀在停电发生时被关闭。

现有技术文献

专利文献

[0012] 专利文献1:日本专利特开2018-066370号公报

专利文献2:日本专利特开平06-068843号公报

专利文献3:日本专利特公平08-026857号公报

专利文献4:日本专利特开2002-147386号公报

发明内容

发明所要解决的技术问题

[0013] 如果分析装置的电力供给系统发生停电,则停止向真空泵供电,不再进行基于电力的驱动。但是,真空泵的旋转叶片由于惯性而暂时持续旋转。在旋转叶片停止之前的期间,气体继续流入真空泵的吸气侧。真空泵的吸气侧升压,对真空泵的旋转叶片施加过大的压力,因此存在真空泵损伤的问题。真空泵的使用寿命缩短,真空泵的旋转叶片破损、断裂。

[0014] 特别是当旋转叶片的驱动停止时,作为真空泵使用的涡轮分子泵从数万rpm左右的全旋转逐渐减速,持续旋转十几分钟左右后停止。涡轮分子泵的工作压力范围被限定,一般与粗抽用的真空泵并用。在发生停电时,基于粗抽用真空泵的涡轮分子泵的排气侧的排气也停止,因此对真空泵的旋转叶片的负荷扩大。

[0015] 近年来,在质量分析装置等领域中,为了提高离子的检测灵敏度,存在扩大细孔孔径的动向,所述细孔在收纳有离子源的容器与真空室之间进行连通。在扩大细孔孔径的情况下,向真空室导入的离子的导入量增大,但停电发生时流入真空泵的吸气侧的气体的流入速度、流入量也变大。由于对真空泵的旋转叶片施加过大的压力,因此设想真空泵损伤的可能性变高。

[0016] 一般来说,由于停电而引起的真空泵的损伤不会以那么高的概率发生。但是,一旦受到损伤,就需要更换,需要很大的设备成本。通常,作为停电的对策,也考虑使用不停电电源装置。但是,如果追加不停电电源装置,则整个分析装置变得大型,设备成本也高。因此,在停电发生时保护分析装置的真空泵时,希望以低成本使用单纯结构的对策。

[0017] 在专利文献1的技术中,由于以先导阀为边界产生压力差,因此有可能抑制真空室的急剧的真空度的降低。但是,先导阀设置在初级泵与真空泵之间。如果是这样的结构,则由于通过先导阀使流路阻力变大,所以真空泵的排气速度变慢,真空室的真空度变低。在要求高真空度的情况下,需要排气速度大的真空泵,装置整体变得大型,设备成本也高。

[0018] 在专利文献2的技术中,能够防止作为离子检测器的倍增器等的增益降低。但是,当在第二细孔电极部设置真空保持阀时,不仅产生第二细孔电极的细孔被污垢堵塞的问题和成本的问题,而且产生电场扰动的问题。另外,由于真空保持阀的动作引起的污垢的剥离,容易产生细孔堵塞的问题。需要进行去除污垢的维护作业,妨碍了质量分析的作业。如果发生电场扰动,则有可能影响带电粒子的轨道,使分离部中的离子透射率变低。另一方

面,如果在涡轮分子泵的上部设置蝶阀,则产生设备成本的问题。如果是通常的排气序列,则即使通过粗抽用的真空泵,也能够减轻对主抽用的涡轮分子泵的负荷。因此,在为了停电发生时而设置蝶阀的对策中,存在性价比问题。

[0019] 在专利文献3的技术中,在涡轮分子泵的吸气侧及排气侧设置有通过互锁进行开闭的阀。但是,通常,涡轮分子泵的吸气侧或排气侧的配管设置成比较大的内径。考虑到涡轮分子泵的排气速度,在这样的部位设置阀的情况下,流路阻力增大到不能忽视的程度。在添加了阀的合成电导中,有效排气速度变低。另外,产生消耗电力因阀自身的动作而增大的问题、和装置整体变大型的问题。

[0020] 在专利文献4的技术中,在粗抽泵与涡轮分子泵的排气口之间、涡轮分子泵与腔室之间设置有电动阀。但是,与专利文献3的情况同样,在涡轮分子泵的吸气侧或排气侧设置有电动阀的情况下,有效排气速度变低。另外,产生消耗电力因阀自身的动作而增大的问题、和装置整体变大型的问题。

[0021] 因此,本发明的目的在于提供一种分析装置,在停止向真空泵供电时,能够通过简单的结构降低气体向真空泵的流入量。

解决技术问题的技术方案

[0022] 为了解决上述课题,本发明所涉及的分析装置包括:产生带电粒子的带电粒子产生源;内部为真空的真空室;将所述带电粒子从所述带电粒子产生源导入到所述真空室的细孔;以及与所述真空室连接的真空泵,在所述分析装置中,包括能够密封所述细孔的密封栓,所述密封栓在停止向所述真空泵通电时,密封所述细孔。

发明效果

[0023] 根据本发明,能够提供一种分析装置,在停止向真空泵供电时,能够通过简单的结构降低气体向真空泵的流入量。

附图说明

[0024] 图1是表示本发明的实施方式所涉及的分析装置的结构图。

图2A是表示分析装置中的压力式密封栓的动作图。

图2B是表示分析装置中的压力式密封栓的动作图。

图3是说明分析装置中的栓孔的形成法的图。

图4是表示分析装置中的栓孔的结构例的图。

图5是表示分析装置中的栓孔的结构例的图。

图6是表示分析装置中的栓孔的结构例的图。

图7A是表示分析装置中的电磁式密封栓的动作图。

图7B是表示分析装置中的电磁式密封栓的动作图。

具体实施方式

[0025] 以下,参照附图,对本发明的一个实施方式所涉及的分析装置进行说明。另外,以下各图中对共通的结构标注相同标号,并省略重复的说明。

[0026] 图1是表示本发明的实施方式所涉及的分析装置的结构图。

如图1所示,本实施方式的分析装置100包括产生离子(带电粒子)的离子源(带电

粒子产生源) 2、内部为真空的真空室16、19、28、真空泵18、22等。分析装置100包括能够密封将离子源2产生的离子从离子源2导入真空室16的第一细孔7(导入孔)的密封栓41。

[0027] 在图1中,作为分析装置100,示出了具备基于电喷雾离子化法(Electro Spray Ionization(电喷雾离子源):ESI)的离子源2的质量分析装置。在分析装置100中,对样品溶液1中含有的成分进行质量分析。作为密封栓41,包括根据气压差和自重而动作的压力式。

[0028] 离子源2使样品溶液1中含有的样品离子化而产生离子。由离子源2生成的离子4被释放到离子源容器9的内部。离子源2固定于离子源容器9。离子源容器9例如由铝合金、不锈钢等金属形成。离子源容器9在ESI中为大气压气氛。

[0029] 真空室16、19、28被划分为多个房间。在图1中,真空室16、19、28由第一差动排气室16、第二差动排气室19、分析室28构成。

[0030] 离子源容器9和第一差动排气室16被离子导入电极6隔开。在离子导入电极6上,以贯通中心的方式形成有第一细孔7。离子源容器9与第一差动排气室16通过第一细孔7相互连通。

[0031] 第一差动排气室16与第二差动排气室19被第一细孔电极15隔开。在第一细孔电极15上,以贯通中心的方式形成有第二细孔。第一差动排气室16与第二差动排气室19通过第二细孔相互连通。

[0032] 第二差动排气室19与分析室28被第二细孔电极20隔开。在第二细孔电极20上,以贯通中心的方式形成有第三细孔。第二差动排气室19与分析室28通过第三细孔相互连通。

[0033] 真空泵18、22与真空室16、19、28连接。涡轮分子泵22的进气侧与第二差动排气室19和分析室28连接。在第一差动排气室16和涡轮分子泵22的排气侧连接有干泵18的吸气侧。涡轮分子泵22是使旋转叶片与气体分子碰撞而弹出气体分子进行排气的泵。在气体分子多的气压下,由于对旋转叶片施加大负荷,所以排气侧通过干泵18进行排气。

[0034] 在第一差动排气室16中收纳有离子引导件11。在第二差动排气室19中收纳有离子热化器17。在分析室28中收纳有滤质器24。离子引导件11、离子热化器17和滤质器24构成分离离子的离子分析部。

[0035] 在分析室28中收纳有转换倍增极30、闪烁体31、光电子倍增管32。转换倍增极30、闪烁体31和光电子倍增管32构成检测离子的离子检测部。

[0036] 离子源2包括通过电喷雾离子化方法(ESI)对样品进行离子化的ESI离子源。离子源2具备毛细管3、未图示的样品导入管、电源等。样品导入管从离子源容器9的外部到离子源2的内部形成有样品溶液1的通路。毛细管3从离子源2的内部到离子源容器9的内部形成有样品溶液1的通路。

[0037] 毛细管3将样品溶液1的液滴喷射到离子源容器9的内部。毛细管3的前端部的内径例如设置为几十~几百 μm 。毛细管3与未图示的电源电连接。从电源向毛细管3施加几kV的正电压或负电压。样品溶液1通过未图示的注射器泵等导入样品导入管后,进入毛细管3。然后,一边在毛细管3中施加高电压,一边喷射到离子源容器9的内部。

[0038] 在离子源2中可以设置未图示的雾化器管。雾化器管可与毛细管3同心地进行配置,以围绕在毛细管3的周围。雾化器管喷射氮气、氩气等惰性气体。当样品溶液1从毛细管3喷射时,若惰性气体从雾化器管喷射,则可以使液滴微雾化。

[0039] 在离子源2中可以设置未图示的辅助加热气体管。辅助加热气体管可以与雾化器

管同心地进行配置,以围绕在雾化器管的周围。辅助加热气管喷射被加热的氮气等惰性气体。当从毛细管3喷射样品溶液1时,如果从辅助加热气管喷射被未图示的加热器加热到几百℃的惰性气体,则能够辅助离子化或液滴的微细化。

[0040] 样品溶液1从毛细管3的前端部向离子源容器9的内部作为液滴喷射。样品溶液1的液滴通过惰性气体的喷射而促进溶剂的蒸发或碰撞。当通过溶剂的蒸发或碰撞使得液滴的微细化进行时,液滴表面的电场增大。当电荷彼此之间的排斥力超过液滴的表面张力时,液滴发生分裂。所喷射的液滴通过重复分裂而微细化,最终产生单分子等级的离子4。

[0041] 在图1中,作为离子源2,具备基于电喷雾离子化法(ESI)的ESI离子源。根据ESI,能够检测微量液体中含有的正负离子。可以对高分子进行质量分析而不引起碎片化。但是,作为离子源2,也可以具备利用其他离子化方式的装置。

[0042] 作为其他离子化方式,可以举出大气压化学离子化法(Atmospheric Pressure Chemical Ionization:APCI)、化学离子化法(Chemical Ionization:CI)、电子冲击离子化法(Electron Impact:EI)等。离子源2可以包括使用微波的ECR(Electron Cyclotron Resonance:电子回旋共振)等离子体离子源、ICP(Inductively Coupled Plasma:电感耦合等离子体)离子源、潘宁离子源、激光离子源等。

[0043] 离子源容器9与第一差动排气室16之间具备离子导入电极6。离子导入电极6的上游侧设置为圆锥形状,下游侧设置为圆柱形状。在离子导入电极6的中心轴附近形成有第一细孔7。第一细孔7连通离子源容器9与第一差动排气室16。

[0044] 离子导入电极6的上游侧被计数器板5覆盖。计数器板5设置成圆锥形状。在计数器板5上以贯通中心的方式形成有直径为几mm的开口。计数器板5的开口与第一细孔7一起形成离子4的通路。

[0045] 计数器板5与未图示的电源电连接。从电源向计数器板5施加正电压或负电压。由离子源2生成的雾化气体中含有样品经离子化后的离子4、离子以外的中性粒子、未气化的样品溶液1的液滴。这些成分根据在毛细管3与计数器板5之间形成的电场、离子源容器9与第一差动排气室16之间的压力差,从离子源容器9导入第一细孔7。

[0046] 计数器板5与离子导入电极6之间形成有气体流路。在气体流路中,计数器气体8从第一细孔7的入口侧向离子源容器9的内部侧流动。作为计数器气体8,可以举出氮气等惰性气体。通过向反方向喷射计数器气体8,从而防止离子以外的中性粒子或样品溶液1的液滴侵入第一细孔7。

[0047] 计数器板5、离子导入电极6通过未图示的加热器被加热到高温。例如,加热到约200℃。当计数器板5、离子导入电极6为高温时,能够使接近它们的样品溶液1的液滴气化。由于降低了样品溶液1相对于计数器板5、离子导入电极6的附着量,因此能够降低因污垢残留而引起的测定误差。

[0048] 由离子源2生成的离子4等利用电场或压力差而通过第一细孔7以及设置在第一细孔7下游的轴偏移部10导入至第一差动排气室16。第一细孔7例如作为截面为圆形的贯通孔而设置。第一细孔7的孔径可以设置为0.5mm以上1.5mm以下左右。第一细孔7的长度可以设置为几十mm。

[0049] 轴偏移部10具备连通第一细孔7与第一差动排气室16的细孔。轴偏移部10的细孔的中心轴相对于第一细孔7的中心轴偏心。由于偏心,在与第一细孔7的中心轴交叉的位置

形成有碰撞壁。轴偏移部10的细孔相对于碰撞壁偏移而开口。根据轴偏移部10,能够从离子等轻成分中分离样品溶液1的液滴等重成分。重成分与碰撞壁碰撞而不能通过轴偏移部10,另一方面,轻成分能够通过轴偏移部10而流入第一差动排气室16。

[0050] 第一差动排气室16被干泵18抽真空。第一差动排气室16在干泵18运转时维持在几百Pa左右的真空度。在第一差动排气室16中收纳有离子引导件11。

[0051] 离子引导件11由多极电极等构成,一边使离子4收敛一边使其透射。多极电极由金属、陶瓷等圆棒形成。在相邻的电极杆彼此之间施加正负相反的高频电压。离子4通过由电极杆包围的空间,由电场收敛,并且去除不需要的成分。

[0052] 离子引导件11的上游侧例如可以由8极构成,下游侧可以由4极构成。能使上游侧的电极组的中心轴和下游侧的电极组的中心轴在与离子的行进方向正交的方向上偏心。如果设置几mm左右的偏移,则能够在使规定的离子4透射的同时有效地去除离子以外的中性粒子等。

[0053] 在第一差动排气室16中收敛的离子4等利用电场、压力差而通过第二细孔导入至第二差动排气室19。第二细孔例如作为贯通设置为平板状的第一细孔电极15的贯通孔而设置。第二细孔的孔径可以设置为几mm。第一细孔电极15的厚度可以设置为几mm。

[0054] 第二差动排气室19被涡轮分子泵22抽真空。涡轮分子泵22的排气侧由干泵18进行排气。第二差动排气室19在涡轮分子泵22运转时维持在几Pa左右的真空度。在第二差动排气室19中收纳有离子热化器17。

[0055] 离子热化器17由多极电极等构成,在使离子4收敛的同时使离子4的动能衰减。多极电极由金属、陶瓷等圆棒形成。在相邻的电极杆彼此之间施加正负相反的高频电压。另外,导入氦、氮等中性气体。离子4通过由电极杆包围的空间,与中性气体分子碰撞的同时由电场收敛。由于离子4的动能因与中性气体分子的碰撞而降低,因此由频谱干涉引起的噪声降低,低质量数成分的灵敏度提高。

[0056] 在第二差动排气室19中收敛的离子4等利用电场、压力差而通过第三细孔导入至分析室28。第三细孔例如作为贯通设置为平板状的第二细孔电极20的贯通孔而设置。第三细孔的孔径可以设置为几mm。第二细孔电极20的厚度可以设置为几mm。

[0057] 分析室19被涡轮分子泵22抽真空。涡轮分子泵22的排气侧由干泵18进行排气。分析室28在涡轮分子泵22运转时维持在10-3Pa左右的真空度。在分析室28中收纳有滤质器24、转换倍增极30、闪烁体31和光电子倍增管32。

[0058] 滤质器24由第一滤质器25、碰撞室26和第二滤质器27构成。第一滤质器25和第二滤质器27由多极电极构成,控制高频电压、直流电压。碰撞室26由收纳有多极电极的单元构成,导入氦、氮等中性气体。

[0059] 通过控制电压,第一滤质器25仅使具有特定的质荷比(m/Z)的前体离子通过。碰撞室26使前体离子与中性气体分子碰撞。前体离子由于碰撞诱导解离而在化学键弱的部位开裂,解离规定的产品离子。通过控制电压,第二滤质器27仅使具有特定的质荷比(m/Z)的前体离子通过。

[0060] 根据多联式的滤质器24,仅分离从前体离子解离出的特定的产品离子。由于能够排除质量近似的检测对象外的离子的影响,所以能够对检测对象的产品离子进行高灵敏度的定量分析。由滤质器24分离出的产品离子射入转换倍增极30。

[0061] 转换倍增极30由二次电子倍增电极构成。二次电子倍增电极设置在真空气氛中,施加与检测对象的离子不同的极性的高电压。二次电子倍增电极在离子碰撞时产生二次电子。根据转换倍增极30,可以从产品离子中高效率地产生二次电子。

[0062] 闪烁体31将电子转换为光。由转换倍增极30产生的电子通过闪烁体31的逆光电子分光而转换为光。根据闪烁体31,产品离子的检测信号从二次电子转换为光。若进行光转换,则能够降低存在于分析室28内部的检测对象外的离子等的影响。

[0063] 光电子倍增管32将光转换为电子,并且放大电子。由闪烁体31转换后的光在光电子倍增管32中通过光电效应变换为电子后,由多个电子倍增电极级联状地放大。放大后的电子模拟信号由模拟/数字转换器33转换为数字信号。

[0064] 由离子检测部检测出的离子的检测结果作为质谱等显示在监视器34上。质谱包含从样品溶液1分离出的离子的质荷比(m/Z)、离子的检测强度等信息。通过将离子的检测结果与事先获取到的已知数据进行对照,可以对样品溶液1中含有的成分进行定性分析或定量分析。

[0065] 如图1所示,在本实施方式所涉及的分析装置100中,在离子导入电极6上,以与第一细孔7的中间部连接的方式设置有栓孔40。栓孔40的一端在第一细孔7的中间部进行开口。栓孔40的另一端在离子导入电极6的上部进行开口。在栓孔40中放入能够密封第一细孔7的密封栓41。

[0066] 栓孔40的另一端在离子导入电极6的上部经由真空接头42与旁通配管43连接。旁通配管43的另一端经由真空接头42与分析室28连接。作为旁通配管43,可以使用耐压或柔软性为真空对应的树脂管或金属管。在旁通配管43的中间部具有真空阀44。

[0067] 密封栓41设为利用旁通配管43形成的压力差和自重进行开闭动作的压力式。压力差通过旁通配管43形成在第一细孔7与分析室28之间。第一细孔7与有无向真空泵18、22通电无关,成为作为大气压气氛的离子源容器9与第一差动排气室16之间的中间压力。分析室28维持在真空室16、19、28中最大的真空度。

[0068] 密封栓41在发生停电时、停止向真空泵18、22通电时,由于自重而从栓孔40的内部落下到第一细孔7,从而使第一细孔7封闭。另一方面,密封栓41在存在对真空泵18、22的通电时,利用通过旁通配管43所形成的压力差从第一细孔7浮起到栓孔40的内部,从而使第一细孔7打开。

[0069] 发生停电时,如果停止向真空泵18、22的通电,则基于真空泵18、22的电力的驱动将停止。但是,即使向真空泵18、22的通电停止,真空泵18、22的旋转叶片也会因惯性而暂时持续旋转。离子源容器9为大气压气氛,而第一差动排气室16为真空气氛。因此,在真空泵18、22的旋转叶片停止之前的期间,有可能发生气体从离子源容器9向第一差动排气室16流入。

[0070] 当发生气体从离子源容器9向第一差动排气室16流入时,第一差动排气室16、第二差动排气室19以及分析室28的压力按照该顺序依次上升。当第一差动排气室16、第二差动排气室19、分析室28的压力上升时,真空泵18、22的吸气侧成为高压。由于对真空泵18、22的旋转叶片施加过大的压力,所以真空泵18、22有可能损坏。

[0071] 特别是,涡轮分子泵22的工作压力范围被限定,与粗抽用的干泵18并用。涡轮分子泵22的排气侧由干泵18进行排气。但是,在发生停电时,由于干泵18的排气也停止,所以对

涡轮分子泵22的旋转叶片的负荷容易变大。

[0072] 当真空泵18、22的吸气侧升压的速度、真空泵18、22的吸气侧与排气侧之间的压力差超过某个阈值时,旋转叶片受到显著的损伤。真空泵18、22的使用寿命缩短,真空泵18、22的旋转叶片破损、断裂。需要更换真空泵18、22,产生成本很大的问题。与干泵18相比,涡轮分子泵22的损伤和成本的问题显著。

[0073] 与此相对,如果设置密封栓41,则在停止向真空泵18、22通电时,能够无电力地密封第一细孔7,因此能够大幅降低气体从离子源容器9向第一差动排气室16的流入。当向真空泵18、22的供电停止时,可以通过简单的结构降低气体流入真空泵18、22的流入量。即使向真空泵18、22的通电停止,也能够减轻对旋转叶片的负荷,因此能够降低真空泵18、22的损伤,延长使用寿命。

[0074] 图2A及图2B是表示分析装置中的压力式密封栓的动作的图。图2A表示向分析装置100供电的真空泵18、22通电时的状态。图2B表示停止向分析装置100供电的真空泵18、22停电时的状态。

如图2A及图2B所示,压力式的密封栓41构成为能够通过真空阀44来切换通过旁通配管43所形成的压力差并进行动作。

[0075] 栓孔40优选设置为弯曲成L字形的结构。在图2A及图2B中,栓孔40具有从第一细孔7的中间部向上方延伸的区间40a、以中间程度的高度在水平方向上延伸的区间40b、从中间程度的高度向上方延伸的区间40c。区间40a与区间40b在弯曲成L字形的部位处连通。区间40b与区间40c在弯曲成反向L字形的部位处连通。

[0076] 从第一细孔7的中间部向上方延伸的区间40a的孔径与密封栓41的外径同等地设置。以中间程度的高度在水平方向上延伸的区间40b的孔径设置得比从第一细孔7的中间部向上方延伸的区间40a的孔径或密封栓41的外径要小。从中间程度的高度向上方延伸的区间40c的孔径被设置成不妨碍气体的流通的程度。

[0077] 密封栓41被放入从第一细孔7的中间部向上方延伸的区间40a。根据这样的结构,在从第一细孔7的中间部向上方延伸的区间40a中,能够通过压力差和自重使密封栓41上下移动。在现有的离子导入电极6的结构、配置中,能够确保旁通配管43与栓孔40的连接,并且使栓孔40相对于第一细孔7的中间部开口。

[0078] 真空阀44具有在发生停电时通过停止通电而切换旁通配管43的流路的功能。真空阀44具备阀体45、线圈壳体46、螺线管线圈47、可动磁性构件48、弹簧49。

[0079] 阀体45设置为具有可动性,具有多个端口和使端口彼此连通的流路。线圈壳体46收纳螺线管线圈47。螺线管线圈47与未图示的电源连接,通过通电而产生电磁力。

[0080] 可动磁性构件48具有磁性,设置为具有基于电磁力的可动性。可动磁性构件48的前端支承阀体45。可动磁性构件48的基端进退自如地插入螺线管线圈47的内侧。弹簧49弹性地连接在阀体45和线圈壳体46之间。弹簧49将阀体45向线圈壳体46侧施力,以使阀体45成为连通旁通配管43的连通位置。

[0081] 真空阀44设置成对于旁通配管43的流路,能够相互切换栓孔40与分析室28的连接、以及栓孔40与大气压环境的空间的连接。阀体46设有两个入口端口和两个出口端口。

[0082] 一个入口端口切换相对于旁通配管43的分析室28侧的区间的开放及封闭。另一个入口端口切换相对于大气压环境的空间的开放和封闭。一个出口端口与一个入口端口在阀

体45内连通,切换相对于旁通配管43的栓孔40侧的区间的开放及封闭。另一个出口端口与另一个入口端口在阀体45内连通,切换相对于旁通配管43的栓孔40侧的区间的开放及封闭。

[0083] 如图2A所示,在向分析装置100供电时,向螺线管线圈47进行通电。螺线管线圈47通过通电产生电磁力,用电磁力吸引可动磁性构件48并将其拉起。由可动磁性构件48支承的阀体45抵抗弹簧49的作用力,维持在使旁通配管43连通的连通位置。

[0084] 在连通位置,栓孔40和分析室28通过旁通配管43相互连通。发生停电时,第一细孔7成为离子源容器9与第一差动排气室16之间的中间压力。另一方面,分析室28被保持在比第一差动排气室16要高的真空度。因此,在栓孔40中,密封栓41的下方成为接近大气压的低真空度,密封栓41的上方成为高真空度。

[0085] 当切换到连通位置时,在密封栓41的两侧施加较大的压力差。因此,密封栓41因压力差抵抗自重而浮起,保持在栓孔40的内部,使第一细孔7打开。密封栓41在栓孔40的弯曲部位与内壁碰撞而停止。

[0086] 另一方面,如图2B所示,在停止向分析装置100供电时,向螺线管线圈47的通电停止。螺线管线圈47不产生电磁力,不拉起可动磁性构件48。由可动磁性构件48支承的阀体45随着弹簧49的作用力,维持在将旁通配管43向大气压环境开放的开放位置。

[0087] 在开放位置,栓孔40和分析室28不通过旁通配管43相互连通,栓孔40向大气压环境的空间开放。发生停电时,第一细孔7成为离子源容器9和第一差动排气室16之间的中间压力。另一方面,在栓孔40中,从大气压环境的空间发生大气50的流入。因此,在栓孔40中,密封栓41的下方成为接近大气压的低真空度,密封栓41的上方成为接近大气压的压力。

[0088] 当切换到开放位置时,在密封栓41的两侧不会施加较大的压力差。因此,密封栓41因自重而落下,使第一细孔7封闭。之后,在重新开始对分析装置100供电时,由于对螺线管线圈47进行通电,所以第一细孔7再次打开。可以重新启动真空泵18、22,重新开始由分析装置100进行的分析。

[0089] 根据这样的压力式的密封栓41,在停止向分析装置100供电而停止向真空泵18、22通电时,也停止向螺线管线圈47通电,因此能够以无电力的方式封闭第一细孔7。由于第一细孔7封闭,所以能够防止气体向真空泵18、22的吸气侧流入。另外,即使不完全封闭第一细孔7,若使密封栓41侵入第一细孔7,则能够使气体的流入速度比涡轮分子泵22减速时的允许流入速度小。因此,能够减轻真空泵18、22对旋转叶片的负荷,保护真空泵18、22。

[0090] 另外,在图1、图2A及图2B中,密封栓41构成为通过离子源容器9与分析室28的压力差进行动作。分析室28是即使在真空室16、19、28中也维持在最大的真空度的空间。因此,如果旁通配管43连接在栓孔40与分析室28之间,则能够以压力差容易地使密封栓41浮起。

[0091] 但是,只要确保动作所需的压力差,密封栓41就可以构成为通过离子源容器9与第二差动排气室19之间的压力差进行动作,也可以构成为通过离子源容器9与第一差动排气室16之间的压力差进行动作。旁通配管43也可以连接在栓孔40与第二差动排气室19之间、或栓孔40与第一差动排气室16之间,以代替连接在栓孔40与分析室28之间。

[0092] 图3是说明分析装置中的栓孔的形成法的图。

如图3所示,栓孔40可以通过对离子导入电极6实施孔加工而形成。如果组合直线的贯通孔,则能够在弯曲的部位形成相互连通的区间40a、40b、40c。

[0093] 在离子导入电极6上,通过车床加工等形成相当于从第一细孔7的中间部向上方延伸的区间40a的贯通孔、相当于以中间程度的高度沿水平方向延伸的区间40b的贯通孔、及相当于从中间程度的高度向上方延伸的区间40c的贯通孔。密封栓41被放入从第一细孔7的中间部向上方延伸的区间40a。当将封闭构件52压入各贯通孔时,形成有栓孔40。

[0094] 作为封闭构件52,只要确保对200℃左右的高温的耐热性、能耐受压入的强度,就可以使用碳钢、不锈钢等适当材料。离子导入电极6例如可以由不锈钢等形成。离子导入电极6与第一差动排气室16之间由O形环51气密地密封。

[0095] 密封栓41可以由碳钢、不锈钢等金属或氮化硅等陶瓷形成。密封栓41只要能够通过第一细孔7的气体的流入速度比真空泵18、22减速时的允许流入速度小,就可以设置成球形、圆柱形、锤形等适当的形状。但是,密封栓41需要考虑密封栓41的自重、通过旁通配管43所形成的压力差引起的浮力、与栓孔40的内壁的摩擦力等来设置。

[0096] 例如,作用于密封栓41的重力F1在将密封栓41设为直径 $\phi = 2\text{mm}$ 的碳钢制的球体时,成为 $F1 \approx 0.032\text{gf}$ 。作用于密封栓41的浮力F2在将停电发生时的密封栓41下方的真空度假定为大气压的一半时, $F2 \approx 15.7\text{gf}$ 。作用于密封栓41的摩擦力F3在将密封栓41与栓孔40的内壁之间的摩擦系数 μ 假设为0.5时, $F3 \approx 0.016\text{gf}$ 。已知摩擦系数 μ 即使在高真空度下是异种金属彼此的接触的情况下也会变大。

[0097] 在该条件下, $F1 + F3 (\approx 0.048\text{gf}) \ll F2 (\approx 15.7\text{gf})$ 。密封栓41可以设置成在与假设的栓孔40的内壁之间的摩擦系数 μ 下,在停电发生时的第一细孔7与分析室28之间的压力差下浮起,在停电发生时的第一细孔7与大气压之间的压力差下因自重而落下。

[0098] 在密封栓41与栓孔40的内壁之间也可以形成微小的间隙。在形成有间隙的情况下,发生气体从第一细孔7向分析室28的流出。但是,如果密封栓41与栓孔40的内壁之间的间隙为 $10\mu\text{m}$ 左右以下,则能够将气体的流出量减小到可忽略的程度。如果为 $10\mu\text{m}$ 左右以下,则在向分析装置100供电时,能够通过压力差使密封栓41浮起。

[0099] 例如,作为栓孔40,形成直径 $\phi = 2\text{mm}$ 、公差等级F8(公差: $0.006 \sim 0.020\text{mm}$),并且若使用直径 $\phi = 2\text{mm}$ 的精密碳钢球(公差: $0 \sim 0.005\text{mm}$)作为密封栓41,则最大间隙为 $20\mu\text{m}$,平均间隙为约 $10.5\mu\text{m}$ ($13\mu\text{m} - 2.5\mu\text{m}$)。

[0100] 碳钢的热膨胀系数约为 $12 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。不锈钢的热膨胀系数约为 $17 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。在离子导入电极6被加热到200℃的情况下,与常温即20℃的情况相比,栓孔40的孔径比碳钢球的直径大约变大 $1.8\mu\text{m}$ 。栓孔40的孔径与密封栓41的直径之差在热膨胀时比常温时要小。热膨胀时的平均间隙约为 $12.3\mu\text{m}$ ($10.5\mu\text{m} + 1.8\mu\text{m}$)。热膨胀时的平均间隙与栓孔40的孔径之比约为163:1,能够充分减小间隙比。

[0101] 栓孔40的第一细孔7侧的开口优选设置在第一细孔7的中间部中离子源容器9所在的上游侧。例如,只要没有加工上的问题或与气体流路等的干涉,则优选设置在设成圆锥形状离子导入电极6的上游侧。第一细孔7越靠近离子源容器9所在的上游侧越接近大气压。另一方面,越是第一差动排气室16所在的下游侧,真空度越高。通过旁通配管43所形成的压力差随着栓孔40在第一细孔7的上游侧开口而变大,因此密封栓41的浮力的确保变得容易。

[0102] 密封栓41和离子导入电极6也可以由不锈钢等彼此同种的金属形成。在热膨胀时,如果栓孔40的孔径扩大,则有可能通过栓孔40与密封栓41之间的间隙发生气体的流出。但是,如果密封栓41和离子导入电极6为相同材质,则能够抑制热伸长的差,因此能够防止这

种气体的泄漏。但是,在相互由同种金属形成的情况下,摩擦系数 μ 变大,因此优选进行润滑。

[0103] 根据需要,可以在与密封栓41接触的栓孔40的内壁涂敷液体润滑剂,也可以形成固体润滑剂膜。作为液体润滑剂,优选蒸气压低的种类。作为液体润滑剂,可以使用全氟聚醚如冯布林、氟润滑剂如聚四氟乙烯等。作为固体润滑剂,可以使用二硫化钼、二硫化钨、氮化硼、硼酸、聚四氟乙烯、铬、银、铅合金等。固体润滑剂可以通过溅射、离子镀、镀敷等形成膜。

[0104] 根据需要,可以对与密封栓41接触的栓孔40的内壁实施减小表面粗糙度的镜面精加工。例如,可以对栓孔40的内壁实施机械研磨、电解研磨、化学研磨等。若减小栓孔40内壁的表面粗糙度,则与密封栓41的摩擦系数 μ 变小,并且污垢难以附着,从而能降低残留。

[0105] 图4、图5及图6是表示分析装置中的栓孔的结构例的图。图4、图5及图6相当于图3的I-I线剖面图。

在图4和图5中,标号d1表示第一细孔7的孔径,标号d2表示密封栓41的直径,标号d3表示栓孔40的孔径。在图4、图5及图6中,左图表示密封栓41浮起的状态,右图表示密封栓41落下的状态。

[0106] 如图4所示,密封栓41的直径d2可以设置得比第一细孔7的孔径d1要大。即,栓孔40的孔径d3可以设置得比第一细孔7的孔径d1要大。另外,密封栓41的下端的高度在密封栓41浮起的状态下,可以设置得比第一细孔7的上端的高度要高。

[0107] 栓孔40相对于通过第一细孔7的离子等的行进方向,可以在第一细孔7的周围形成阶梯形的壁。在栓孔40与第一细孔7连接的部位,离子等的流动容易停滞。在这样的地方,异物54容易附着在栓孔40的内壁上。异物54有时是样品经离子化后的离子4,有时是离子以外的中性粒子等。

[0108] 异物54根据每个样品溶液1或分析对象的每个离子而不同,成为交叉污染的主要原因。异物54在密封栓41动作时被摩擦,从栓孔40的内壁剥离。剥离后的异物54到达检测部而成为质谱的噪声,有可能使分析精度恶化。在密封栓41的下方,栓孔40的内壁的面积越大,这样的异物54的附着量越多。

[0109] 因此,如图5所示,密封栓41的直径d2可以设置得比第一细孔7的孔径d1稍大。即,优选栓孔40的孔径d3设置得比第一细孔7的孔径d1稍大。例如,密封栓41的直径d2与第一细孔7的孔径d1之差优选为1mm以下,更优选为500 μ m以下,进一步优选为100 μ m以下。密封栓41的直径d2优选为在常温时及热膨胀时密封栓41不侵入第一细孔7的长度。

[0110] 另外,密封栓41的下端的高度在密封栓41浮起的状态下,优选接近第一细孔7的上端的高度。例如,密封栓41的下端的高度与第一细孔7的上端的高度之差优选为5mm以下,更优选为1mm以下。

[0111] 如果是这样的结构,则能够降低异物54对栓孔40的内壁的附着量。因此,能够确保高的分析精度。即使密封栓41动作,大量的异物54也不会从栓孔40的内壁剥离,因此不仅在停电发生后的分析重新开始时,而且在向分析装置100供电的状态下,也能够抑制残留。

[0112] 如图6所示,密封栓41也可以设置成在浮起的状态下,密封栓41的下表面和第一细孔7的上表面大致为同一面的形状。在图6中,密封栓41设置为下部被切成凹状的圆柱形状。密封栓41的下部从截面看被切成与第一细孔7相同曲率的圆弧状。

[0113] 如果是这样的结构,则在密封栓41浮起的状态下,能够降低异物54对栓孔40的内壁的附着量。在发生停电时,虽然不能完全堵塞第一细孔7,但能够抑制气体的流入直至能够防止涡轮分子泵22的破损的程度。在这样的结构中,可以在栓孔40的底部设置铰孔,也可以不设置铰孔。从难以使离子等的流动停滞的观点出发,优选不设置铰孔。

[0114] 另外,在图4、图5及图6中,栓孔40的底部呈矩形,但栓孔40的底部也可以与第一细孔7的底面一致。在停电发生后的分析重新开始时,只要能够确保作用于落下的密封栓41的浮力,也可以设置为密封栓41着地于第一细孔7的底面的结构。

[0115] 图7A及图7B是表示分析装置中的电磁式密封栓的动作的图。图7A表示向分析装置100供电的真空泵18、22通电时的状态。图7B表示停止向分析装置100供电的真空泵18、22停电时的状态。

如图7A及图7B所示,分析装置100所具备的密封栓41也可以设置为由电磁致动器55驱动的电磁式。

[0116] 在图7A和图7B中,在离子导入电极6上设置有直孔形的栓孔40以与第一细孔7连接。栓孔40的一端在第一细孔7的中间部进行开口。栓孔40的另一端在离子导入电极6的上部进行开口。在直孔形的栓孔40中,放入由电磁致动器55支承的密封栓41。

[0117] 电磁致动器55具有在发生停电时通过停止通电而用密封栓41封闭第一细孔7的功能。电磁致动器55具备线圈壳体56、螺线管线圈57、可动磁性构件58、弹簧59、轴密封构件60、O形环61。

[0118] 密封栓41固定在可动磁性构件58的一端。由电磁致动器55支撑的密封栓41可以设置成球形、圆柱形、锤形等适当的形状。线圈壳体56收纳有螺线管线圈57。螺线管线圈57与未图示的电源连接,通过通电而产生电磁力。

[0119] 可动磁性构件58具有磁性,设置成具有基于电磁力的可动性。可动磁性构件58的前端插入栓孔40,支承密封栓41。可动磁性构件58的基端进退自如地插入螺线管线圈57的内侧。弹簧59弹性地连接在线圈壳体56与可动磁性构件58之间。弹簧59以将对电磁力的反作用力施加于可动磁性构件58的方式,将可动磁性构件58向第一细孔7侧施力。

[0120] 轴密封构件60在栓孔40的上部具备开口。轴密封构件60以使可动磁性构件58进退自如的状态对插入有可动磁性构件58的栓孔40进行轴密封。O形环61收纳在轴密封构件60中。O形环61气密地密封与可动磁性构件58的滑动部。通过轴密封构件60或O形环61来防止通过栓孔40的气体的泄漏。

[0121] 由电磁致动器55支承的密封栓41在发生停电时、停止向真空泵18、22通电时,封闭第一细孔7。另一方面,由电磁致动器55支承的密封栓41在向真空泵18、22通电时,利用电磁致动器55的电磁力从第一细孔7向栓孔40的内部拉起,使第一细孔7打开。

[0122] 如图7A所示,在向分析装置100供电时,向螺线管线圈57通电。螺线管线圈57通过通电产生电磁力,用电磁力吸引可动磁性构件58并将其拉起。由可动磁性构件58支承的密封栓41从第一细孔7被拉起,保持在栓孔40的内部,使第一细孔7打开。

[0123] 另一方面,如图7B所示,在向分析装置100的供电停止时,向螺线管线圈57的通电停止。螺线管线圈57不产生电磁力,不拉起可动磁性构件58。由可动磁性构件58支承的密封栓41根据施加在可动磁性构件58上的弹簧59的排斥力而从栓孔40侵入第一细孔7,封闭第一细孔7。

[0124] 电磁致动器55在离子导入电极6被加热到高温时,优选设置为耐热性。作为耐热性的O形环61,可以使用拜顿等全氟聚醚橡胶、聚偏氟乙烯共聚物橡胶等氟系弹性体。另外,优选将可动磁性构件58、可动磁性构件58与线圈壳体56的接近部、可动磁性构件58与弹簧59的接合部设置为热阻高的结构。例如,可以将陶瓷、耐热性树脂等热传导率高的耐热材料设置在可动磁性构件58的中间部、可动磁性构件58与线圈壳体56之间、可动磁性构件58与弹簧59之间。

[0125] 根据这样的电磁式的密封栓41,在停止向分析装置100的供电而停止向真空泵18、22的通电时,也停止向螺线管线圈57的通电,因此能够以无电力的方式封闭第一细孔7。由于第一细孔7封闭,所以能够防止气体向真空泵18、22的吸气侧流入。电磁式的密封栓41与压力式的密封栓41相比,对电磁致动器55的配置或结构有限制,但密封栓41或栓孔40的设计自由度扩大。

[0126] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但本发明不限于上述实施方式,在不脱离本发明主旨的范围内能进行各种变更。例如,本发明不限于必须包括上述实施方式所具备的所有结构。可以将某个实施方式的结构的一部分替换为其他结构,可以将某个实施方式的结构的一部分追加到其他方式,或者可以将某个实施方式的结构的一部分省略。

[0127] 例如,将上述分析装置100设为质量分析装置。但是,具备能够密封将带电粒子从带电粒子产生源导入真空室的细孔的密封栓的分析装置只要具备用于产生带电粒子的带电粒子产生源、内部为真空的真空室、将带电粒子从带电粒子产生源导入真空室的细孔、和与真空室连接的真空泵,就可以应用于其他分析装置。作为其他分析装置,可以举出扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope:SEM)、透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope:TEM)、聚焦离子束(Focused Ion Beam:FIB)装置等。

标号说明

- [0128] 100 分析装置
2 离子源(带电粒子产生源)
6 离子导入电极
7 第一细孔7(细孔)
9 离子源容器
11 离子引导件
15 第一细孔电极
16 第一差动排气室(真空室)
17 离子热化器
18 干泵(真空泵)
19 第二差动排气室(真空室)
20 第二细孔电极
22 涡轮分子泵(真空泵)
24 滤质器
25 第一滤质器
26 碰撞室
27 第二滤质器

- 28 分析室(真空室)
- 30 转换倍增极
- 31 闪烁体
- 32 光电子倍增管
- 40 栓孔
- 41 密封栓
- 42 真空接头
- 43 旁通配管
- 44 真空阀
- 45 阀体
- 46 线圈壳体
- 47 螺线管线圈
- 48 可动磁性构件
- 49 弹簧
- 50 大气
- 51 ○形环
- 52 封闭构件
- 55 电磁致动器
- 56 线圈壳体
- 57 螺线管线圈
- 58 可动磁性构件
- 59 弹簧
- 60 轴密封构件
- 61 ○形环。

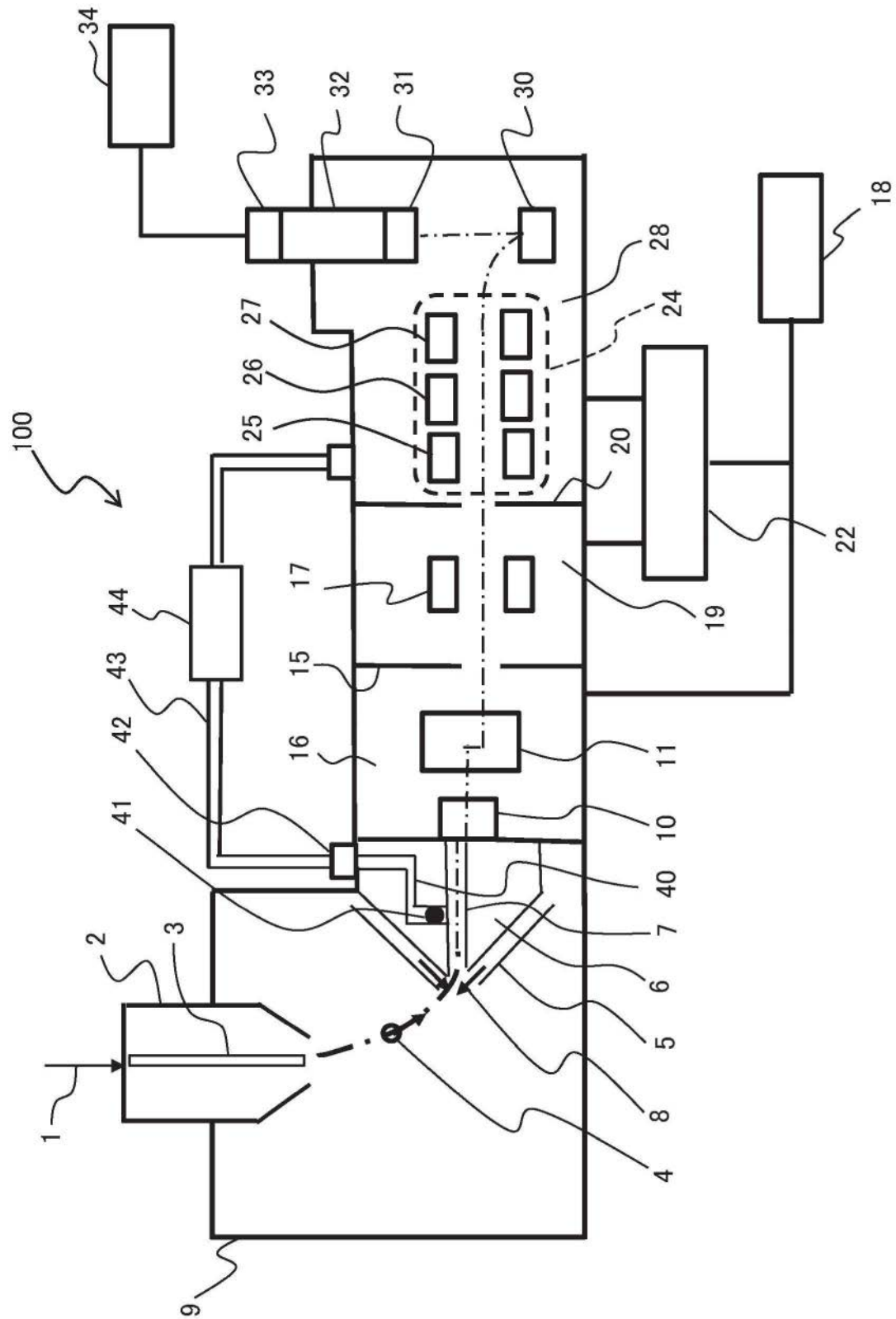


图1

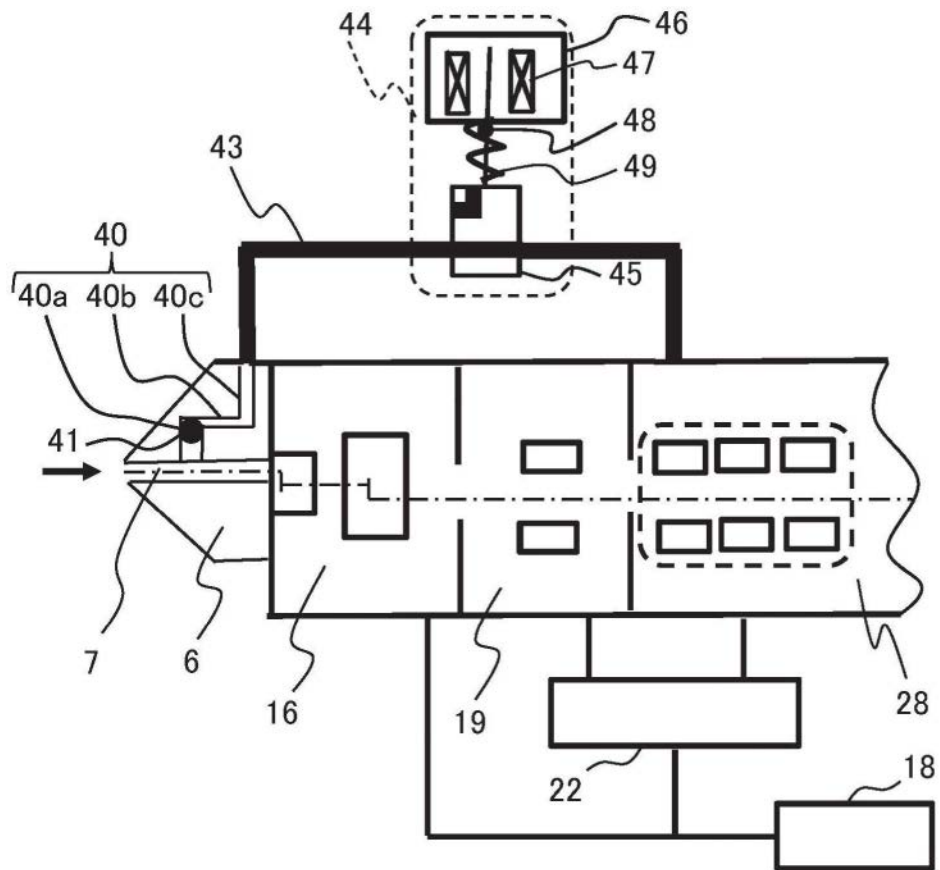


图2A

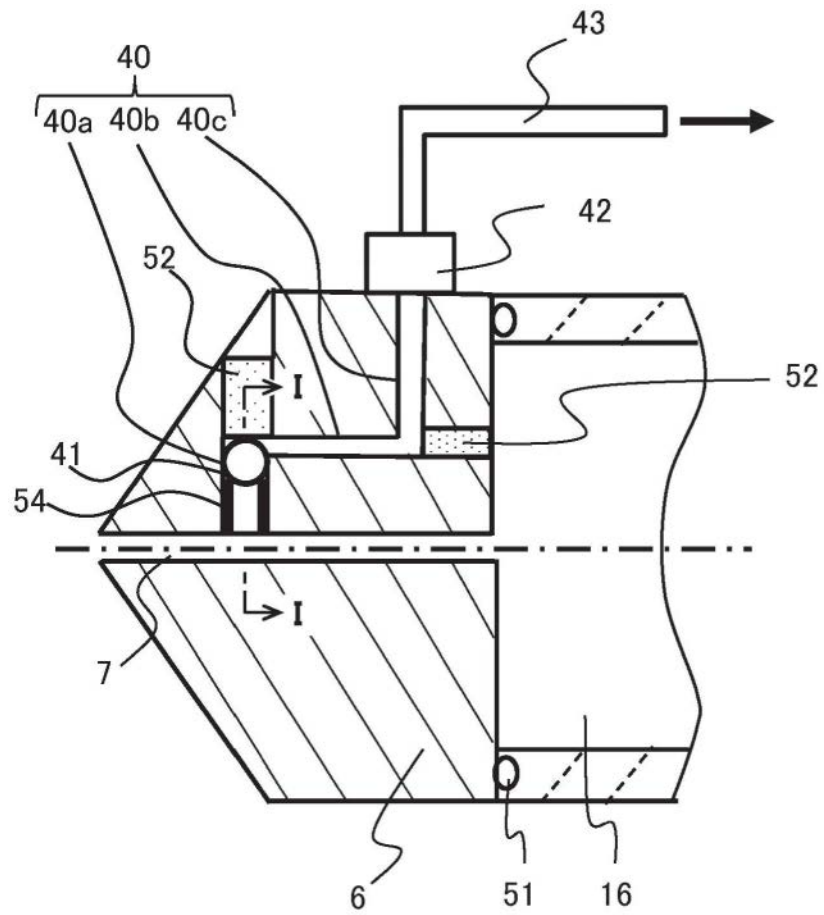


图3

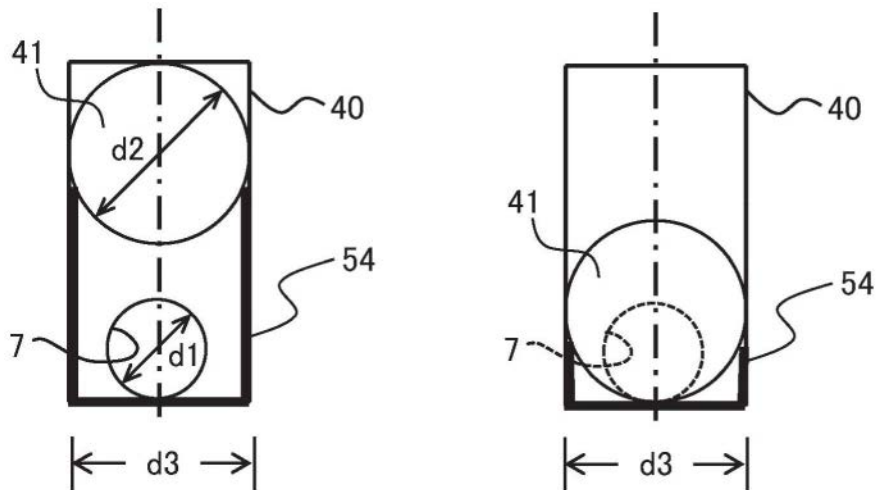


图4

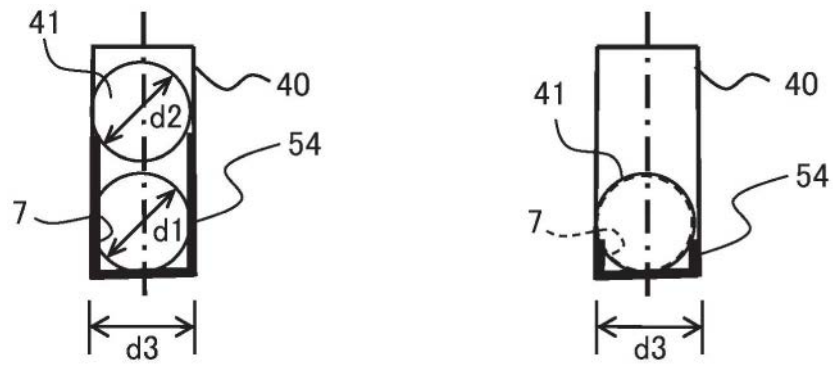


图5

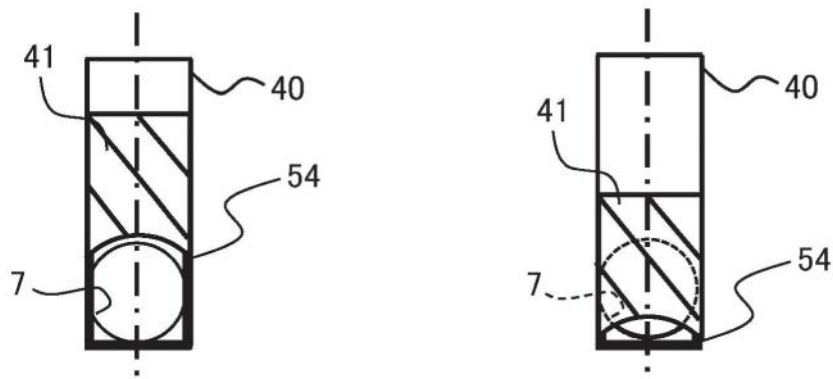


图6

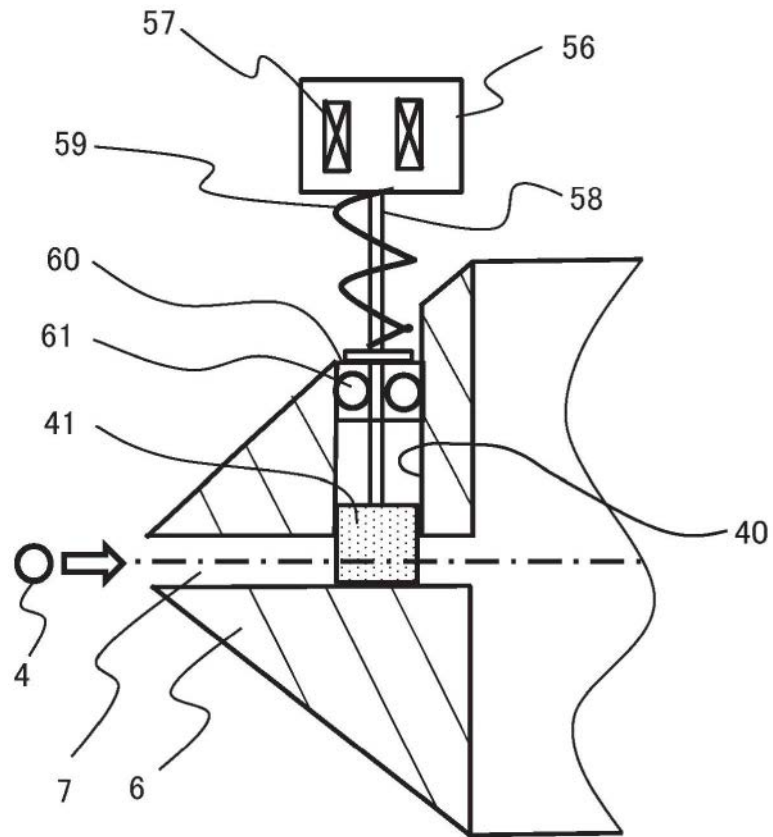


图7B