



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102368060 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201110179412. 2

(22) 申请日 2011. 06. 28

(30) 优先权数据

2010-145876 2010. 06. 28 JP

(73) 专利权人 株式会社岛津制作所

地址 日本京都府

(72) 发明人 品田惠 堀池重吉 西本尚弘

(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

代理人 刘新宇

(51) Int. Cl.

G01N 27/70(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101281165 A, 2008. 10. 08,

JP 915223 A, 1999. 01. 17,

W0 2009119050 A1, 2009. 10. 01,

US 6448777 B1, 2002. 09. 10,

US 5892364 A, 1999. 04. 06,

JP 2010060354 A, 2010. 03. 18,

审查员 任晓峰

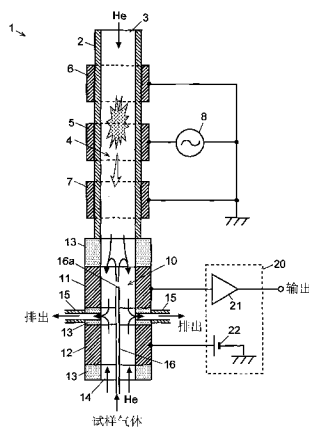
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

放电离子化电流检测器

(57) 摘要

一种放电离子化电流检测器,以改进检测灵敏度相对于试样导入量的直线性。与等离子气体向下流动相反,从连接至上部气体通路4的下端的下部气体通路(10)的下端向上提供稀释气体。用于排出等离子气体、稀释气体和试样气体的气体排出通路(15)配置在离子收集电极(11)和偏压施加电极(12)之间。通过毛细管(16)导入的试样气体由于等离子气体和稀释气体碰撞产生的紊流而与等离子气体和稀释气体混合。试样成分被来自等离子体的光高效离子化,而不受高浓度试样成分的遮光影响。由于离子生成区域靠近电极(11和12),离子可以在直流电场的作用下快速移动短的距离并在寿命结束之前到达离子收集电极(11)。



1. 一种放电离子化电流检测器,用于使试样气体中的试样成分离子化并且进行检测,其中,使用通过放电所产生的等离子来使所述试样气体离子化,所述放电离子化电流检测器包括:

a) 等离子生成部件,用于在使等离子气体沿一个方向流动的第一气体通路中利用低频AC电场来产生介质阻挡放电,从而利用该放电从所述等离子气体产生等离子,

所述放电离子化电流检测器的特征在于还包括:

b) 第二气体通路,其连接至所述第一气体通路的出口端,在所述第二气体通路中,使稀释气体从与所述第一气体通路的连接部相对的端部起沿与所述等离子气体的流动方向相反的方向流动;

c) 试样气体导入通路,用于将试样气体导入所述第二气体通路;

d) 离子电流检测部件,其包括沿所述第二气体通路中的气体流动方向彼此分离地配置的离子收集电极和偏压施加电极,用于检测从通过由所述等离子生成部件所产生的等离子体的作用而被离子化的所述试样气体中的试样成分产生的离子电流;以及

e) 气体排出通路,其以入口端位于所述离子收集电极和所述偏压施加电极之间的方式连接至所述第二气体通路,用于将所述等离子气体、所述稀释气体和所述试样气体从所述第二气体通路排出到外部。

2. 根据权利要求1所述的放电离子化电流检测器,其特征在于,沿所述等离子气体的流动反向依次配置所述离子收集电极和所述偏压施加电极,并且所述试样气体导入通路被配置为将所述试样气体导入所述第二气体通路中相对于所述气体排出通路的连接部而言位于所述离子收集电极所在的一侧的空间中。

3. 根据权利要求1所述的放电离子化电流检测器,其特征在于,在所述第二气体通路中,所述等离子气体和所述稀释气体以相同的流量流动。

放电离子化电流检测器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种主要适合作为气相色谱 (GC) 检测器的放电离子化电流检测器, 并且更具体地, 涉及一种使用低频阻挡放电的放电离子化电流检测器。

背景技术

[0002] 作为气相色谱检测器, 已经实际应用了诸如热导池检测器 (TCD)、电子捕获检测器 (ECD)、火焰离子化检测器 (FID)、火焰光度检测器 (FPD) 和火焰热离子检测器 (FTD) 等的各种类型的检测器。在这些检测器中, FID 应用得最广泛, 特别是用于检测有机物质。FID 是利用氢火焰使试样气体中的试样成分离子化并检测由此产生的离子电流的装置。FID 可以获得约 6 个量级的宽动态范围。然而, FID 存在以下缺陷: (1) FID 的离子化效率低, 这使得 FID 的最小可检测量不够低; (2) FID 对于醇类、芳香族物质和含氯物质的离子化效率低; (3) FID 需要为高危险性物质的氢, 因此必须配置防爆设备或类似的特殊设备, 这使得整个系统更难以运转。

[0003] 另一方面, 作为能够高灵敏度检测从无机物质到低沸点有机化合物的各种化合物的检测器, 传统上已知有脉冲放电检测器 (PDD) (例如, 参考专利文献 1)。在 PDD 中, 利用高压脉冲放电来激发氢或其它物质的分子。当这些分子从激发态恢复至基态时, 这些分子产生光能。利用该光能使要分析的分子离子化, 并且检测由所产生的离子引起的离子电流, 以获得与要分析的分子的量 (浓度) 相对应的检测信号。

[0004] 在大多情况下, 与 FID 相比, PDD 可以实现更高的离子化效率。例如, FID 对于丙烷的离子化效率不高于 0.0005%, 而 PDD 可以实现的离子化效率的程度高达 0.07%。尽管具有该优势, PDD 的动态范围不如 FID 的动态范围宽; 事实是, PDD 的动态范围比 FID 的动态范围低一个或多个量级。这是 PDD 不如 FID 应用广泛的原因之一。

[0005] 对于传统的 PDD 的动态范围而言最有可能的制约因素是为了离子化所产生的等离子体的不稳定性及等离子的周期性波动。为了解决该问题, 已经提出了放电离子化电流检测器 (例如, 参考专利文献 2)。该检测器使用低频 AC 激发介质阻挡放电 (以下称为“低频阻挡放电”) 来产生稳定可靠的等离子的。利用低频阻挡放电所产生的等离子的非平衡大气压等离子的, 其不会如利用射频放电所产生的等离子的那样容易变热。此外, 防止了在利用脉冲高压激发产生等离子的情况下由于电压施加状态的转变而发生的等离子的周期性波动, 从而可以容易地获得稳定可靠的等离子的。基于这些发现, 本发明人已对使用低频阻挡放电的放电离子化电流检测器进行了各种研究, 并且已对这种技术作出了多个提案 (例如, 参考专利文献 3 和 4)。

[0006] 如前面所解释的, 低频阻挡放电产生稳定的等离子的态并且还在降噪方面具有优势。因此, 使用低频阻挡放电的放电离子化电流检测器可以实现高的 S/N 比。然而, 使用低频阻挡放电的传统的放电离子化电流检测器还具有的问题之一是检测灵敏度的直线性差。

[0007] 图 3 是示出在测量辛烷 (C₈H₁₈) 时 FID 和传统的通用型放电离子化电流检测器的检测灵敏度的实际测量值的示例的图。在图 3 中, 横轴表示试样导入量的对数值, 而纵轴表

示检测灵敏度。在这些纵轴中,左侧的纵轴表示 FID 用的标尺,而右侧的纵轴表示放电离子化电流检测器用的标尺。可以发现放电离子化电流检测器的检测灵敏度的绝对值比 FID 的高约两个量级,而其维持灵敏度相对于试样导入量的直线性的范围比 FID 的窄。特别是在试样浓度高的区域中,灵敏度明显下降。尽管图 3 没有示出, FID 实际上在低于 0.01ng 的区域中维持灵敏度的直线性。对于 FID,在约为 7 个量级的试样导入量的范围内维持灵敏度的直线性。另一方面,对于放电离子化电流检测器,在不宽于 4 个量级的试样导入量的范围内维持灵敏度的直线性。

[0008] 背景技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1 :US 5,394,092A1

[0011] 专利文献 2 :US 5,892,364A1

[0012] 专利文献 3 :WO 2009/119050A1

[0013] 专利文献 4 :JP 2010-60354A

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 作出本发明以解决前述问题,并且本发明的主要目的是针对使用低频阻挡放电的放电离子化电流检测器,使可以维持检测灵敏度的直线性的试样导入量范围变宽。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 在使用低频介质阻挡放电的放电离子化电流检测器中,试样成分主要因来自等离子体的光的作用而被离子化,并且在传统结构中,检测灵敏度在试样成分的浓度高时下降尤其明显。因此,传统结构中检测灵敏度下降的原因之一很可能是:由于高浓度试样成分引起的光的吸收或散射的影响,仅部分试样成分被光充分照射,从而使得离子化效率不可能高。此外,根据本发明人的研究,即使产生了足量的离子,由于所产生的离子的寿命非常短,这些离子向离子收集电极移动的长距离也极有可能造成这些离子中途消失。另外,所产生的离子在由施加至偏压施加电极的直流电压所形成的电场的作用下向离子收集电极移动。然而,如果该电场没有充分覆盖离子生成区域,则离子的移动速度变低,由此最终造成这些离子在移动途中消失。

[0018] 考虑到前述几点,本发明人产生了以下的想法:通过在试样气体导入气体通路之后使试样成分高效迅速地扩散到受由于高浓度试样成分引起的光的吸收和散射的影响的范围之外的区域,并且通过使试样成分被离子化的区域与均用于检测离子电流的离子收集电极或偏压施加电极之间的距离最小化,来改进灵敏度相对于试样导入量的直线性。本发明人还已通过实验确认了由该改进所获得的效果。

[0019] 具体地,为了解决前述问题,本发明提供了一种用于使试样气体中的试样成分离子化并且进行检测的放电离子化电流检测器,其中,使用通过放电所产生的等离子体来使所述试样气体离子化。所述放电离子化电流检测器包括:

[0020] a) 等离子体生成部件,用于在使等离子体气体沿一个方向流动的第一气体通路中利用低频 AC 电场来产生介质阻挡放电,从而利用该放电从所述等离子体气体产生等离子体;

[0021] b) 第二气体通路,其连接至所述第一气体通路的出口端,在所述第二气体通路中,

使稀释气体从与所述第一气体通路的连接部相对的端部起沿与所述等离子气体的流动方向相反的方向流动；

[0022] c) 试样气体导入通路,用于将试样气体导入所述第二气体通路；

[0023] d) 离子电流检测部件,其包括沿所述第二气体通路中的气体流动方向彼此分离地配置的离子收集电极和偏压施加电极,用于检测从通过由所述等离子生成部件所产生的等离子体的作用而被离子化的所述试样气体中的试样成分产生的离子电流；以及

[0024] e) 气体排出通路,其以入口端位于所述离子收集电极和所述偏压施加电极之间的方式连接至所述第二气体通路,用于将所述等离子气体、所述稀释气体和所述试样气体从所述第二气体通路排出到外部。

[0025] 作为根据本发明的放电离子化电流检测器的优选实施例,沿所述等离子气体的流动方向依次配置所述离子收集电极和所述偏压施加电极,并且所述试样气体导入通路被配置为将所述试样气体导入所述第二气体通路中相对于所述气体排出通路的连接部而言位于所述离子收集电极所在的一侧的空间中。

[0026] 可以使用从氦、氩、氮、氖和氙中选择出的任一种气体以及它们的任意混合作为所述等离子气体或所述稀释气体。

[0027] 在根据本发明的放电离子化电流检测器中,等离子气体流和稀释气体流在第二气体通路中位于气体排出通路的入口端处的连接部附近彼此碰撞,并且流入该气体排出通路,从而产生大的紊流。在第二气体通路中产生的紊流使得通过试样气体导入通路所导入的试样气体中包含的试样成分可以在等离子气体或稀释气体中快速扩散。因此,如果试样气体导入通路的出口端附近存在浓度相对高的试样成分,则在不受高浓度成分的遮光影响的区域内,已扩散了的试样成分被足量的光照射。结果,可以以高效率对试样成分进行离子化。

[0028] 在第二气体通路中,等离子气体和稀释气体以这两种气体与试样成分充分混合的状态存在于气体排出通路的入口端附近。因此,在第二气体通路中,从试样成分产生离子发生在位于气体排出通路的入口端附近的区域中。该区域夹持在离子收集电极和偏压施加电极之间,并且靠近这两个电极。因此,足够大的电场作用于该区域,从而使得离子向离子收集电极快速移动。此外,由于离子的移动距离短,因此,这些离子在其寿命结束并且消失之前的短时间内到达离子收集电极。因此,可以将离子高效地导入离子收集电极,由此反映到离子电流中。

[0029] 发明的效果

[0030] 即使在试样成分的浓度高到如果使用传统结构则检测灵敏度将明显下降的情况下,本发明的放电离子化电流检测器也可以实现高离子化效率和高离子收集效率,并由此维持检测灵敏度。因此,与传统结构相比,检测灵敏度相对于试样导入量的直线性得到了改进,从而可以在宽的浓度范围内检测试样成分。

附图说明

[0031] 图 1 是示出根据本发明的实施例的放电离子化电流检测器的示意性结构图。

[0032] 图 2 是示出与传统结构进行比较的、本实施例的放电离子化电流检测器的主要部分的结构图以说明其检测操作。

[0033] 图 3 示出在测量辛烷时 FID 和传统的通用型放电离子化电流检测器的检测灵敏度的实际测量值的示例。

[0034] 图 4 示出根据本实施例的放电离子化电流检测器的检测灵敏度的实际测量值的示例。

[0035] 附图标记说明

[0036] 1... 放电离子化电流检测器

[0037] 2... 圆管

[0038] 3... 等离子气体导入口

[0039] 4... 上部气体通路

[0040] 5、6、7... 等离子生成电极

[0041] 8... 激发用高压电源

[0042] 10... 下部气体通路

[0043] 11... 离子收集电极

[0044] 12... 偏压施加电极

[0045] 13... 绝缘体

[0046] 14... 稀释气体导入口

[0047] 15... 气体排出管

[0048] 16... 毛细管

[0049] 16a... 气体排出口

[0050] 20... 离子电流检测器

[0051] 21... 电流放大器

[0052] 22... 偏置 DC 电源

具体实施方式

[0053] 参考附图来说明根据本发明的实施例的放电离子化电流检测器。图 1 是示出根据本实施例的放电离子化电流检测器的示意性结构图。

[0054] 本实施例的放电离子化电流检测器 1 包括作为外径为 3.9mm 的石英管的圆管 2。圆管 2 的内部空间是上端部用作等离子气体导入口 3 的上部气体通路 4。应当注意,圆管 2 的材料无需是石英,只要该材料是介电材料即可。在圆管 2 的外壁面上,沿圆管 2 的纵向方向以预定的间隔周向设置由金属(例如,不锈钢或铜)制成的环状的等离子生成电极 5、6 和 7。根据该设计,位于气体通路 4 与等离子生成电极 5、6 和 7 之间的圆管 2 的介质壁用作覆盖电极 5、6 和 7 的介质涂覆层,由此使得能够发生介质阻挡放电。

[0055] 在这三个等离子生成电极 5、6 和 7 中,中间的电极 5 连接至激发用高压电源 8,而位于中间的电极 5 两侧的其它电极 6 和 7 连接至地。施加有高压的电极 5 夹持于接地的电极 6 和 7 之间的结构防止了通过放电所产生的等离子朝着气体流的上游端和下游端扩散,由此将实质的等离子生成区域限制为这两个等离子生成电极 6 和 7 之间的空间。

[0056] 激发用高压电源 8 产生低频高 AC 电压。该低频高 AC 电压的频率在 50Hz ~ 100kHz 的范围内,更优选为在 100Hz ~ 20kHz 的范围内。AC 电压可以具有诸如正弦波、矩形波、三角形波或锯齿波等的任何波形。

[0057] 在圆管 2 的下部配置有离子收集电极 11 和偏压施加电极 12, 其中, 由铝、PTFE 树脂或其它材料制成的绝缘体 13 来夹持各电极。这些电极分别由内径相同的圆筒体构成。这些圆筒体的内部限定从上部气体通路 4 连续延伸出的下部气体通路 10。下部气体通路 10 的下端是稀释气体导入口 14, 用于导入试样气体的毛细管 16 从稀释气体导入口 14 插入下部气体通路 10。毛细管 16 的中心轴与下部气体通路 10 的中心轴几乎一致。毛细管 16 的末端配置在由离子收集电极 11 所围住的区域中。夹持于离子收集电极 11 和偏压施加电极 12 之间的绝缘体 13 在隔着下部气体通路 10 的中心轴彼此相对的两个部位处与气体排出管 15 相连接。

[0058] 用于检测离子电流的离子电流检测器 20 包括电流放大器 21 和偏置直流电源 22。偏置直流电源 22 向偏压施加电极 12 施加预定的直流偏压。电流放大器 21 的输入端连接至离子收集电极 11。电流放大器 21 检测并放大由于到达离子收集电极 11 的离子而流动的电流。

[0059] 接着, 在参考图 1 以外, 还参考图 2 来说明放电离子化电流检测器 1 的检测操作。图 2 的 (a) 是示出下部气体通路 10 的内部空间的局部放大图, 以说明根据本实施例的放电离子化电流检测器的检测操作。图 2 的 (b) 也是局部放大图, 其是要进行比较的传统的放电离子化电流检测器的局部放大图并示出与图 2 的 (a) 所示相同的部分。

[0060] 如图 1 中的向下的箭头所示, 向等离子气体导入口 3 提供预定流量的用作等离子气体的氦 (He)。此外, 如图 1 中的向上的箭头所示, 从稀释气体导入口 14 以相同的流量提供与从等离子气体导入口 3 提供的氦相同的氦作为稀释气体。此外, 如图 2 的 (a) 中的向上的虚线箭头所示, 向毛细管 16 提供包含要检测的成分的试样气体。例如, 当使用本检测器作为气相色谱检测器时, 可以将已利用柱分离成成分的试样气体导入毛细管 16。等离子气体或稀释气体是能够容易地被离子化的一类气体, 该类气体的例子包括氦、氩、氮、氖、氙和这些元素中两个以上元素的任意混合。

[0061] 等离子气体向下流经上部气体通路 4 以与通过毛细管 16 提供的并且从气体排出口 16a 排出的试样气体汇合, 然后向下流至下部气体通路 10 的中部。同时, 稀释气体向上流至下部气体通路 10 的中部。从上侧向下流动的气体与从下侧向上流动的气体在气体排出管 15 的连接部附近相互碰撞, 从而汇合, 然后最终通过气体排出管 15 排出。

[0062] 当等离子气体以前述方式流经上部气体通路 4 时, 从未示出的控制器向激发用高压电源 8 提供控制信号, 然后激发用高压电源 8 在等离子生成电极 5 与其它的电极 6 以及等离子生成电极 5 与其它的电极 7 之间分别施加低频高 AC 电压。结果, 在等离子生成电极 5 与等离子生成电极 6 以及等离子生成电极 5 与等离子生成电极 7 之间均发生通过介质涂覆层 (圆管 2 的一部分壁面) 进行的介质阻挡放电。由于该介质阻挡放电, 流经上部气体通路 4 的等离子气体在宽的区域被离子化。因而, 产生等离子 (即, 大气压非平衡微等离子) 云。

[0063] 由于通过前述放电所产生的等离子而引起的发光通过上部气体通路 4 以覆盖下部气体通路 10。从位于毛细管 16 的末端的气体排出口 16a 排出到下部气体通路 10 的试样气体中的试样成分主要存在于下部气体通路 10 中位于气体排出口 16a 与气体排出管 15 的连接部之间的区域中。当由于等离子而引起的发光到达存在试样成分的区域时, 主要通过光致电离使这些试样成分离子化。由于施加至偏压施加电极 12 的为 100 ~ 200V 量级的偏

置 DC 电压的作用,以这种方式所产生的试样离子被吸引到离子收集电极 11,从而从离子收集电极 11 接收电子或向离子收集电极 11 提供电子。因此,与通过离子化所产生的试样离子的量相对应的离子电流,换言之,与试样成分的量相对应的离子电流输入至电流放大器 21。电流放大器 21 放大该离子电流以输出检测信号。以这种方式,放电离子化电流检测器 1 输出与所导入的试样气体中试样成分的量(浓度)相对应的检测信号。

[0064] 在传统的放电离子化电流检测器中,如图 2 的 (b) 所示,在离子收集电极 11 和偏压施加电极 12 之间没有连接气体排出管。因此,等离子气体向下流入下部气体通路 10。试样气体以与向下的气体流动相反的方向排出。然而,试样气体的流量大大低于等离子气体的流量。因此,试样气体在毛细管 16 周围向下流动,其中,在该试样气体周围存在大量向下流动的等离子气体。如前面所述,试样气体与等离子气体没有完全混合并且这两者呈鞘状分离,或者试样气体以未被等离子气体完全稀释的状态流动。因此,可能出现以下问题。

[0065] 当试样气体中试样成分的浓度高时,在气体排出口 16a 附近的区域 B 中,试样浓度尤其高。因此,从等离子发出的光在区域 B 内被吸收和 / 或散射,因而可能很难到达区域 B 的下方。因此,沿着毛细管 16 流动的试样气体未能被光充分照射。结果,尽管区域 B 内和区域 B 附近的试样成分被离子化,但其它区域中的试样成分难以被离子化。这使得离子化效率本身难以提高。此外,区域 B 位于下部气体通路 10 在径向方向上的中央附近,因而与离子收集电极 11 和偏压施加电极 12 相距较远。因此,通过由偏压施加电极 12 所形成的电场产生的区域 B 附近的电位梯度缓和。因此,区域 B 附近所产生的试样离子几乎不被加速以向离子收集电极 11 移动。此外,所产生的离子的寿命通常短,而试样离子到达离子收集电极 11 的距离长,从而导致在到达离子收集电极 11 之前消失了的离子的比率高。结果,对在区域 B 中所产生的离子的收集效率不足。此外,由于试样气体本身在区域 B 附近形成等离子,因此,在试样浓度高时,不能忽略由上述等离子引起的有效偏压下降。另外,这也妨碍离子的移动。

[0066] 在图 2 的 (b) 所示的传统结构中,前面所述的各种原因导致灵敏度急剧下降,尤其是在试样浓度高时。结果,灵敏度的直线性下降。

[0067] 另一方面,在根据本实施例的放电离子化电流检测器中,如图 2 的 (a) 所示,在离子收集电极 11 和偏压施加电极 12 之间连接有气体排出管 15,并且沿相反的方向以大致相等的流量从下部气体通路 10 的上端和下端这两者提供氦气。因此,在离子化试样成分和收集所产生的离子方面,可以获得以下效果。

[0068] 由于伴随试样气体一起向下流动的等离子气体与向上流动的稀释气体在气体排出管 15 的连接部附近彼此碰撞,因此在该区域附近产生气体紊流,从而使得试样气体、等离子气体和稀释气体可以容易地混合。因此,试样成分扩散了的气体量存在于区域 A 附近,具体而言,存在于离子收集电极 11 和偏压施加电极 12 附近以及这两个电极 11 和 12 之间。当试样气体中的试样浓度高时,气体排出口 16a 附近的区域 B 中的试样浓度也高。然而,来自等离子体的光在几乎不受区域 B 中的光的吸收或散射影响的情况下到达区域 A。这提高了离子化效率。此外,由于区域 A 靠近离子收集电极 11 和偏压施加电极 12,因此区域 A 附近的电场作用强。因此,在区域 A 中所产生的离子具有大量的动能。从区域 A 到离子收集电极 11 的距离短,从而使得在区域 A 中所产生的离子可以在这些离子的寿命结束之前到达离子收集电极 11,进而使得这些离子可以促成离子电流。因此,在离子收集电极 11 中,对所产

生的离子的收集效率高。因此,即使当试样浓度高并且条件特别不利于离子化或收集离子时,根据本实施例的放电离子化电流检测器也可以维持高的检测灵敏度。结果,可以改进检测灵敏度相对于试样导入量的直线性。

[0069] 图4是示出针对各种试样测量根据本实施例的放电离子化电流检测器的检测灵敏度的实验结果的图。附图标记C8、C9、C10和C11分别表示辛烷(C₈H₁₈)、壬烷(C₉H₂₀)、癸烷(C₁₀H₂₂)和十一烷(C₁₁H₂₄)。即使在传统示例中检测灵敏度明显下降的10~1000ng试样导入量的范围内,各试样的检测灵敏度仍维持与在等于或低于前述范围(10~1000ng)的范围内所获得的水平相当。尽管灵敏度的绝对值由于试样气体的稀释程度比传统结构的高而有所下降,但与FID或TCD相比,仍可以实现足够高的灵敏度。

[0070] 应当注意,前述实施例仅是本发明的例子。显然,在本发明的精神内适当进行的任何改动、调整或添加都将落入本专利申请的权利要求书的范围内。

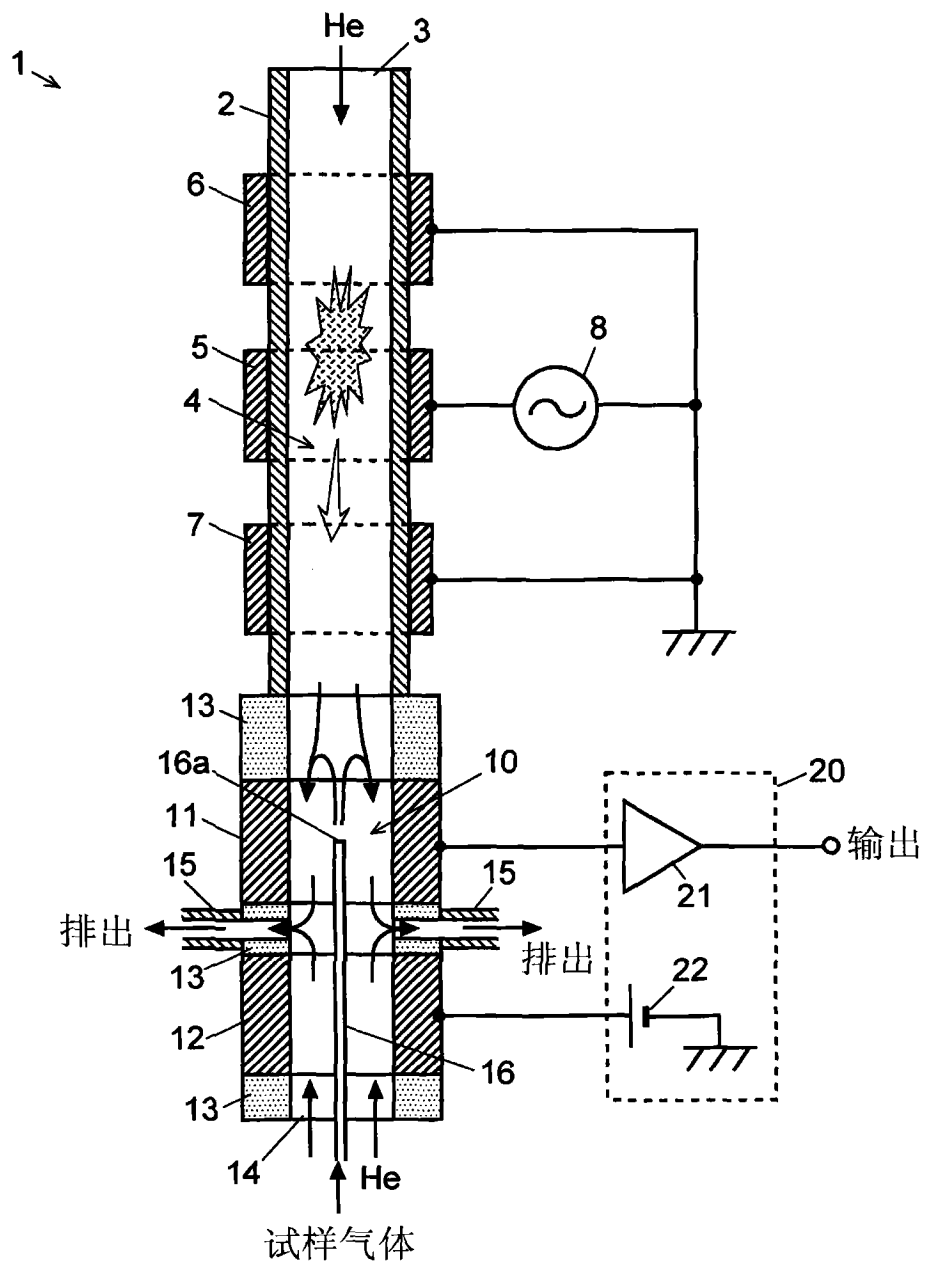


图 1

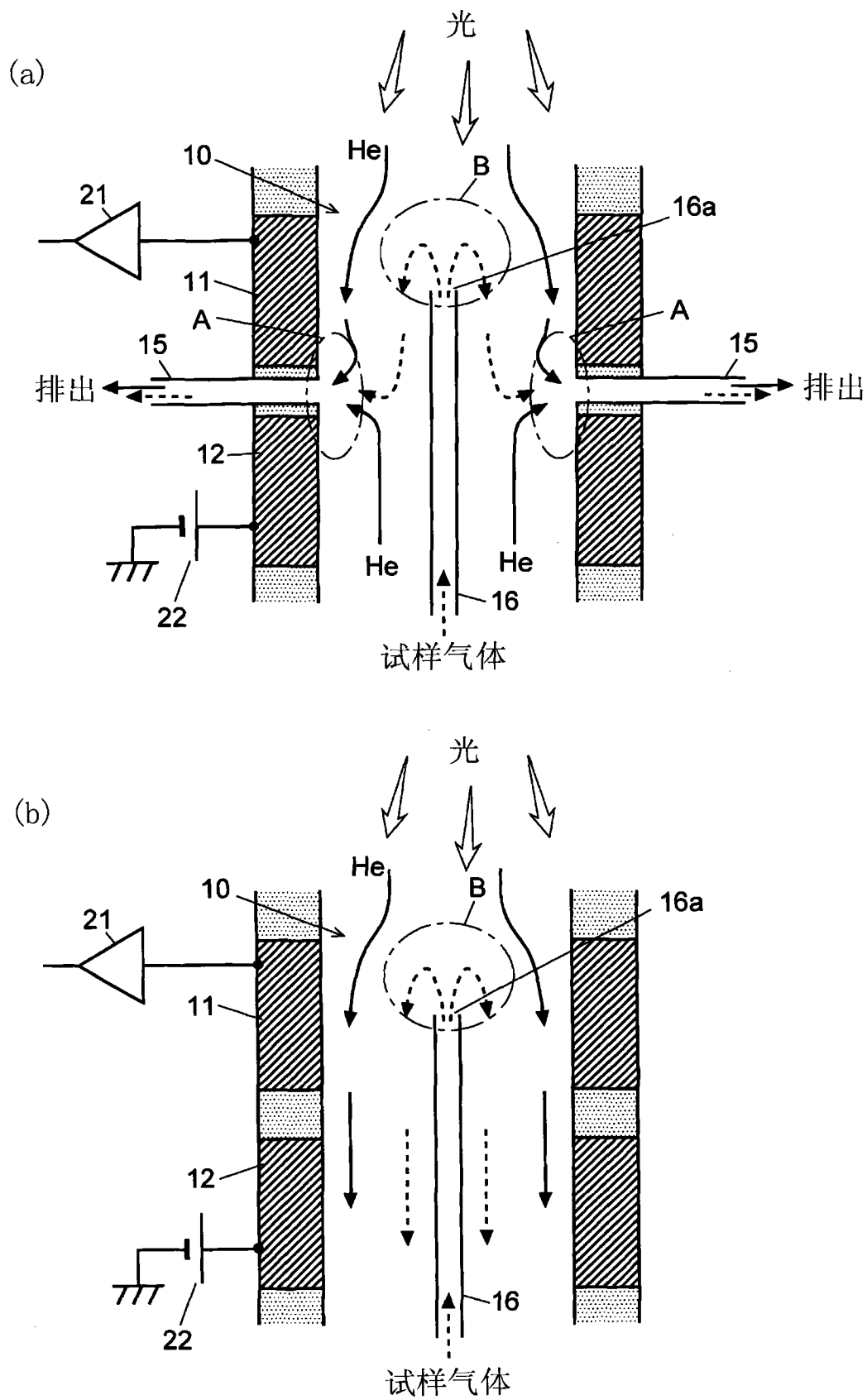


图 2

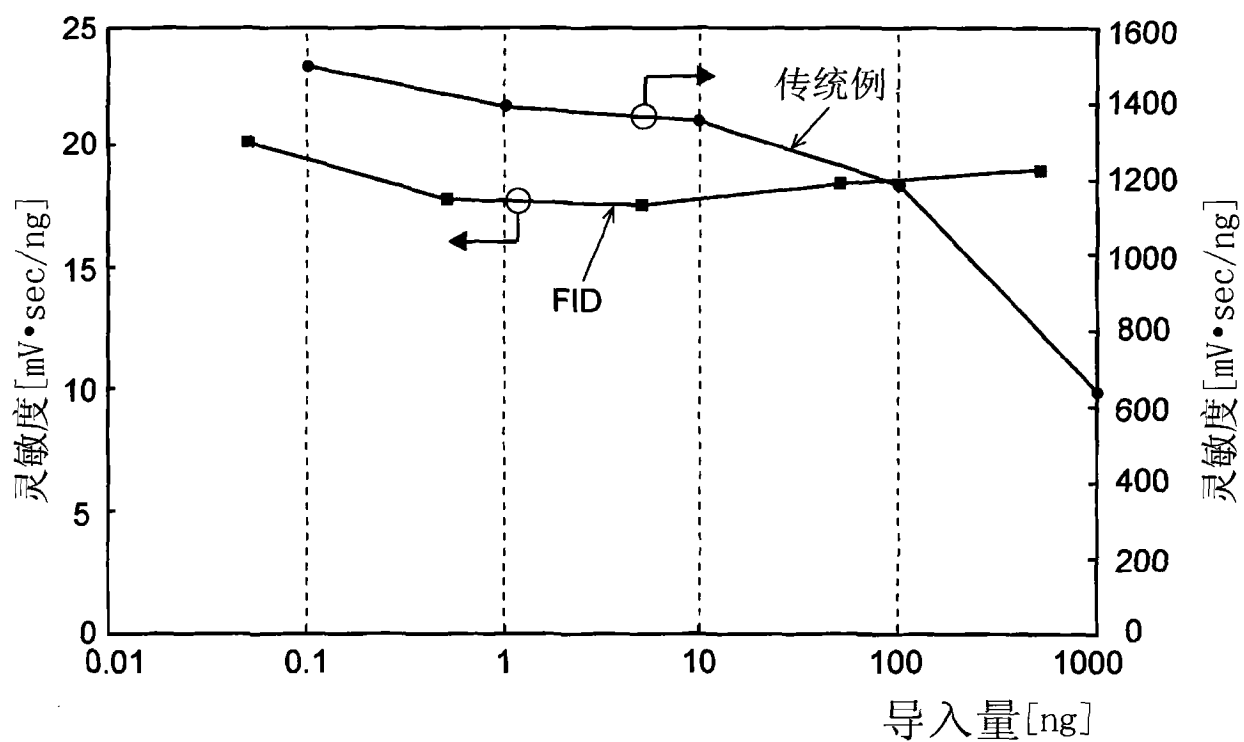


图 3

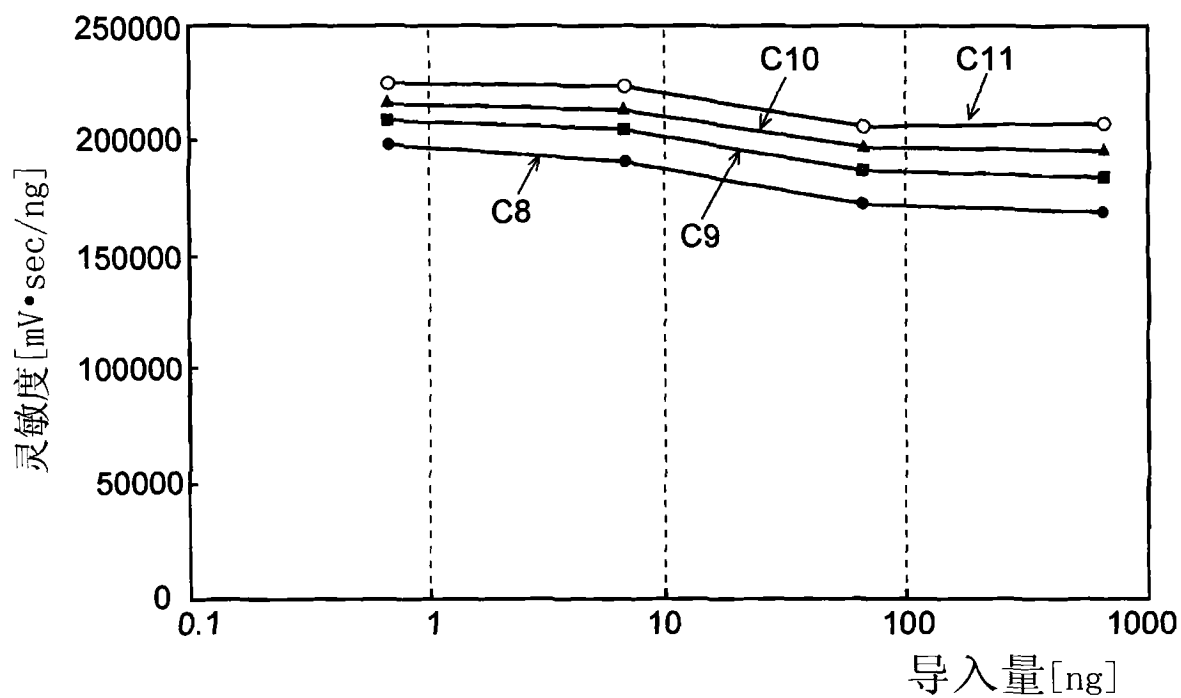


图 4