



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111936838 B

(45) 授权公告日 2024. 11. 15

(21) 申请号 201980025058.2

(22) 申请日 2019.04.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111936838 A

(43) 申请公布日 2020.11.13

(30) 优先权数据
62/655,498 2018.04.10 US
62/693,555 2018.07.03 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.10.10

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/026579 2019.04.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/199825 EN 2019.10.17

(73) 专利权人 基础科学公司
地址 美国内布拉斯加州

(72) 发明人 D·R·维德林 K·W·尤尔迈耶
A·舒尔茨 J·温内斯塔尔
K·维德林

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
专利代理师 蔡洪贵

(51) Int.Cl.
G01N 1/14 (2006.01)
G01N 1/10 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101074924 A, 2007.11.21

审查员 沈育德

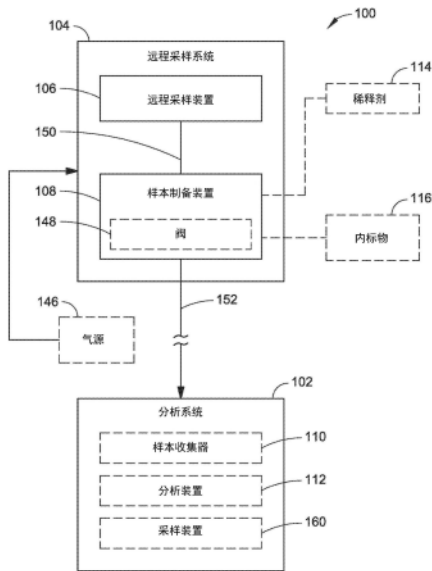
权利要求书3页 说明书19页 附图21页

(54) 发明名称

用于从远程采样系统基本连续地远距离供应液体样本的系统和方法

(57) 摘要

描述了用以维持通过从远程采样系统到分析系统的输送管线输送的样本的液体样本段的系统和方法。一种系统实施例包括但不限于：样本输送管线，其被配置成经由气压从远程采样系统输送液体样本；与样本输送管线流体联接的样本回路，该样本回路被配置成保持样本流体；和背压室，其与气压源及与样本输送管线流体联接，该背压室被配置成在通过样本输送管线运输期间向液体样本提供背压。



1. 一种用于从远程采样系统基本连续地远距离供应液体样本的系统, 包括:

样本输送管线, 所述样本输送管线被配置成经由气压从所述远程采样系统输送所述液体样本;

样本回路, 所述样本回路与所述样本输送管线流体地联接, 所述样本回路被配置成保持一定体积的液体样本; 和

背压室, 所述背压室与气压源并与所述样本输送管线流体地联接, 所述背压室被配置成在输送通过所述样本输送管线期间向所述液体样本供应背压,

其中, 用于输送所述液体样本通过所述样本输送管线的所述气压超过被供应到所述液体样本的所述背压。

2. 如权利要求1所述的系统, 其中, 所述系统还包括:

分析系统, 所述分析系统被配置成从所述样本输送管线收集所述液体样本并对所述液体样本进行分析, 其中, 所述分析系统包括以下中的一种或多种: 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP/ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES)、液相色谱仪 (LC)、离子色谱仪、气相色谱仪 (GC)、湿度分析仪、粒子计数器或傅立叶变换红外分光镜 (FTIR)。

3. 如权利要求2所述的系统, 其中, 所述分析系统被远离所述远程采样系统定位。

4. 如权利要求2所述的系统, 其中, 所述系统还包括:

一个或多个检测器, 所述一个或多个检测器被配置成确定所述样本回路容纳有用于由所述分析系统进行分析的适用的液体段。

5. 如权利要求4所述的系统, 其中, 所述一个或多个检测器包括: 光学传感器、电导率传感器、压力传感器、金属传感器或导电传感器。

6. 如权利要求4所述的系统, 其中, 所述系统还包括:

控制器, 所述控制器能够操作以:

控制所述气压以使所述液体样本移动通过所述样本输送管线;

维持所述液体样本在所述样本输送管线内的恒定流速;

与所述一个或多个检测器通信以检测适用的液体样本段在所述样本输送管线上的一個或多个位置处的存在与否; 以及

至少部分地基于检测到所述适用的液体样本段的存在与否, 允许将所述液体样本引导到所述分析系统。

7. 如权利要求6所述的系统, 其中, 所述控制器还能够操作于:

至少部分地基于所述液体样本的样本身份来控制所述气压和/或所述背压。

8. 一种用于从远程采样系统基本连续地远距离供应液体样本的方法, 包括:

在所述远程采样系统处接收所述液体样本;

使用一种或多种制备技术制备用于递送和/或分析的所述液体样本;

经由样本输送管线输送所述液体样本, 其中, 输送所述液体样本包括:

提供样本回路, 所述样本回路被流体地联接到所述样本输送管线并被配置成保持一定体积的液体样本;

利用气压源的气压推动来自所述样本回路的所述一定体积的液体样本; 以及

在通过所述样本输送管线输送期间向所述液体样本提供背压, 所述背压由与所述气压源及与所述样本输送管线流体联接的背压室生成, 其中, 用于输送所述液体样本通过所述

样本输送管线的所述气压超过被供应到所述液体样本的所述背压。

9. 如权利要求8所述的方法, 其中, 所述方法还包括:

在分析系统处接收所述液体样本; 以及

使用所述分析系统分析所述液体样本, 其中, 所述分析系统包括以下中的一种或多种: 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP/ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-AES)、液相色谱仪 (LC)、离子色谱仪、气相色谱仪 (GC)、湿度分析仪、粒子计数器或傅里叶变换红外分光镜 (FTIR)。

10. 如权利要求8所述的方法, 其中, 所述方法还包括:

至少部分地基于所述液体样本的样本身份来控制所述气压和/或所述背压。

11. 如权利要求8所述的方法, 其中, 所述方法还包括:

控制所述气压以使所述液体样本移动通过所述样本输送管线;

维持所述液体样本在所述样本输送管线内的恒定流速;

使用一个或多个检测器来检测适用的液体样本段在所述样本输送管线上一个或多个位置处的存在与否; 以及

至少部分地基于检测到所述适用的液体样本段的存在与否, 允许将所述液体样本引导到所述分析系统。

12. 如权利要求11所述的方法, 其中, 所述一个或多个检测器包括: 光学传感器、电导率传感器、压力传感器、金属传感器或导电传感器。

13. 一种用于从远程采样系统基本连续地远距离供应液体样本的系统, 包括:

样本输送管线, 所述样本输送管线被配置成从所述远程采样系统经由气压输送所述液体样本;

缓冲流体回路, 所述缓冲流体回路与所述样本输送管线流体联接, 所述缓冲流体回路被配置成保持缓冲流体;

样本回路, 所述样本回路与所述样本输送管线和所述缓冲流体回路流体联接, 所述样本回路被配置成保持样本流体; 和

气压源, 所述气压源被配置成推动来自所述缓冲流体回路的缓冲流体和来自所述样本回路的样本流体以在所述输送管线内分开地提供样本流体段和缓冲流体段。

14. 如权利要求13所述的系统, 其中, 所述样本流体段和所述缓冲流体段由所述输送管线内的气体段间隔开, 以将所述样本流体段与所述缓冲流体段分隔开。

15. 如权利要求13所述的系统, 其中, 所述系统还包括阀系统, 所述阀系统与所述样本输送管线、所述缓冲流体回路、所述样本回路、所述气压源和所述输送管线中的每一个流体联接。

16. 如权利要求15所述的系统, 其中, 所述阀系统被配置成至少在加载配置和输送配置之间切换, 当处于所述加载配置中时, 所述气压源与所述输送管线流体连通, 但并不与所述缓冲流体回路和所述样本回路中的一个或多个流体连通。

17. 如权利要求16所述的系统, 其中, 当处于所述加载配置中时, 所述气压源与所述输送管线流体连通, 但并不与所述缓冲流体回路或所述样本回路流体连通, 并且当处于所述加载配置中时, 所述缓冲流体回路与缓冲流体源流体连通, 所述缓冲流体源被配置成将所述缓冲流体供应到所述缓冲流体回路中。

18. 如权利要求17所述的系统,其中,当处于所述输送配置时,所述缓冲流体回路并不与所述缓冲流体源流体连通,并且当处于所述输送配置中时,所述缓冲流体回路与所述气压源流体连通。

19. 如权利要求16所述的系统,其中,当处于所述加载配置中时,所述样本回路与所述样本输送管线流体连通以将所述样本流体供应到所述样本回路中,并且当处于所述输送配置中时,所述样本回路并不与所述样本输送管线流体连通。

20. 如权利要求19所述的系统,其中,当处于所述输送配置中时,所述样本回路与所述气压源流体连通。

用于从远程采样系统基本连续地远距离供应液体样本的系统 和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2018年4月10日提交的题为“用于收集液体样本并在保持液体样本段的同时远距离运输的系统(SYSTEM FOR COLLECTING LIQUID SAMPLES AND TRANSPORTING OVER DISTANCES WHILE MAINTAINING A LIQUID SAMPLE SEGMENT)”的美国临时申请No.62/655,498的以及2018年7月3日提交的题为“用于收集液体样本并在保持液体样本段的同时远距离运输的系统(SYSTEM FOR COLLECTING LIQUID SAMPLES AND TRANSPORTING OVER DISTANCES WHILE MAINTAINING A LIQUID SAMPLE SEGMENT)”的美国临时申请No.62/693,555的美国法典第35章第119条第(e)款的权益。美国临时申请No.62/655,498和美国临时申请No.62/693,555被,通过引用全部并入到本文中。

背景技术

[0003] 在许多实验室环境中,经常需要一次分析大量的化学或生物样本。为了简化这种过程,对样本的操纵可以是机械化的。这种机械化采样可被称为自动采样,并且可被使用自动采样装置或自动采样器来执行。

[0004] 光谱测定法是指作为波长的函数对辐射强度进行测量,以识别物质的组成部分。电感耦合等离子体(ICP)光谱测定法是通常用于测定液体样本中的微量元素浓度和同位素比的分析技术。例如,在半导体行业中,ICP光谱测定法可用于测定样本中的金属浓度。ICP光谱测定法采用了电磁生成的部分离子化的氩等离子体,该氩等离子体达到约7,000K的温度。当将样本引入到等离子体中时,高温导致样本原子被电离或发光。由于每个化学元素产生特征质量或发射光谱,因此测量所发射的质量或光的光谱允许测定原始样本的元素组成。待分析的样本通常被提供在样本混合物中。

[0005] 样本引入系统可被用于将液体样本引入到ICP光谱仪(例如,电感耦合等离子体质谱仪(ICP/ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)等)或其它样本检测器或分析仪器中以进行分析。例如,样本引入系统可从容器中取出液体样本的等分试样,然后将等分试样输送到雾化器,该雾化器将等分试样转化为适于通过ICP光谱测定仪在等离子体中电离的多分散气溶胶。然后在喷雾室中对气溶胶进行分选以去除较大的气溶胶颗粒。在离开喷雾室时,通过ICP-MS或ICP-AES仪器的等离子体火焰组件将气溶胶引入到等离子体中以进行分析。

附图说明

[0006] 参考附图描述具体实施方式。附图中包括的任何尺寸仅作为示例提供,而并不意味着限制本公开。

[0007] 图1是示出根据本公开的示例性实施例的被配置成分析在远距离上输送的样本的系统的局部线图。

[0008] 图2A是示出了根据本公开的示例性实施例的在远程采样系统中使用的远程采样

装置的环境视图。

[0009] 图2B是示出了根据本公开的示例性实施例的在远程采样系统中使用的远程采样装置的环境视图。

[0010] 图3A是示出了根据本公开的示例性实施例的在分析系统中使用的分析装置的环境视图。

[0011] 图3B是示出了根据本公开的示例性实施例的在分析系统中使用的分析装置的环境视图。

[0012] 图4是示出了根据本公开的示例性实施例的该系统内的被配置成对远距离输送的样本进行分析的分析系统的局部线条图。

[0013] 图5是示出了根据本公开的示例性实施例的可在图4中所示的分析系统内利用的检测器的局部线条图。

[0014] 图6是示出根据本公开的示例性实施例的分析系统的环境视图,该分析系统具有多个分析装置以分析从远程采样系统接收到的样本。

[0015] 图7是根据本公开的示例性实施例的包括样本接收管线和检测器的系统的示意图,该系统被配置成确定样本接收管线何时在检测器之间容纳有连续的液体段(segment)。

[0016] 图8A是根据本公开的示例性实施例的样本输送管线的部分横截面,该样本输送管线容纳有由远程采样系统获得的多个样本段。

[0017] 图8B是根据本公开的示例性实施例的远程样本的从远程采样装置到样本回路的施加有背压的加压传递的示意图。

[0018] 图8C是根据本公开的示例性实施例的用于促进将远程样本从远程采样装置输送到样本回路的可选的缓冲液引入系统的示意图。

[0019] 图8D是处于输送配置中的图8C的缓冲液引入系统的示意图。

[0020] 图8E是根据本公开的示例性实施例的具有气体段、缓冲流体段和样本段的输送管线的示意图。

[0021] 图8F是根据本公开的示例性实施例的用于促进将远程样本从远程采样装置输送到样本回路的缓冲液引入系统的示意图。

[0022] 图8G是根据本公开的示例性实施例的具有气体段、缓冲流体段和样本段的输送管线的示意图。

[0023] 图9是示出了根据本公开的示例性实施例的供应到样本接收管线并由两个检测器记录(register)的多个液体样本段的时间线。

[0024] 图10是示出了根据本公开的示例性实施例的用于确定样本接收管线何时在检测器之间容纳有连续的液体段的方法的流程图。

[0025] 图11是根据本公开的示例性实施例的用于基于化学检测极限来监测和控制工艺操作的控制系统的工艺流程图。

[0026] 图12是根据本公开的示例性实施例的结合有多个远程采样系统的处理设施的示意图。

[0027] 图13是示出了根据本公开的示例性实施例的化学浴随时间的金属污染的图表,其中,数据点表示利用自动系统获得的手动采样和数据点。

具体实施方式

[0028] 概述

[0029] 总体上参考图1至图13,描述了用于将液体样本从远程采样系统基本连续地远距离供应到分析系统的系统和方法。样本中的微量元素浓度或量的测定可提供对于样本纯度或样本用作试剂、反应组分的可接受性等的指示。例如,在某些生产或制造工艺(例如,采矿、冶金、半导体制造、药物加工等)中,杂质容限或某些化学物种的存在可能是非常严格的,例如,处于十亿分之几的数量级。因此,确保在样本分析系统处存在足够的样本可有助于准确地测定样本中的微量元素浓度或量。对于从远程位置例如通过介于远程采样系统和分析系统之间的输送管线接收到的样本,通过该管线进行输送可导致样本的脱气或分离(这会在输送管线内形成气穴),在输送管线内导致不连续的液体样本段等(这会导致不适合的液体样本段以用于由分析系统进行分析)。例如,气穴或不连续的液体样本段可允许将气体与样本结合而被引入到分析系统,这会导致由分析系统进行不准确的浓度测定。此外,一些样本易于在流体输送管线内脱气或分离。例如,具有高蒸气压或低表面张力的样本(包括但不限于氢氧化铵、异丙醇、有机样本、表面活性剂或其组合)可在被经由气压推动通过输送管线时分离或脱气。

[0030] 因此,本公开至少部分地涉及用于从远程采样系统基本连续地远距离供应液体样本到分析系统的系统和方法。示例性系统采用背压室来将背压引入到输送管线,将样本经由超过该背压的气压从远程采样系统通过该输送管线进行输送。远程采样系统可包括气流控制装置,该气流控制装置可控制被供给以使样本移动通过该输送管线的气体的恒定压力。在其他示例性实施例中,气流控制装置可控制气体的恒定流速。对于某些样本,可能需要恒定的气体流速来以恒定的流速移动样本(例如液体样本)。对于某些其它样本,恒定的气压可能是必需的以便以恒定的流速移动该样本。在其他示例性实施例中,可以采用背压和流速控制的组合。示例性系统可将具有高蒸气压或低表面张力的样本(包括但不限于氢氧化铵、异丙醇、有机样本、表面活性剂或其组合)通过输送管线输送到分析系统,同时在输送管线内维持基本上连续的液体样本段,而并不会意外地脱气或在该样本段中其它无意识地引入气穴。本文中所述的系统和方法可用于多种应用,这些引用包括但不限于:药物应用(例如,具有被连接到多个药物反应器的中央质谱分析装置)、一个或多个废弃物流的废弃物监测、半导体制造设施等。例如,当检测到污染物时,可以针对污染物连续地监测废弃物流并将该废弃物流转移到罐。

[0031] 本公开的系统实施例包括但不限于:样本输送管线,其被配置成经由气压从远程采样系统输送液体样本;样本回路,其与样本输送管线和缓冲流体回路流体地联接,该样本回路被配置成保持样本流体;以及背压室,其与气压源并与样本输送管线流体地联接,该背压室被配置成在通过样本输送管线进行输送期间向液体样本供应背压。

[0032] 根据本发明的另一实施例,可提供一种维持液体样本段的方法。该方法可包括在远程采样系统处接收液体样本,使用一种或多种制备技术制备用于递送和/或分析的液体样本以及经由样本输送管线输送液体样本。经由样本输送管线输送液体样本可还包括:产生样本回路,该样本回路被流体地联接到样本输送管线且被配置成保持液体样本的体积;使用气压源的气压推动来自缓冲回路的缓冲流体和来自样本回路的液体样本的体积;以及在输送通过该样本输送管线期间,向液体样本供应背压,该背压由与气压源并与样本输送

管线流体地联接的背压室生成。

[0033] 根据本公开的另一实施例,一种系统实施例包括但不限于:被配置成输送来自远程采样系统的液体样本的样本输送管线;与远程采样系统通信的控制器;以及包括计算机可执行指令的存储器。包括计算机可执行指令的存储器能够:在远程采样系统处接收液体样本;使用一种或多种制备技术制备用于递送和/或分析的液体样本;以及经由样本输送管线输送液体样本。经由样本输送管线输送液体样本可还包括:产生样本回路,该样本回路被流体地联接到样本输送管线且被配置成保持液体样本的体积;使用气压源的气压推动来自缓冲回路的缓冲流体和来自样本回路的液体样本的体积;以及在输送通过该样本输送管线期间,向液体样本供应背压,该背压由与气压源并与样本输送管线流体地联接的背压室生成。

[0034] 示例性实施方案

[0035] 现在参考图1,系统100可被配置成对远距离输送的样本进行分析。在示例性实施中,可通过多个分析系统分析一个或多个样本,其中,这种分析系统可包括不同的分析技术。系统100可包括处于第一位置的分析系统102。系统100可还包括处于远离第一位置的第二个位置的一个或多个远程采样系统104。例如,一个或多个远程采样系统104可被靠近化学制品源(例如化学制品存储罐、化学制品处理罐(例如,化学浴)、化学制品输送管线或管道等(例如,第二位置))定位,以由分析系统102进行分析,其中,分析系统102可被远离该远程采样系统104(例如用于生产设施(例如,第一位置)的分析集线器)定位。系统100可还包括处于第三位置、第四位置等的一个或多个远程采样系统104,其中,第三位置和/或第四位置远离第一位置。在实施方案中,远程采样系统104的第三位置、第四位置和其他位置可远离其他远程采样系统104的各个其他位置。例如,一个远程采样系统104可被定位于水线(例如,去离子水输送管线),而一个或多个其它远程采样系统104可被定位于化学制品存储罐、化学制品处理罐(例如,化学浴)、化学制品输送管线或管道等。在一些实施中,系统100可还包括处于第一位置(例如,靠近分析系统102)的一个或多个远程采样系统104。例如,处于第一位置的采样系统104可包括与分析系统102联接的自动采样器。一个或多个采样系统104可操作以从第一位置、第二位置、第三位置、第四位置等接收样本,并且系统100可操作以将样本递送到分析系统102用于分析。

[0036] 远程采样系统104可被配置成接收样本150并且制备用于递送(例如,到分析系统102)和/或进行分析的样本150。在实施中,远程采样系统104可被布置为与分析系统102相距多种距离(例如,1m、5m、10m、30m、50m、100m、300m、1000m等)的位置。在实施方案中,远程采样系统104可包括远程采样装置106和样本制备装置108。样本制备装置108可还包括阀148,例如流通阀。在实施方案中,远程采样装置106可包括被配置成用于从样本流或源(例如,诸如废水、漂洗水、化学制品、工业化学制品之类的液体、诸如待与液体接触的空气样本和/或其中的污染物之类的气体等)收集样本150的装置。远程采样装置106可包括适于从样本源获采样本并将该样本输送到分析系统102的部件,例如泵、阀、管路、传感器等。样本制备装置108可包括被配置成使用稀释剂114、内标物116、载体154等制备从远程采样装置106收集到的样本150的装置,以提供特定的样本浓度、加标样本、校准曲线等,并且可被利用冲洗溶液进行冲洗(参考图3B所示)。

[0037] 在一些实施中,可以使用一种或多种制备技术(包括但不限于:稀释、预浓

缩、添加一种或多种校准标准物等)来制备用于进行递送和/或分析的样本150(例如,制备好的样本152)等。例如,粘性样本150可在被输送到分析系统102(例如,以防止样本150在输送期间分离)之前被(例如,通过样本制备装置108)远程稀释。如本文中所述,已经从远程采样系统104输送的样本可被简单地称为样本150。此外,样本150还可指的是制备好的样本152。在一些实施例中,可以动态地调整(例如,自动地调节)样本稀释以便以期望的速率移动样本150通过系统100。例如,当样本150太慢地(例如,如由从第二位置到第一位置的递送时间所测量的那样)移动通过系统100时,增加被添加到具体样本或样本类型的稀释剂114。在另一示例中,在输送到分析系统102之前,可远程地预浓缩一升(1L)的海水。在另一示例中,在来自空气样本的物质上使用静电集聚以预浓缩可能的空气传播的污染物。在一些实施例中,在线稀释和/或校准由系统100自动地执行。例如,样本制备装置108可将一种或多种内标物添加到被输送到分析系统102的样本,以校准该分析系统102。

[0038] 在本公开的实施例中,分析系统102可包括被配置成收集样本150的样本收集器110。样本收集器110可包括诸如泵、阀、管路、端口、传感器等的部件,以从远程采样系统104中的一个或多个接收样本150。此外,分析系统102可包括被配置成收集样本150的位于分析系统102本地的采样装置160(例如,本地自动采样器)。

[0039] 分析系统102可还包括至少一个分析装置112,该分析装置112被配置成分析样本以测定(例如,液体样本中的)微量元素浓度、同位素比率等。例如,分析装置112可包括TCP光谱测定仪,其包括但不限于电感耦合等离子体质谱仪(ICP/ICP-MS)(例如,对于微量金属测定)、电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)、IPOES(例如,用于微量金属测定)、离子色谱仪(例如,用于阴离子和阳离子测定)、液相色谱仪(LC)(例如,用于有机污染物测定)、FTIR红外(例如,用于化学组分和结构信息测定)、粒子计数器(例如,用于检测未溶解的粒子)、湿度分析仪(例如,用于检测样本中的水)、气相色谱仪(GC)(例如,用于检测挥发性组分)等。在实施例中,分析系统102可包括多个分析装置112(即,不止一个分析装置)。系统100和/或分析系统102可还包括多个样本回路,其中,每个样本回路将样本的一部分引入到这多个分析装置112。在示例性实施例中,系统100和/或分析系统102可配置有多位阀,使得单个样本可被快速且串行地引入到多个分析装置112。在实施例中,这多个分析装置112可被定位于与远程采样装置104相同的位置,而系统100可包括被远离远程采样系统104定位的一个或多个附加分析装置112,用于除由多个分析装置112执行的那些分析之外,执行附加的或不同的样本分析。作为选择或者另外,这多个分析装置112可被定位于不同于远程采样系统104的位置。

[0040] 系统100和/或分析系统102可被配置成报告随着时间的流逝在一位置处的分析物浓度(下面参考图13进一步示出)。在一些实施例中,分析装置112可被配置成检测样本150中的一种或多种微量金属。在其它实施例中,分析装置112可被配置成用于离子色谱法。例如,可在样本150中收集离子和/或阳离子并将其输送到色谱分析装置112。作为另一示例,可经由对由链接到分析系统102的远程采样系统104中的一种或多种获得的样本进行分析来连续地监测一个或多个化学制品流,由此,可以针对每个化学制品流设定污染极限。在检测到污染物超过针对特定流的污染极限时,系统100可提供警报。

[0041] 可通过示例性实施方案来测试系统100的再现性。在一种实施方案中,分析系统102可被定位于与远程采样系统104相距一百米(100m)的位置。远程采样系统104可获得二

十个离散样本并将其输送到分析系统102,以测定存在于二十个离散样本中的每一个中的每一种化学物种的信号强度。每个离散样本可包括以下化学物种:锂(Li)、铍(Be)、硼(B)、钠(Na)、镁(Mg)、铝(Al)、钙(Ca)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、锗(Ge)、锶(Sr)、银(Ag)、镉(Cd)、铟(In)、锡(Sn)、锑(Sb)、钡(Ba)、铈(Ce)、铪(Hf)、钨(W)和铅(Pb)。在由分析系统102进行分析时,可以针对所有化学物种测定所有二十个离散样本的相对标准偏差(RSD)。示例性RSD可小于百分之三(3%)。因此,可以发现在分析系统102和远程采样系统104之间的100米处的示例性系统100具有可靠的重现性,用于获得样本,将样本输送100米到分析系统102以及利用分析系统102分析该样本。

[0042] 现在参考图2A和图2B,远程采样系统104或远程采样装置106可被配置成与至少一个样本输送管线144选择性地联接,使得远程采样系统104可操作为与样本输送管线144流体连通,以向样本输送管线144供应连续的液体样本段150。例如,远程采样系统104可被配置成收集样本150并使用例如流通阀148将样本150供应到样本输送管线144,从而将远程采样系统104联接到样本输送管线144。样本150到样本输送管线144的供应可被称为“投送(pitch)”。样本输送管线144可与气源146(如图1中所示)联接并且可被配置成将气体从第二位置(以及可能的第三位置、第四位置等)输送到第一位置。图2A和图2B描绘了多位阀148的示例性负载和注入配置。样本150最初可被推入到回路中,然后在注入模式下由来自样本输送管线144的气体推动。以这种方式,由远程采样系统104供应的液体样本段可被收集在气流中,并且可被使用气压样本输送而被输送到分析系统102的该位置。

[0043] 在一些实施例中,样本输送管线144中的气体可包括惰性气体,其包括但不限于:氮气、氩气等。在一些实施例中,样本输送管线144可包括内径为0.8毫米(0.8mm)的未分段或最小分段的管。然而,0.8毫米的内径仅作为示例提供,并不意味着限制本公开。在其他实施例中,样本输送管线144可包括大于0.8毫米的内径和/或小于0.8毫米的内径。在一些实施例中,样本输送管线144中的压力可为至少约四(4)巴(bar)至十(10)巴。然而,该范围仅被作为示例提供且并不意味着限制本公开。在其它实施例中,样本输送管线144中的压力可大于十巴和/或小于四巴。此外,在某些实施例中,可调节样本输送管线144中的压力,使得样本150被在大致向上的方向(例如,垂直地)分配。这种垂直定向可促进输送在低于分析系统102的位置处收集到的样本(例如,其中,一个或多个样本源和一个或多个远程采样系统被相对于分析系统102定位于“楼下”)。

[0044] 在一些示例中,样本输送管线144可与远程采样系统104和分析系统102联接,其中,该远程采样系统104与第一液体浴(或化学浴)流体连通,并且该分析系统102与第二液体浴(或化学浴)流体连通。在本公开的实施例中,系统100可包括(例如,被安装在沟槽中的)一个或多个泄漏传感器,以防止第一位置和/或一个或多个远程位置(例如,第二位置、第三位置、第四位置等)处的溢流或使该溢流最小化。泵(例如注射泵或真空泵)可被用于将样本装载到采样装置106中。可使用阀148来选择远程采样系统104处的样本150,且可将样本150供应到样本输送管线144,该样本输送管线144可在第一位置将样本150递送到分析系统102。另一泵(例如隔膜泵)可被用于泵送分析系统102上的排液并拉动来自样本输送管线144的样本150。

[0045] 系统100可被实现为封闭的采样系统,其中,样本输送管线144中的气体和样本可不暴露于周围环境。例如,壳体和/或护套可封闭住系统100的一个或多个部件。在一些实施

例中,远程采样系统104的一个或多个样本管线可在样本递送之间被清洁。此外,样本输送管线144可在样本150之间被(例如,使用清洁溶液)清洁。

[0046] 现在参考图3A和图3B,描绘了用于样本收集系统110的示例性配置。如所指示的那样,样本输送管线144可被配置成在第一位置处与样本接收管线162(例如,样本回路164)选择性地联接,使得样本回路164可操作以与样本输送管线144流体连通,从而接收连续的液体样本段。连续的液体样本段到样本回路164的输送可被称为“捕集(catch)”。样本回路164还被配置成与分析装置112选择性地联接,使得样本回路164可与分析装置112流体连通以将连续的液体样本段供应到分析装置112(例如,当系统100确定足够的液体样本段可供分析系统102进行分析时)。在实施例例中,可在至少两个流动路径配置(例如,图3A中所示的阀148的第一流动路径配置;图3B中所示的阀148的第二流动路径配置等)之间切换的诸如多端口阀148之类的阀可被定位在样本150与样本回路164之间。在实施例例中,雾化器156可与示例性分析装置112(例如高分辨率飞行时间(HR-ToF)质谱仪分析装置)结合使用,以分析样本中的有机分子、蛋白质等。如图3B中所示,可以与样本收集系统110结合的方式提供不止一个多端口阀148。

[0047] 现在参考图4,在本公开的示例性实施例例中,分析系统102可包括一个或多个检测器,这一个或多个检测器被配置成确定样本回路164容纳有足够量的连续的液体样本段以供分析系统102进行分析。在一个示例例中,足够量的连续的液体样本可包括足够的液体样本以发送到分析装置112。足够量的连续的液体样本的另一示例例可包括样本接收管线162中的介于第一检测器126和第二检测器128之间的连续的液体样本(例如,如图7中进一步所示)。系统100(包括其部件中的一些或全部)可在计算机控制下操作,例如通过控制器118操作。例如,控制器118可包括处理器120以使用软件、固件、硬件(例如,固定的逻辑电路)、人工处理或其组合来控制本文中所描述的系统的部件和功能。本文中所使用的术语“控制器”、“功能”、“服务”和“逻辑”通常表示软件、固件、硬件或与控制系统相结合的软件、固件或硬件的组合。在软件实施方案的情况下,模块、功能或逻辑表示当在处理器(例如,一个或多个中央处理单元(CPU))上执行时执行指定任务的程序代码。该程序代码可被存储在一个或多个计算机可读存储装置(例如,内部存储器和/或一个或多个有形介质)等中。本文中所描述的结构、功能、方法和技术可在具有多种处理器的多种商业计算平台上实施。

[0048] 例如,系统的一个或多个部件(例如分析系统102、远程采样系统104、阀148、泵和/或检测器(例如,第一检测器126、第二检测器128、样本检测器130))可与控制器118联接,以控制样本150的收集、递送和/或分析。例如,控制器118可被配置成当由第一检测器126和第二检测器128指示成功“捕集”时(例如,当两个传感器检测液体时),切换将样本回路164联接到分析系统102的阀148并且将样本150从样本回路164引导到分析系统102。此外,控制器118可实现功能以确定“不成功的捕集”(例如,当样本回路164并未充满足够的样本150以供分析系统102进行完成的分析时)。在一些实施例例中,可基于例如从传感器(例如第一检测器126或第二检测器128)接收到的信号的信号强度的变化来确定“不成功的捕集”。在其他实施例例中,当第一检测器126指示样本接收管线162中的样本150且第二检测器128尚未指示样本接收管线162中的样本150的预定时间量流逝时,可以确定“不成功的捕集”。

[0049] 在一些实施例例中,控制器118可在远程位置(例如第二位置)与指示器通信地联接,并且当在第一位置处接收到不足的样本150时,可在第二位置处提供指示(例如,警报)。该

指示可用于(例如,自动地)发起额外的样本收集和递送。在一些实施例中,该指示器可(例如,经由一个或多个指示灯,经由显示器读数、其组合等)向操作者提供警报。此外,该指示可基于一个或多个预定条件(例如,仅当多个样本已经被避开时)被测定时间和/或发起。在一些实施例中,还可基于在远程采样点处测量到的条件来启动指示器。例如,可使用第二位置处的检测器130来确定样本150何时被提供给远程采样系统104,并且当样本150未被收集时,可启动该指示器。

[0050] 在一些实施例中,控制器118可以能够为来自不同远程位置和/或针对不同类型的样本150进行的样本收集提供不同的正时。例如,当远程采样系统104准备好将样本150递送到样本输送管线144时,可以警告控制器118,并且控制器118可发起样本150到样本输送管线144中的输送。控制器118还可与一个或多个远程采样系统102通信地联接以接收(并且可能地记录/记载)与样本150相关联的识别信息和/或控制在系统100内递送样本150的顺序。例如,控制器118可远程地对多个样本150进行排队并且协调它们通过一个或多个样本输送管线144的递送。以此方式,样本150的递送可被沿着多个同时流动路径(例如,通过多个样本输送管线144)进行协调,一个或多个样本150可在正在获取一个或多个额外样本150的同时等处于输送中。

[0051] 如图4中所示,控制器118可包括处理器120、存储器122和通信接口124。处理器120可为控制器118提供处理功能,并且可包括任何数量的处理器、微控制器或其他处理系统以及用于存储由控制器118访问或生成的数据和其他信息的常驻或外部存储器。处理器120可执行实施本文描述的技术的一个或多个软件程序。处理器120并不受形成它所需的材料或者其中所采用的处理机构等的限制,并且因此,可经由半导体和/或晶体管(例如,使用电子集成电路(IC)部件)等来实现。

[0052] 存储器122是有形的计算机可读存储介质的示例,该介质提供存储功能以存储与控制器118的操作相关联的多种数据(例如软件程序和/或代码段或用以指令控制器180的处理器120及可能的其他部件的其他数据),以执行本文描述的功能。因此,存储器122可存储数据,例如用于操作系统100(包括其部件)的指令程序等。应当注意,尽管描述了单个存储器,但是可采用多种类型的存储器(例如,有形的非暂时性存储器)及其组合。存储器122可与处理器120集成在一起,可包括独立的存储器,或者可以是两者的组合。

[0053] 存储器122可包括但不一定限于:可移除的和不可移除的存储器部件,例如随机存取存储器(RAM)、只读存储器(ROM)、闪存(例如,安全数字(SD)存储卡、迷你SD存储卡和/或微型SD存储卡)、磁存储器、光学存储器、通用串行总线(USB)存储装置、硬盘存储器、外部存储器等。在实施方案中,系统100和/或存储器122可包括可移除的集成电路卡(ICC)存储器,例如由用户身份模块(SIM)卡、通用用户身份模块(USIM)卡、通用集成电路卡(UICC)等提供的存储器122。

[0054] 通信接口124被操作性地配置成与系统的部件通信。例如,通信接口124可被配置成发送用于存储在系统100中的数据,从系统100中的存储器检索数据等。通信接口124还可与处理器120通信地联接以促进系统100的部件与处理器120之间的数据输送(例如,用于向处理器120运输从与控制器118通信地联接的装置接收到的输入)。应当注意,虽然通信接口124被描述为控制器118的部件,但是通信接口124的一个或多个部件可被实现为经由有线和/或无线连接通信地联接到系统100的外部部件。系统100可还包括和/或连接到一个或多

个输入/输出 (IO) 装置 (例如, 经由通信接口124), 其包括但不限于: 显示器、鼠标、触摸板、键盘等。

[0055] 通信接口124和/或处理器120可被配置成与多种不同的网络通信, 这些网络包括但不限于: 广域蜂窝电话网络, 例如3G蜂窝网络、4G蜂窝网络或全球移动通信系统 (GSM) 网络; 无线计算机通信网络, 例如Wi-Fi网络 (例如, 使用IEEE 802.11网络标准操作的无线局域网 (WLAN)); 因特网; 广域网 (WAN); 局域网 (LAN); 个人区域网 (PAN) (例如, 使用IEEE 802.15网络标准操作的无线个人区域网 (WPAN)); 公共电话网络; 外联网; 内联网; 等等。然而, 该列表仅作为示例提供且并不意味着限制本公开。此外, 通信接口124可被配置成横跨不同的接入点与单个网络或多个网络通信。

[0056] 现在参考图5, 在示例实施方案中, 诸如图4的第一检测器126和/或第二检测器128之类的样本检测器130可包括光分析器132、光学传感器134、电导率传感器136、金属传感器138、导电传感器140和/或压力传感器142。所设想的是, 第一检测器126和/或第二检测器128可包括其他传感器。例如, 第一检测器126可包括光分析器132, 其检测样本150何时进入样本回路164, 并且第二检测器128可包括另一光分析器132, 其检测何时填充样本回路164。该示例可被称为“成功捕集”。应当注意的是, 光分析器132仅作为示例提供且并不意味着限制本公开。其他示例性检测器包括但不限于: 光学传感器、电导率传感器、金属传感器、导电传感器、压力传感器等。

[0057] 现在参考图6, 示例性系统600包括与分析系统102流体连通的远程采样系统104, 其中, 分析系统102包括与三个分析装置 (被示出为ICPMS 602、离子色谱 (IC) 柱604和傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 606) 联接的多位阀610, 用于分析从远程采样系统104接收到的样本。尽管图6示出了分析系统102包括三个分析装置的实施例, 但分析系统102可包括更少 (例如, 少于三个) 或更多 (例如, 多于三个) 的分析装置112。

[0058] 现在参考图7, 示例性系统100可确定连续的液体样本段何时被容纳在样本接收管线162中和/或何时样本回路164容纳有足够量的连续的液体样本段以用于 (例如, 通过分析系统102进行) 分析。在示例性实施例中, 第一检测器126可被配置成确定两个或更多个状态, 其可表示在样本接收管线162中的第一位置处存在液体 (例如, 液体样本段)、在样本接收管线162中的第一位置处不存在液体等等。例如, 第一状态 (例如, 由第一逻辑电平表示, 例如高状态) 可被用于表示样本接收管线162中的 (例如, 靠近第一检测器126的) 第一位置处存在液体样本段, 并且第二状态 (例如, 由第二逻辑电平表示, 例如低状态) 可被用于表示在样本接收管线162中的第一位置处不存在液体样本段 (例如, 样本接收管线162中的空隙或气体)。

[0059] 在一些实施例中, 第一检测器126可包括压力传感器142, 其可用于 (例如, 通过检测当存在液体时样本接收管线162中的靠近第一位置的压力的增加) 检测样本接收管线162中的第一位置处存在液体。第一检测器126还可用于 (例如, 通过检测样本接收管线162中的靠近第一位置的压力的减小) 检测在样本接收管线162中的第一位置处不存在液体。然而, 压力传感器被作为示例提供并且并不意味着限制本公开。在其它实施例中, 第一检测器126可包括光学传感器134, 其可被用于 (例如, 当存在液体时, 通过检测穿过样本接收管线162的靠近第一位置的光的减少) 检测在样本接收管线162中的第一位置处存在液体。第一检测器126还可被用于 (例如, 通过检测穿过样本接收管线162的靠近第一位置的光的增加) 检测

样本接收管线162中的第一位置处不存在液体。在这些示例中,第一检测器126可将在第一位置处存在液体样本报告为高状态,并且将在第一位置处不存在液体样本报告为低状态。

[0060] 在一些实施例中,系统100可还包括一个或多个附加检测器,例如第二检测器128、第三检测器等。例如,第二检测器128还可被配置成确定两个或更多个状态,其可表示在样本接收管线162中的第二位置处存在液体(例如,液体样本段),在样本接收管线162中的第二位置处不存在液体,等等。例如,第一状态(例如,由第一逻辑电平表示,例如高状态)可被用于表示在样本接收管线162中的第二位置(例如,靠近第二检测器128)处存在液体样本段,并且第二状态(例如,由的第二逻辑电平表示,例如低状态)可被用于表示在样本接收管线162中的第二位置处不存在液体样本段。

[0061] 在一些实施例中,第二检测器128可包括压力传感器142,其可用于(例如,当存在液体时,通过检测样本接收管线162中的靠近第二位置的压力的增加)检测样本接收管线162中的第二位置处存在液体。第二检测器128还可被用于(例如,通过检测样本接收管线162中的靠近第二位置的压力的减小)检测样本接收管线162中的第二位置处不存在液体。然而,压力传感器被作为示例提供且并不意味着限制本公开。在其它实施例中,包括光学传感器134的第二检测器128可被用于(例如,当存在液体时,通过检测穿过样本接收管线162的靠近第二位置的光的减少)检测样本接收管线162中的第二位置处存在液体。第二检测器128还可被用于(例如,通过检测穿过样本接收管线162的靠近第二位置的光的增加)检测样本接收管线162中的第二位置处不存在液体。在这些示例中,第二检测器128可将第二位置处存在液体样本报告为高状态,并且将第二位置处不存在液体样本报告为低状态。

[0062] (图4中示出的)控制器118可与一个或多个检测器126、128通信地联接,并且可记录样本接收管线162中的第一位置、样本接收管线162中的第二位置、样本接收管线162中的另一位置等处的液体。例如,控制器118可使用第一检测器126来发起检测操作,并且记录样本接收管线162中的第一位置处的液体可由控制器118(例如,当控制器118记录由第一检测器126确定的从低到高的状态变化时)。然后,可以(例如,连续地、至少基本上连续地)监测第一检测器126,并且控制器118可随后记录样本接收管线162中的第一位置处不存在液体(例如,当控制器118记录如由第一检测器126确定的从高到低的状态变化时)。

[0063] 同样,控制器118还可以使用第二检测器128来发起检测操作,并且样本接收管线162中的第二位置处的液体可由控制器118记录(例如,当控制器118记录如由第二检测器128确定的从低到高的状态变化时)。然后,可以(例如,连续地、至少基本上连续地)监测第二检测器128,并且控制器118可随后记录在样本接收管线162中的第二位置处不存在液体(例如,当控制器118记录如由第二检测器128确定的从高到低的状态变化)。

[0064] 控制器118和/或一个或多个检测器126、128可包括或影响计时器的操作以提供用于系统100的某些事件(例如,在样本接收管线162中的多个位置处的特定时间存在或不存在液体)的正时。作为示例,控制器118可监测由多种检测器记录状态变化的时间,以便确定是否允许将液体样本引导到分析系统102(例如,与将液体引导到废弃物或保持回路形成对照)。作为另一示例,控制器118可基于由控制器118经由检测器126、128记录的状态变化来监测液体在样本接收管线162和/或样本回路164中花费的时间。

[0065] 现在参考图8A,样本输送管线144可包括多个样本段。通常,当靠近相关联的分析装置(例如,紧邻分析装置的自动采样器)获得样本时,样本可跨越样本源与分析装置之间

的整个距离,而无需相当大的样本量。然而,对于样本的远距离输送,例如由于与放置多个未使用的样本部分有关的环境问题、样本的粘度等,导致填充介于远程采样系统104和分析系统102之间的(在图2A和图2B中示出的)整个输送管线144(例如,高达数百米的样本长度)可能是禁止的或不期望的。因此,在实施例中,远程采样系统104可以不使用样本来填充整个输送管线144,相反,可以通过输送管线144发送表示全部输送管线144的一部分的液体样本段,以便由分析系统102进行分析。例如,虽然输送管线144可以长达数百米长,但是样本可在运输到分析系统102期间在任何给定时间占据约1米或更短的输送管线144。虽然通过管线发送液体样本段可减少从远程样本系统104发送的样本量,但样本可在运输到分析系统102期间在样本输送管线144中引发气泡或间隙/空隙。这种气泡或间隙/空隙可由于与样本的远距离输送相关联的情况(例如在运输期间在管道之间的孔口的变化)、由于与用于清洁样本之间的管线的残余清洁流体的相互作用、由于与管线中的残余流体的反应、由于沿着输送管线的跨度的(一个或多个)压力差等而形成。

[0066] 在示例性实施例中,液体样本800可被从远程采样系统104通过输送管线144发送到分析系统102所处的第一位置。由远程采样系统104获得的全部样本的体积可由图8A中的 V_{TOT} 表示。如所示,间隙或空隙802可在从远程采样系统104运输期间在输送管线144中形成。间隙或空隙802可分隔开多个样本段804,这多个样本段804可不包含足够量或体积的样本以供分析系统102分析。这种远程采样系统104可在具有足以供分析系统102分析的体积(被示出为 $V_{样本}$)的较大样本段806之前和/或之后。在实施例中,可调整由远程采样系统104收集到的样本的量(例如, V_{TOT})以提供足够量的样本150,用于供分析装置112分析。例如,样本150的“投送”量与样本150的“捕集”量的体积比率(例如, $V_{TOT}/V_{样本}$)可以至少为约1又1/4(1.25)。然而,该比率仅作为示例提供且并不意味着限制本公开。在一些实施例中,比率可大于1又1/4,并且在其他实施例中,该比率可小于1又1/4。在一个示例性实施例中,可投送两毫升半(2.5mL)的样本150(例如,浓硫酸或硝酸),并且可捕集到1毫升半(1.5mL)的样本150。在另一示例性实施例中,可投送一毫升半(1.5mL)的样本150,并且可捕集到1毫升(1mL)的样本150。在本公开的实施例,可以调整样本150的“捕集”量以考虑介于第一位置和第二位置之间的距离、介于第一位置和第二位置之间的样本输送管线管道的量、样本输送管线144中的压力等。通常, $V_{TOT}/V_{样本}$ 的比率可大于1,以说明在输送期间在样本输送管线144中形成间隙/空隙802和样本段804。

[0067] 在一些实施例中,系统100可通过控制供应到输送管线144中的样本的气压来促进适用的连续的液体样本段的输送。例如,对于具有低表面张力或具有表面活性剂以人工降低样本的表面张力的样本,向样本突然施加气压以推动样本通过输送管线144可将气泡引入到样本,从而导致间隙或空隙802以形成较小的样本段804,而非适于由分析系统102进行分析的连续的液体样本段806。突然施加气压可能是由于对来自气源146的气流从关闭配置到全开配置的调节所导致(例如,用以使样本150输送通过输送管线144的预定输送压力)。在实施方案中,流量控制器被联接至气源,以调节从气源146提供至样本以输送通过输送管线144的气体的压力,其中,压力随时间的流逝周期性地或逐渐地增大。例如,流量控制器可将来自气源146的气流从第一状态(例如,关闭状态、基压、零压力等)进行调节,其中,压力在一段时间内连续地或周期性地增大,直到达到第二状态(例如,预定输送压力、最大输送压力等)为止。在实施方案中,增大压力的时间段可以是第一状态到第二状态的约一分

钟。压力的增大可包括但不限于压力的线性增大、压力的非线性增大、压力的周期性或步进式的增大或其组合。在实施方案中,流量控制器可根据待从远程采样系统104输送的样本的样本身份来控制压力增大。例如,流量控制器可在计算机控制的作用下运转以调节适当的压力增大方案,使得计算机可访问具有与特定样本身份相关联的预设压力增大方案的表格。对于给定的样本身份,计算机可识别待从远程采样系统104输送的样本的样本身份,加载用于流量控制器的对应的压力增大方案以调节来自气源146的气流中的压力增大,从而输送样本。在实施方案中,流量控制器与上述背压系统200、与参考图8C描述的可选择的缓冲液引入系统300或其组合结合使用。

[0068] 现在参考图8B,在示例性实施例中,系统100可通过在系统100内引入背压(例如,在样本150输送通过输送管线144期间)来促进输送适用的连续的液体样本段。例如,系统100可包括背压系统200,该背压系统200被配置成在来自远程采样系统104的样本的运输期间将背压引入到输送管线144,其中,样本可包括具有高蒸气压、低表面张力或可能导致样本在输送管线内自然地分段或脱气的趋势的其它特性的流体。背压系统200被示出为具有两个背压室202a和202b,这两个背压室202a和202b与气压源204流体地联接以在背压室202a和202b内接收加压气体。尽管示出了两个背压室,但是系统100并不限于两个背压室并且可包括少于两个背压室或多于两个背压室。气压源204可包括用于惰性气体(包括但不限于氩)的源,以便为样本150通过输送管线144的输送提供背压。

[0069] 气压源204可与压力调节器206联接,以控制来自气压源204的待由背压室202a和202b接收的气体的输出压力。通常,压力调节器206可控制来自气压源204的气体的输出压力,以将背压供应到输送管线144,该背压可小于由远程采样系统104供应的输送压力,从而允许样本在维持连续的流体样本段806的同时通过输送管线144。例如,压力调节器206可将1巴压力的气体从气压源204供应至背压室202a和202b,而远程采样系统104可以可能超过1巴背压的压力(例如2巴的供应压力等)供应样本150,以将样本150朝向样本回路164输送通过输送管线144。在实施方案中,远程采样系统104可包括控制器以控制流速或压力差或流速和压力差两者的组合,从而维持样本流动。这可基于可被引入到系统100的样本的类型。例如,控制器可控制气体调节器,该气体调节器可供应高于背压系统的用于输送的恒定压力。在其它实施例中,控制器可控制质量流量控制器以将来自远程采样系统104的样本以期望的质量流速推动通过输送管线144。质量流量控制器可通过控制气源(例如,气源146)在输送管线144中提供恒定的流体流以推动流体通过输送管线144,其中,气源的压力可由质量流量控制器进行控制或改变。例如,质量流量控制器可以改变供应到输送管线144的气体的压力,以维持预设的流率或基于在输送期间输送管线144的状况的改变、背压的改变等来改变为另一流量设置。

[0070] 现在参考图8C,可以描述可选择的缓冲液引入系统300。图1至图8B的系统100可通过将气压施加到定位在输送管线144中、介于待发送至分析系统102的样本和远程采样系统104之间的缓冲液来促进适用的连续的液体样本段的输送。例如,对于可具有低表面张力或具有表面活性剂以人为地降低样本的表面张力的样本,向样本突然施加气压以推动样本通过输送管线144可将气泡引入到样本,从而导致间隙或空隙802形成较小的样本段804而非适于由分析系统102进行分析的连续的液体样本段806。在实施方案中,远程采样系统104可将样本150引入输送管线144,并且可随后将缓冲液(例如,DI水)引入输送管线144。间隙或

空隙802或气穴可存在于样本150与缓冲液之间,例如通过来自气源146的气体的初始呈现,空隙空间可存在于保持具有缓冲液的回路的阀与保持具有样本的回路的阀之间等。远程采样系统104可然后从气源146引入气流以推动缓冲液,该缓冲液又推动介于样本150和缓冲液之间的间隙或空隙802或气穴,以将样本150(例如,连续的液体样本段806)推动通过输送管线144。

[0071] 再次参考图8C,缓冲液引入系统(例如,在一个或多个远程采样系统104处)可将缓冲液引入到介于来自气源146的气体和本150之间的输送管线中。缓冲液引入系统300可处于图8C中的加载配置中以将样本150加载到样本回路302中并将缓冲液加载到缓冲回路304中。缓冲液引入系统300可包括阀系统306,该阀系统306包括一个或多个阀(例如,旋转阀、选择阀、多端口阀等),以控制通过缓冲液引入系统300的流体流动路径,从而操纵引入到输送管线144的流体。例如,阀系统306可包括阀308、310、312和314,这些阀308、310、312和314可在多种配置之间进行切换,以引导流体流过缓冲液引入系统300。在加载配置中,样本150可被通过阀314引导到阀312,该阀312可然后将样本150引导到阀308并引导到样本回路302中,其中,过量的流体流到废弃物。加载配置可还包括将缓冲流体加载到缓冲回路304中。例如,缓冲流体(例如,DI水)可被引导到阀310并且引导到缓冲回路304中。在实施方案中,利用样本加载样本回路302并利用缓冲流体加载缓冲回路304可基本上同时发生。作为选择,每当阀310处于加载配置时,缓冲流体可被连续或间歇地提供给阀310以填充缓冲回路304。气体可在加载配置期间被供应到输送管线144,例如将气体从气源146提供到阀314,该阀314可被流体地联接到阀310,该阀310可在加载配置中被流体地联接到阀308。

[0072] 现在参考图8D,缓冲液引入系统300可处于输送配置中,以将保持在缓冲回路304中和样本回路302中的流体推动到输送管线144中,以将样本输送到分析系统102用于分析。例如,在输送配置中,来自气源146的气体可被引导到阀310,以将被保持在缓冲回路304中的缓冲流体朝向阀308推出缓冲回路304。缓冲流体可推动存在于流体管线316中的气体,该流体管线316可在阀310与阀308之间提供流体连通。存在于流体管线316中的气体又可推动被保持在样本回路302中的样本,以将样本推入到输送管线144中。例如,参考图8E,示出了输送管线144的示例,其中,来自气源146的气压可致使气体318将缓冲流体320推动另一段气体322(例如,存在于流体管线316中、介于加载配置和输送配置之间的气体),该另一段气体322又可推动样本段324以输送到分析系统102。在实施方案中,缓冲流体320可在气体318与样本段324之间提供屏障,以例如通过防止气体318将气泡引入到样本段324中来维持适于由分析系统102进行分析的连续的液体样本段(例如,连续的液体样本段806)。例如,缓冲流体320可压缩气体322以便以受控的方式推动样本段324,而缓冲流体320获取来自气体318的初始压力的力,这与气体318直接推动样本段324形成对照。在输送之后,冲洗过程可将冲洗流体(例如,DI水)引入到阀312,该阀312可切换配置以将冲洗流体引入到阀310,通过缓冲回路304引入到阀308中,并通过样本回路302。作为选择,缓冲流体可在输送期间清洁流体管线而无需单独的冲洗过程。例如,可选择缓冲回路304的体积以在将样本输送到分析系统102期间提供足够体积的缓冲流体,以冲洗系统100的流体管线。

[0073] 现在参考图8F,在一种示例性实施方案中,可将多个缓冲流体引入输送管线144,从而提供抵抗来自气源146的气压的缓冲。具有第二缓冲回路328的阀326可被插置在阀310和阀308之间,其中,流体管线330被联接在阀310和阀326之间并且流体管线332被联接在阀

308和阀326之间。在加载配置和输送配置之间,气体可存在于流体管线330和332中,以便在样本与缓冲流体之一之间或在相应的缓冲流体之间提供气体间距。流体管线334可将阀310与阀326联接,以提供从缓冲流体源到阀310和阀326中的每一个的流体连接,从而填充缓冲回路304和第二缓冲回路328。作为选择,可将不同的缓冲流体引入到阀326,以在将样本输送到分析系统期间在输送管线144中提供不同的缓冲流体。

[0074] 现在参考图8G,在示例性实施例中,示出了输送管线144,其中,来自气源146的气压可致使气体336将(例如,被保持在缓冲回路304中的)第一缓冲流体338推动另一段气体340(例如,存在于加载配置和输送配置之间的流体管线330中的气体),该另一段气体340可推动(例如,被保持在第二缓冲回路328中的)第二缓冲流体342,该第二缓冲流体342可推动另一段气体344(例如,存在于流体管线332中的介于加载配置和输送配置之间的气体),该另一段气体344又可推动样本段346以递送到分析系统102。在实施方案中,缓冲流体338和342可在气体336和样本段346之间提供屏障,以例如通过防止气体336将气泡引入到样本段346中来维持适于由分析系统102进行分析的连续的液体样本段(例如,连续的液体样本段806)。例如,缓冲流体338和342可压缩气体段340和344以便以受控的方式推动样本段346,而缓冲流体338获取来自气体336的初始压力的力,这与气体336直接推动样本段346形成对照。在实施方案中,缓冲液引入系统300可与上述背压系统200、上述流量控制器或其组合结合使用。

[0075] 在实施方案中,系统100可选择多个远程采样系统104中的哪一个应将其相应的样本传送到分析系统102(例如,“投送”),由此,检测器126促进确定是否存在足够的样本(例如,样本回路164中的 $V_{\text{样本}}$)以发送到分析系统102(例如,“捕集”),或在管线中(例如,在检测器126之间)是否存在空隙或间隙,使得样本不应在该特定时间被发送到分析系统102。如果(例如,在样本回路164中)存在气泡或间隙,则它们的存在会损害样本分析的准确性,特别是在将样本引入到分析装置112之前在分析系统102处对其进行稀释或进一步稀释的情况下,更是如此,这是因为分析装置112可分析“空白”溶液。

[0076] 在一些实施例中,系统100可被配置成确定连续的液体样本段(例如,样本段806)何时被容纳在样本接收管线162和/或样本回路164中,使得系统100可避免将间隙或空隙802或较小的样本段804输送到分析装置112。例如,系统100可包括沿着样本接收管线162处于第一位置的第一检测器126和沿着样本接收管线162处于(例如,位于第一位置的下流的)第二位置处的第二检测器128。系统100可还包括处于第一检测器126和第二检测器128之间的样本回路164。在实施例中,可在至少两个流动路径配置(例如,图3A中所示的阀148的第一流动路径配置;图3B中所示的阀148的第二流动路径配置等)之间切换的诸如多端口阀之类的阀可被定位在第一检测器126和样本回路164之间以及在第二检测器128和样本回路164之间。在本公开的实施例中,系统100可通过同时记录第一位置和第二位置两者处的液体而并不经由第一位置处的第一检测器126记录从高到低的状态变化来确定连续的液体样本段被容纳在样本接收管线162和/或样本回路164中。换句话说,液体样本可被从第一检测器126连续地输送到第二检测器128,而并不改变由第一检测器126检测到的状态,直到第二检测器128识别到存在液体样本为止。

[0077] 现在参考图9,描述了一个时间轴,该时间轴示出了被供应到样本接收管线并由两个示例性检测器记录的多个液体样本段。图9的时间轴可与如图7中所描述的系统100或专

利说明书中所描述的任何其它系统和方法结合使用。在使用两个或更多检测器来确定样本接收管线何时在检测器之间容纳有连续的液体段的示例性实施方案中,在样本接收管线中接收液体段。例如,参考图7,样本接收管线162可接收液体样本段。然后,可通过使用第一检测器发起检测操作而记录样本接收管线中的第一位置处的液体段,该第一检测器可被配置成检测样本接收管线中的第一位置处是否存在液体段。例如,参考图7,第一检测器126可将样本接收管线162中的第一位置处的液体样本段检测为从低到高的状态变化。参考图9,可在时间 t_1 和 t_5 在第一位置处检测液体样本段。然后,在记录第一位置处的液体段之后,可监测第一检测器。例如,参考图7,第一检测器126可由控制器118监测,并且第一检测器126可将样本接收管线162中的第一位置处不存在液体样本段检测为从高到低的状态变化。参考图9,以在时间 t_1 和 t_5 开始(例如,连续地、至少基本上连续地)监测该第一位置,并且可在时间 t_3 和 t_6 在第一位置处检测到不存在液体样本段。

[0078] 同样,可通过使用第二检测器发起检测操作来记录样本接收管线中的第二位置处的液体段,该第二检测器可检测样本接收管线中的第二位置处的液体段的存在与否。例如,参考图7,第二检测器128可将样本接收管线162中的第二位置处的液体样本段检测为从低到高的状态变化。参考图9,可在时间 t_2 和 t_7 在第二位置处检测液体样本段。然后,在记录第二位置处的液体段之后,可监测第二检测器。例如,参考图7,第二检测器128可由控制器118监测,并且第二检测器128可将样本接收管线162中的第二位置处不存在液体样本段检测为从高到低的状态变化。参考图9,可在时间 t_2 和 t_7 开始(例如,连续地、至少基本上连续地)监测第二位置,并且可在时间 t_4 和 t_8 在第二位置处检测到不存在液体样本段。

[0079] 当同时记录第一位置和第二位置处的液体时,可记录第一检测器和第二检测器之间的样本接收管线中的连续的液体段。例如,参考图7,当高状态表示在第一检测器126和第二检测器128中的每一个处存在液体样本段时,控制器118可记录(例如,存在于第一检测器126和第二检测器128之间的)样本接收管线162中的连续的液体样本段。参考图9,当在第二位置处检测到液体样本段时,可在时间 t_2 记录连续的液体样本段。

[0080] 在一些实施例中,可以使用逻辑AND操作来确定何时记录样本接收管线中的连续的液体段并且开始连续的液体段从样本接收管线到分析装置的输送。例如,参考图7,控制器118可在第一检测器126和第二检测器128中的每一个处对高状态使用逻辑AND操作,并且可以使用阀148启动样本回路164与分析装置112的选择性联接,使得样本回路164可与分析装置112流体连通,以向分析装置112供应连续的液体样本段。在一些实施例中,当在第一检测器126或第二检测器128处记录从低到高的状态变化时,控制器118可仅确定是否切换阀148以向分析装置112供应连续的液体样本段。在一些实施例中,系统100可要求在启动样本回路164与分析装置的选择性联接之前,将第二检测器128处的高状态维持一段时间(例如,图9中所示的 t_{Δ})。例如,控制器118和/或处理器120的计时器或定时功能可以验证第二检测器128已维持高状态的时间段,由此,一旦第二检测器128已经保持高状态达时间 t_{Δ} (例如,阈值时间)并且第一检测器处于高状态,则控制器118可确定已经捕集到足够的液体样本段(例如,图8A中的段806),并且可切换阀148以向分析装置112供应连续的液体样本段。持续时间 t_{Δ} 可对应于超过其第二检测器就不太可能测量空隙或气泡的时间段,该时间段可根据样本的流速或其它输送条件而变化。

[0081] 在一些实施例中,控制器118可监测处于高状态和/或处于低状态的第一检测器

126的正时。例如,在获知正从远程采样系统104输送的样本的特性的实施例中,第一检测器126可被监测以确定在高状态中所花费的时间长度,以便在确认或不确认第二检测器128的高状态的情况下,概略估计样本接收管线162和/或样本回路164中是否存在足够的液体样本,以致使控制器118将样本发送到分析装置112。例如,对于样本的给定流速,可以通过监测第一检测器126已经处于高状态的时间长度来概略估算样本的体积。然而,由于泵功能的波动、所输送样本的类型、样本的粘度、输送的持续时间、输送的距离、环境温度状况、输送管线144的温度状况等,导致样本的流速可能并不是容易明白的,由此,第二检测器128的功能会是有益的。

[0082] 在本公开的实施例,本文中所描述的系统和技术可被用于确定介于第一检测器126与第二检测器128之间的样本接收管线的一部分(例如,样本回路)被充满而并不存在气泡。例如,如参考图9所描述的在时间 t_3 和 t_5 之间在第一位置处不存在液体样本可对应于样本接收管线162中存在气泡。当系统100已达到没有气泡存在于样本接收管线162中的状况时,控制器118可切换阀148以允许样本回路164中的流体传递到分析装置112(用于进行分析或在分析之前进行样本调节)。

[0083] 现在参考图10,在下列示例实施方案中描述示例性过程810,其中,使用两个检测器来确定样本接收管线何时在连续的液体样本段中容纳有足够量的样本以供分析系统进行分析,其中,连续的液体样本段中没有间隙或空隙。如所示,可在样本接收管线中接收液体段(方框812)。例如,样本接收管线162可接收由远程采样系统104获得并通过输送管线144输送的样本。过程810还包括利用第一检测器记录样本接收管线中的第一位置处的液体段,其中,第一检测器被配置成当液体段行进经过第一位置时检测液体段的存在与否(方框814)。例如,第一检测器126可测量液体样本段在样本接收管线162中的第一位置处的存在。参考图9,可在时间 t_1 和 t_5 在第一位置处检测液体样本段。

[0084] 接下来,在记录第一位置处的液体段之后,可监测第一检测器(方框816)。例如,第一检测器126可由控制器118监测以确定在样本接收管线162中的第一位置处是否存在液体段(例如,第一检测器126是否已经从高状态(指示检测到样本流体)过渡到低状态(其中并未检测到样本流体)。参考图9,可在时间 t_1 和 t_5 (例如,连续地、至少基本上连续地)监测该第一位置。然后,当在通过利用第二检测器执行检测操作而在记录样本接收管线中的位于第一位置的下流的第二位置处的液体段之前并未记录样本接收管线中的第一位置处不存在液体段时,可记录样本接收管线中的连续的液体段,该第二检测器被配置成检测液体段在第二位置处的存在与否(方框818)。例如,参考图9,第一检测器126可在时间 t_1 和 t_5 检测到样本流体的存在,而第二检测器128可在时间 t_2 和 t_7 检测到样本流体的存在。由第二检测器仅记录(始于时间 t_2)在第一检测器处在时间 t_1 和 t_3 之间的液体样本段,其中,在第二检测器检测到样本段之前的过渡时间内,第一检测器126并未检测到不存在液体样本段。在这种时候,控制器118可引导阀148切换以将容纳在样本回路164中的样本发送到分析装置112。当第一检测器126在 t_5 处记录液体样本的存在时,第一检测器126还在第二检测器128随后在 t_7 处检测到液体样本的存在之前,在 t_6 处检测到不存在液体样本。这样,系统100可认识到在样本回路164中存在间隙或空隙(例如,间隙/空隙802),并且可不切换阀148以进行分析,改为允许不充分的样本段(例如,液体段804)传递到废弃物。如本文中所述,(例如,由控制器118实施的)计时器可用于一旦第二检测器128在第一检测器126已在过渡时间维持高状态

之后维持高状态达某一时间段(例如, t_{Δ}),就致使阀148切换。

[0085] 现在参考图11,示出了用于系统100的示例性控制流程图。分析系统102可经由两个远程采样系统104a和104b以及相关联的输送管线144a和144b与两个远程样本位置(被示出为样本位置900和样本位置902)流体连通。在所示实施例中,分析系统102可分别向远程采样系统104a和远程采样系统104b中的每一个发送命令,其被示出为904a和904b。远程采样系统104a和远程采样系统104b可各自输送在相应的采样位置(用于远程采样系统104a的采样位置900、用于远程采样系统104b的采样位置902)获得的样本分别经由输送管线144a和输送管线144b输送到分析系统102。分析系统102可随后处理样本以确定容纳在其中的多种化学物种的量。分析系统102可随后确定化学物种的量中的任何量是否超过元素特定极限(例如,样本中的特定污染物的极限)。在实施例中,系统100可单独针对每个采样位置以及在每个采样位置处单独针对特定化学物种设定污染物极限。例如,用于特定金属污染物的公差可在处理期间减小,由此,下游化学样本可具有比用于上游所获取的化学样本的极限更低的用于特定化学物种的极限。

[0086] 如图11中所示,分析系统102可确定没有化学物种超过由远程采样系统104a在采样位置900处获得的样本的元素特定极限中的任一个。分析系统102可随后向CIM主机906发送指示(被示出为908a),以由于处理应用的操作低于元素特定的极限而允许在采样位置900处继续进行处理应用。分析系统102可确定在由远程采样系统104b在采样位置902处获得的样本中存在的化学物种中的至少一种超过元素特定的极限(例如,用于样本中的污染物的极限)。分析系统102可随后向CIM主机906发送指示(被示出为908b),以由于处理应用高于元素特定的极限而发送与在采样位置902处的处理应用有关的警报。CIM主机906可随后基于在采样位置902处由远程采样系统104b获得的样本的分析经由停止处理指令910将采样位置902处的处理引导到停止操作。在实施例中,可通过SECS/GEM协议促进CIM主机906与系统100的部件之间的通信。在实施例中,当元素被确定为在用于特定样本位置的样本中的元素特定的极限时,系统100可包括背景特定的动作,其中,这种背景特定的动作可包括但不限于忽略警报并继续工艺操作,停止工艺操作,运行系统校准以及然后重新运行过限采样等。例如,在第一警报时,分析系统102可执行校准(或另一校准),然后重新运行样本,而随后的警报(例如,第二警报)将致使CIM主机906命令在违规采样位置处的处理停止操作。

[0087] 现在参考图12,参考图1至图11描述的系统100可结合任何数量的远程采样系统104以从任何数量的采样位置获取样本。在图12中所示的实施方案中,系统100可包括五个远程采样系统104(被示出为104A、104B、104C、104D、104E),这五个远程采样系统104被定位于利用化学浴、散装化学制品、环境排放物和其他液体样本的处理设施的五个不同的位置处。远程采样系统104可在不同位置处获取样本以输送到分析系统102,该分析系统102可被远离五个远程采样系统104中的每一个定位。第一远程采样系统104A可被定位在去离子水管线1000附近并且与分析系统102间隔开约四十米(40m)的距离(被示出为 d_5)。第二远程采样系统104B可被定位在分配阀点1002附近并且与分析系统102间隔开约80米(80m)的距离(被示出为 d_4)。第三远程采样系统104C可被定位在化学制品供应罐1004附近并且与分析系统102间隔开约80米(80m)的距离(被示出为 d_3)。化学制品供应罐1004可被远离化学制品存储罐1008定位并且被供应来自化学制品存储罐1008的化学制品。第四远程采样系统104D可

被定位在化学制品供应罐1006附近并且与分析系统102间隔开约80米(80m)的距离(被示出为 d_2)。化学制品供应罐1006可被远离化学制品存储罐1008定位并且被供应来自化学制品存储罐1008的化学制品。第五远程采样系统104E可被定位在化学制品存储罐1004附近,并且与分析系统102间隔开约三百米(300m)的距离(被示出为 d_1)。尽管示出了五个远程采样系统104,但是系统100可利用多于五个远程采样系统104或少于五个远程采样系统104来监测整个处理设施中(例如在其他工艺流、化学浴、散装化学制品存储处、环境排放物和其它液体样本处)的超微量杂质。在一种实施方案中,以每秒约1.2米(1.2m/s)的速率提供样本从远程采样系统104到分析系统的输送,从而在整个处理设施中提供对超微量杂质的近实时分析(例如,IPCMS分析)。

[0088] 现在参考图13,可提供示出了用于半导体制造工艺的化学浴(SC-1浴)的金属污染物的图表。该图表包括部分1100,该部分1100示出了从三个时间点处获取的手动样本测量到的金属污染物的数据点的。该图表还包括部分1102,该部分1102示出了叠置在以超过手动采样方法的采样频率的采样频率(例如,更为频繁地至少十六至十七倍)用于自从系统100(例如,从远程采样系统104)获取的样本测量到的金属污染物的数据点上的用于自从部分1100的手动样本测量到的金属污染物的数据点。如部分1102中所示,污染物的逐渐增加可能随着时间的推移而发生在半导体制造过程中。确定何时更换特定半导体工艺(例如,来自部分1100的手动采样技术)中的化学制品的使用期限或期限计数方法通常可能无法解决金属污染物随时间流逝的细节。因此,通常可在不知道浴中的金属污染物的情况下更换化学制品。这可导致过度更换,其中,化学浴实际上可提供额外的晶片处理,但无论如何都要被更换掉(例如,导致处理正常运行时间的损失),或者者可导致更换不足,其中,化学浴实际上可能具有不可接受的金属污染物,但直到稍后的时间被更换掉(例如,潜在地危害到了由该过程产生的晶片)。如在部分1102中可见,可利用系统100自动地以较高频率追踪金属污染物。当达到用于化学浴的污染物极限时,设定污染物极限1104以警告CIM主机906。因此,当达到污染物极限1104(例如,避免更换不足)时,系统100可因此自动地在处理操作中导致停止,同时允许该过程在未达到污染物极限1104时继续,从而在可行时提供处理正常运行时间(例如,避免过度更换)。

[0089] 结论

[0090] 在实施方案中,多种分析装置可利用本文中所述的结构、技术、方法等。因此,尽管在本文中描述了系统,但是多种分析仪器可利用所描述的技术、方法、结构等。这些装置可被配置有有限功能(例如,薄装置)或配置有耐用功能(例如,厚装置)。因此,装置的功能可涉及装置的软件或硬件资源,例如处理能力、存储器(例如,数据存储能力)、分析能力等。

[0091] 一般来说,本文中所描述的功能中的任一种可使用硬件(例如,固定逻辑电路,例如集成电路)、软件、固件、手动处理或其组合来实施。因此,上述公开中所讨论的块大体上表示硬件(例如,固定逻辑电路,例如集成电路)、软件、固件或其组合。在硬件配置的示例中,以上公开中所讨论的多个块可被实施为集成电路及其它功能。这种集成电路可包括给定块、系统或电路的所有功能或者块、系统或电路的一部分功能。此外,块、系统或电路的元件可被跨越多个集成电路实现。这种集成电路可包括多种集成电路,其包括但不限于:单片集成电路、倒装芯片集成电路、多芯片模块集成电路和/或混合信号集成电路。在软件实施方案的示例中,以上公开中讨论的多个块表示当在处理器上执行时执行指定任务的可

执行指令(例如,程序代码)。这些可执行指令可被存储在一个或多个有形计算机可读介质中。在一些这种示例中,整个系统、块或电路可被使用其软件或固件等同物来实现。在其它示例中,给定系统、块或电路的一部分可被以软件或固件实施,而其它部分以硬件实施。

[0092] 尽管已经用为结构特征和/或工艺操作所专用的语言描述了本主题,但是将会明白的是,所附权利要求中限定的主题不必限于上述具体特征或动作。相反,上述具体特征和动作被作为实现权利要求的示例形式而公开。

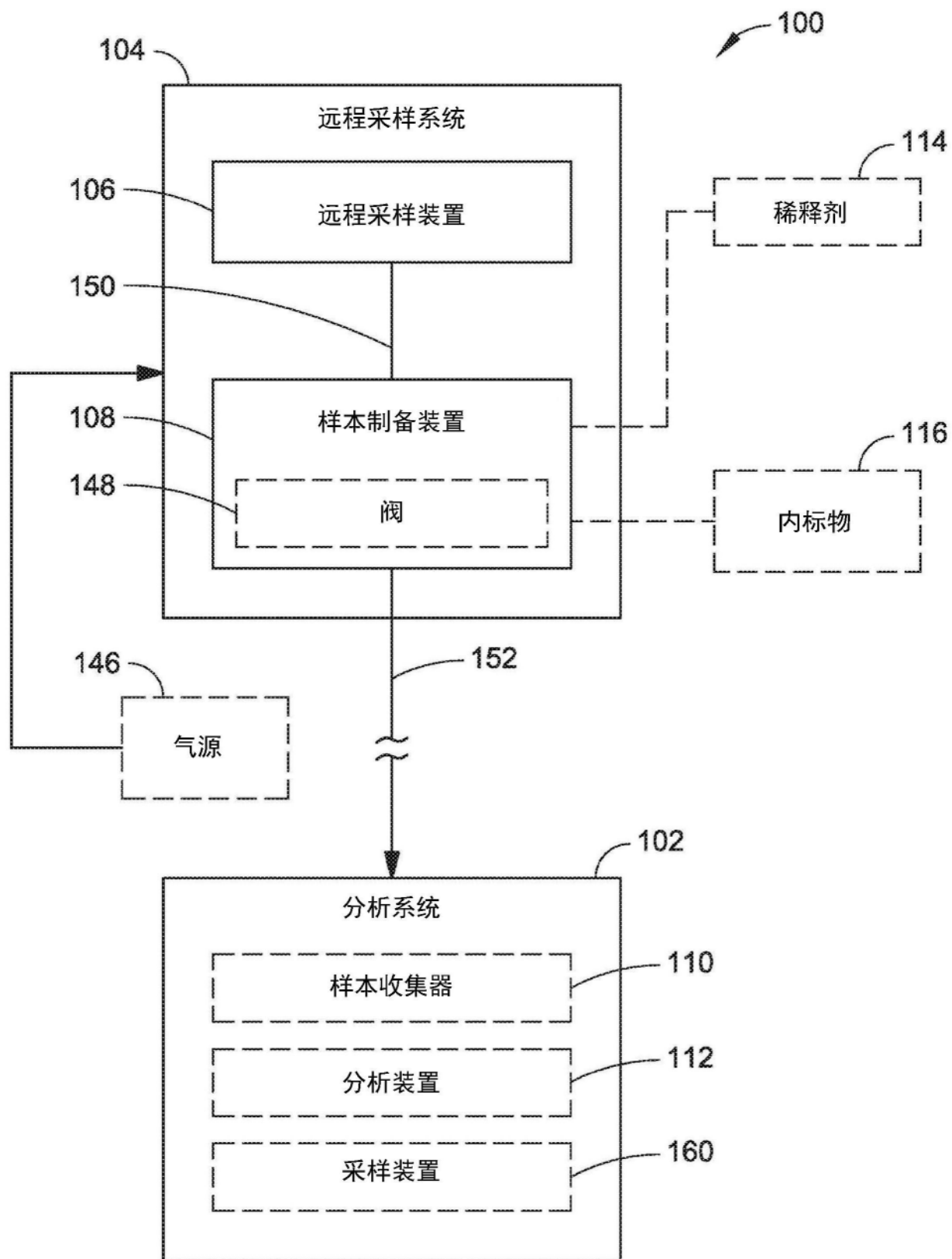


图1

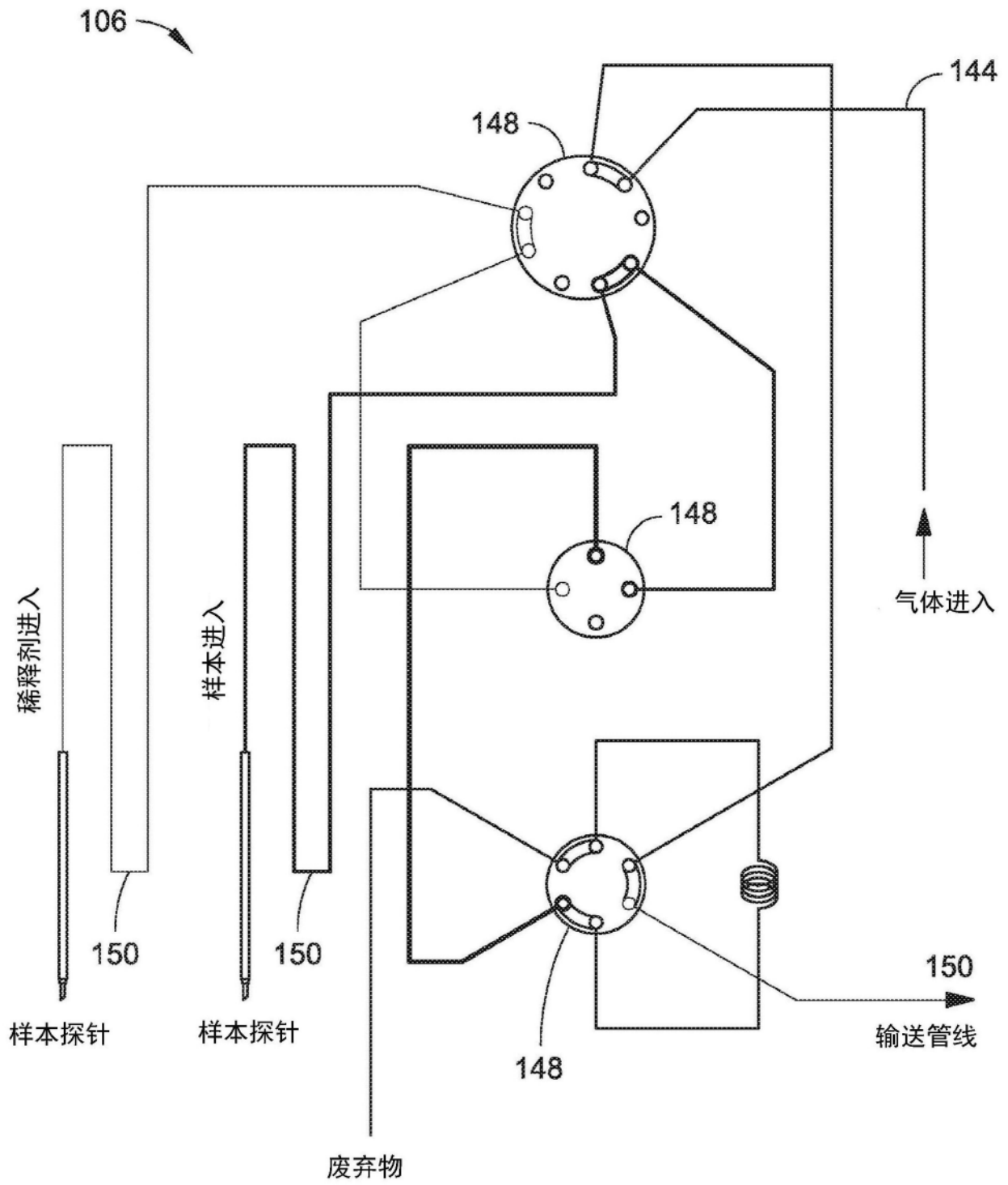


图2A

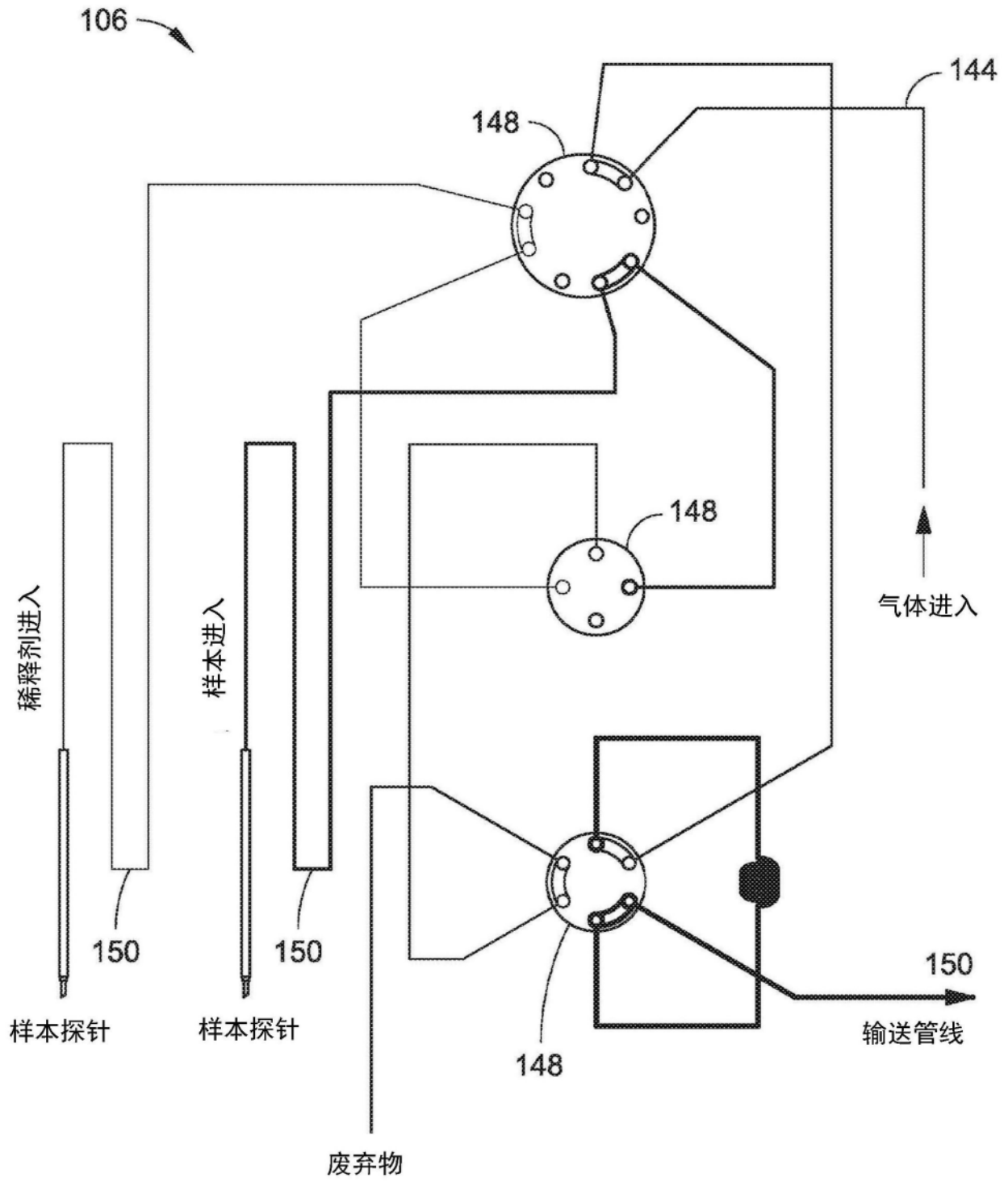


图2B

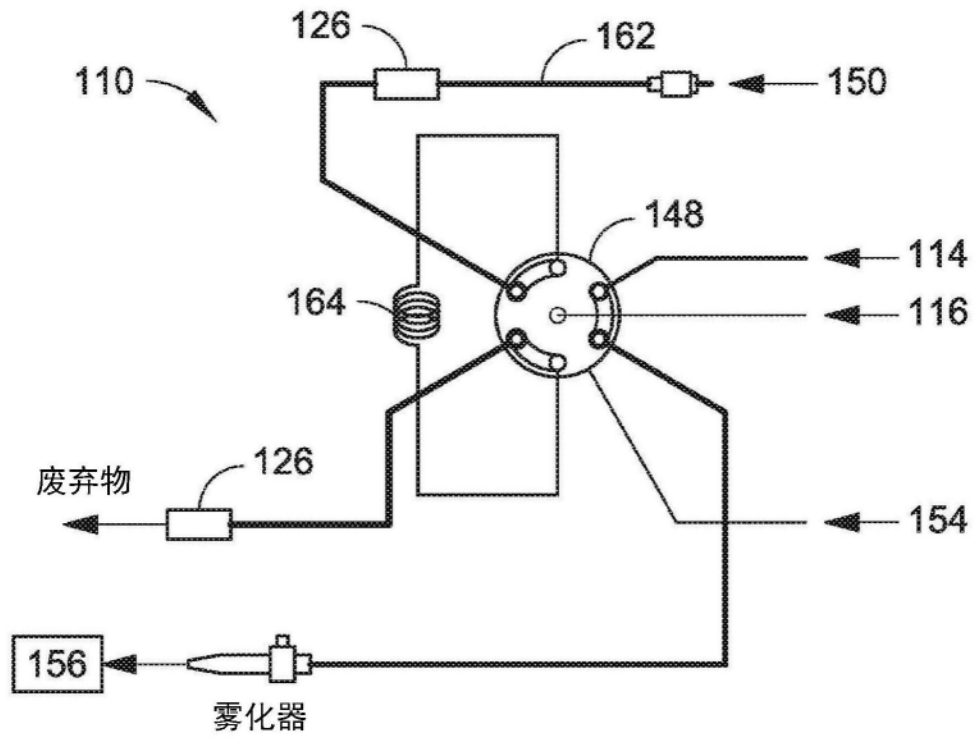


图3A

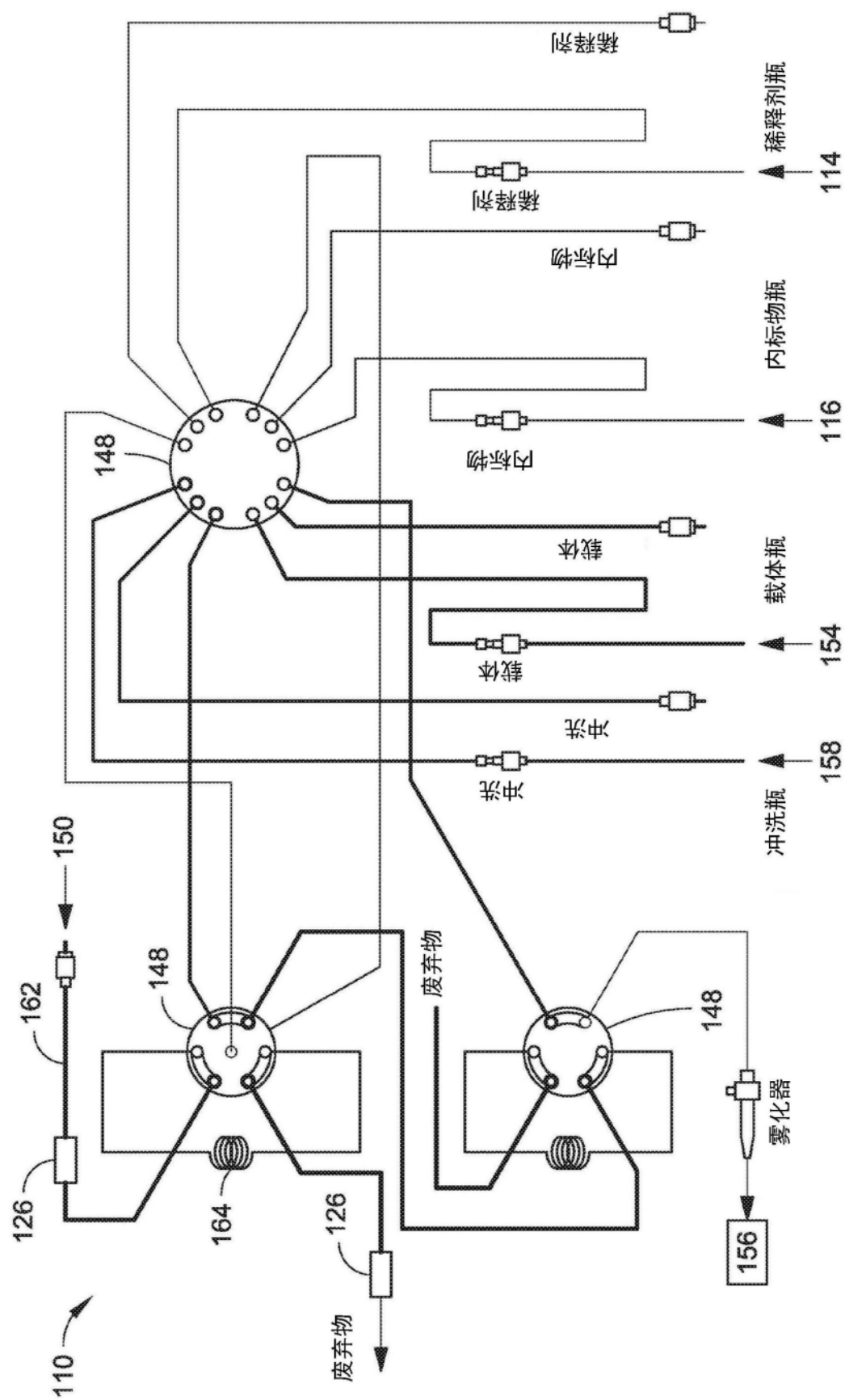


图3B

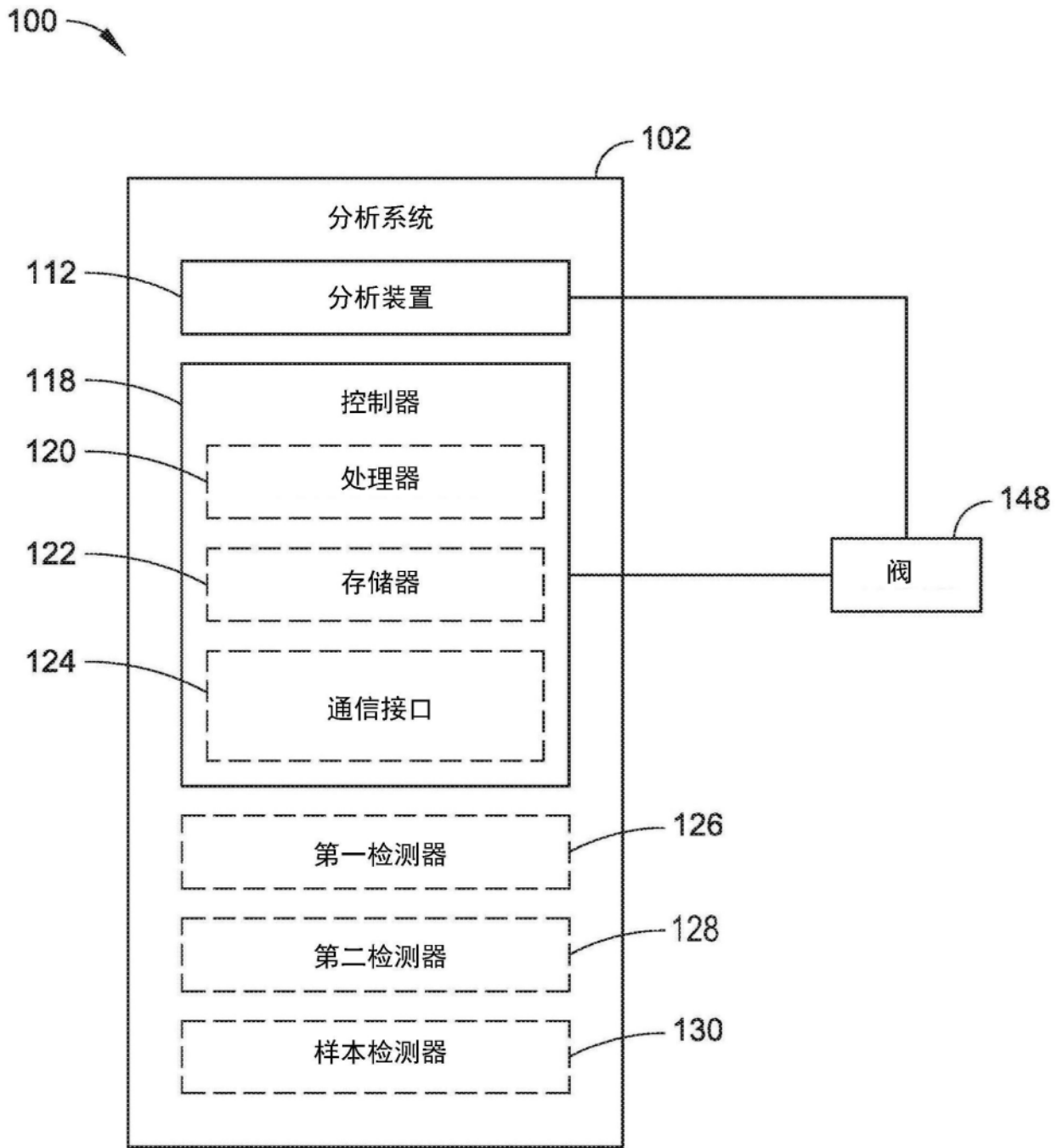


图4

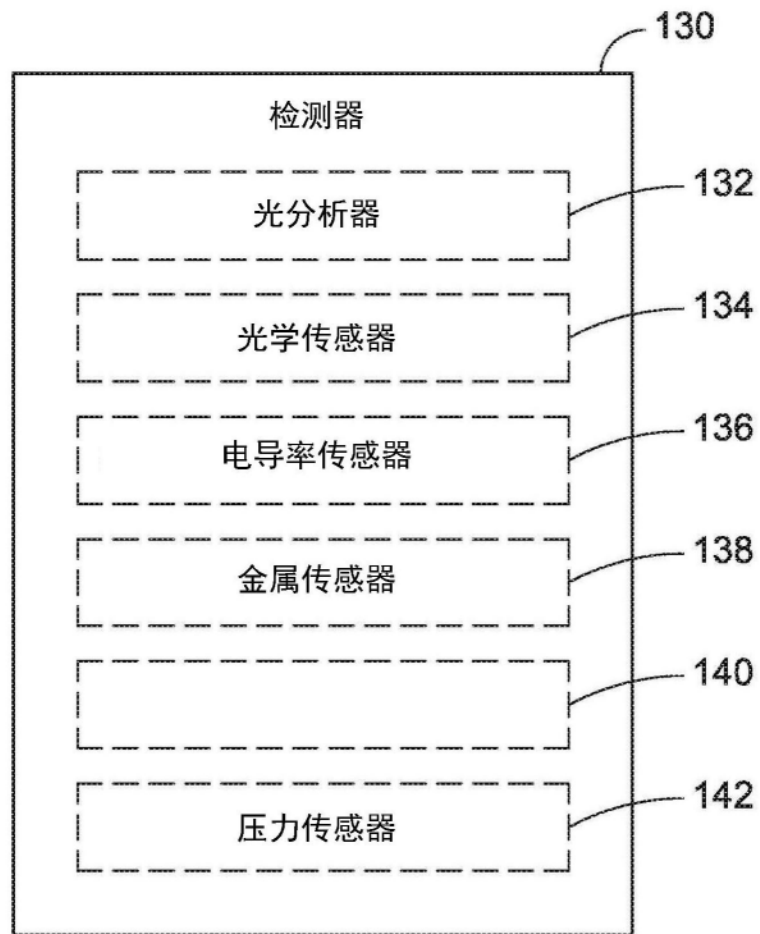


图5

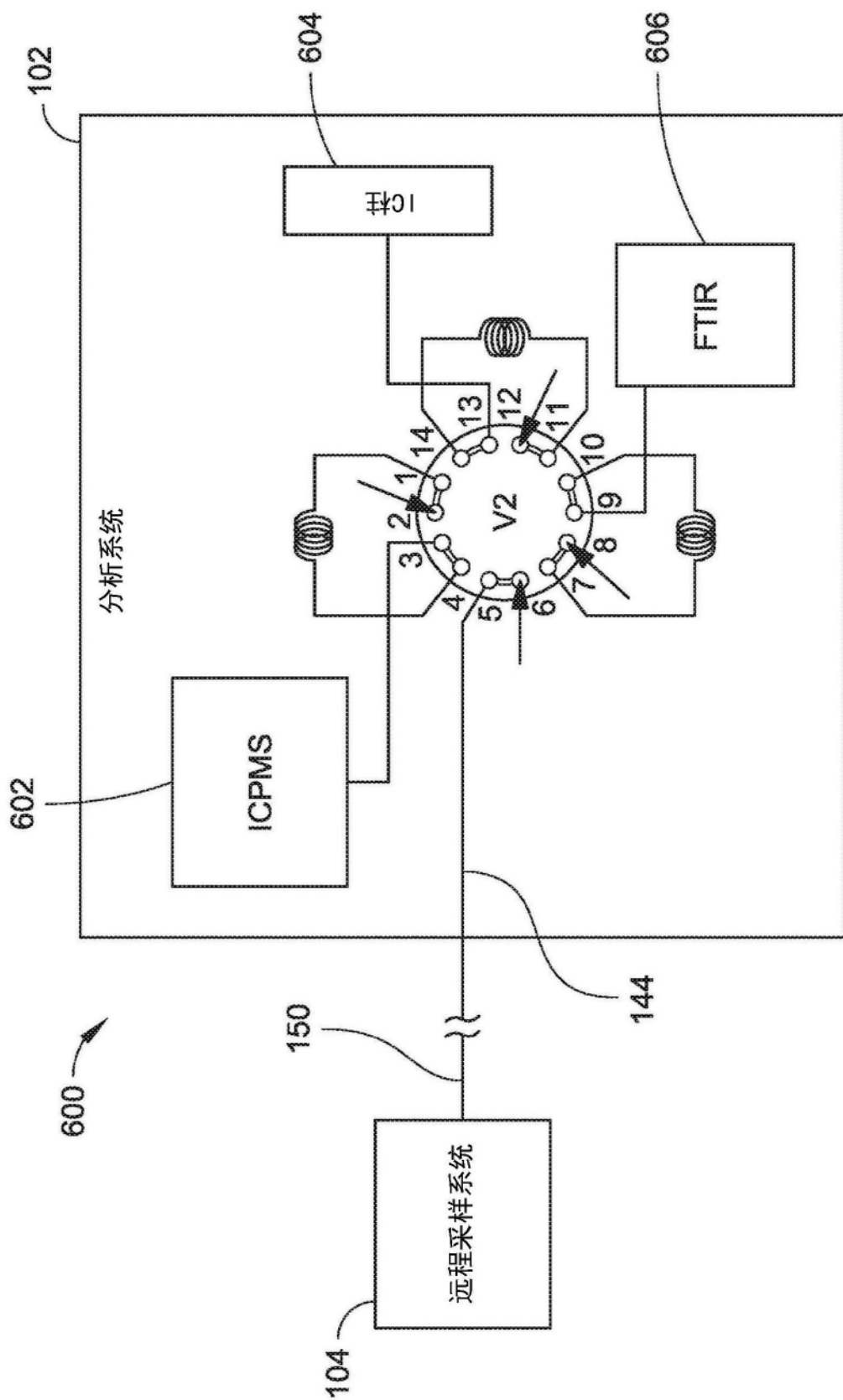


图6

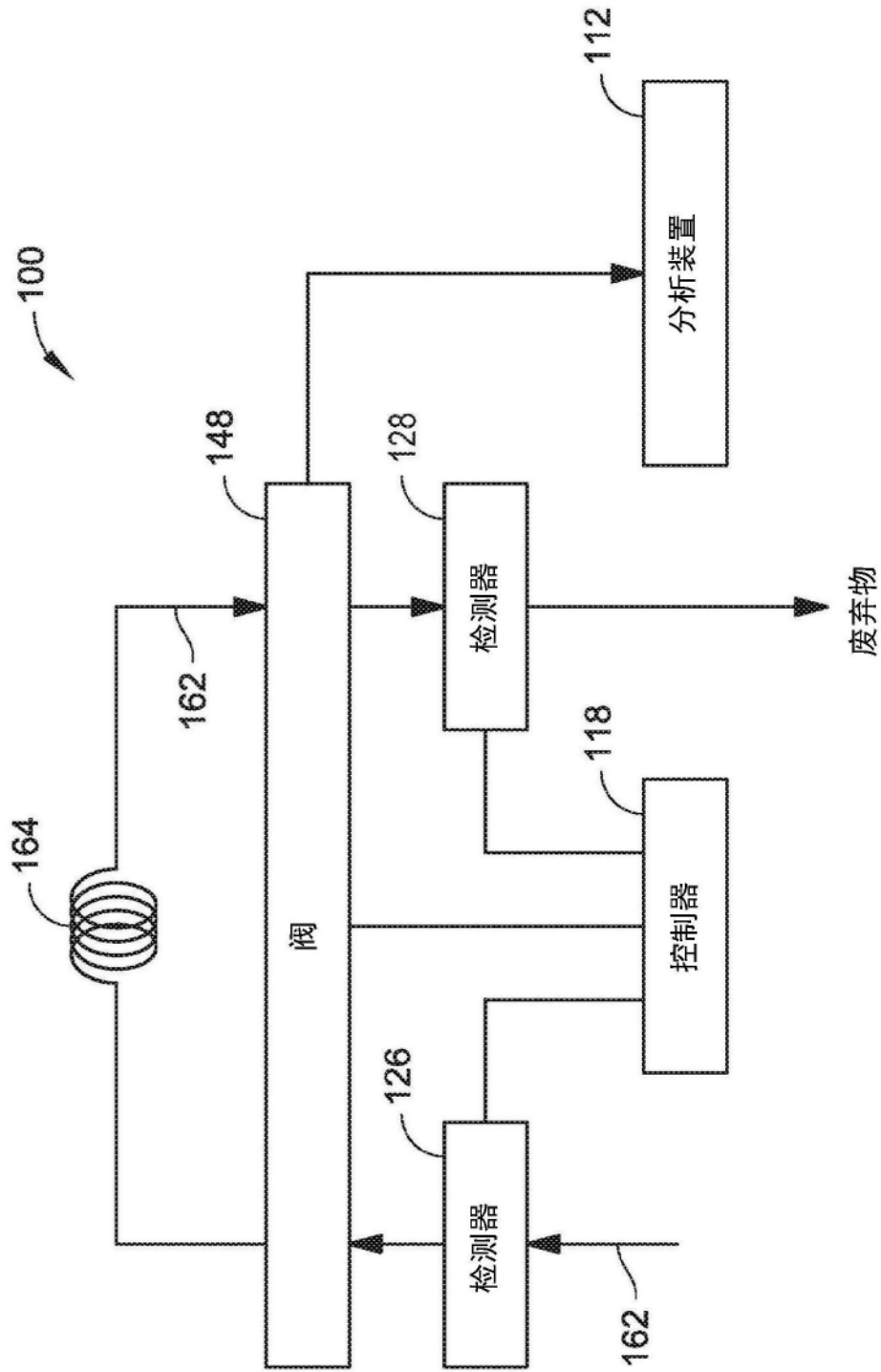


图7

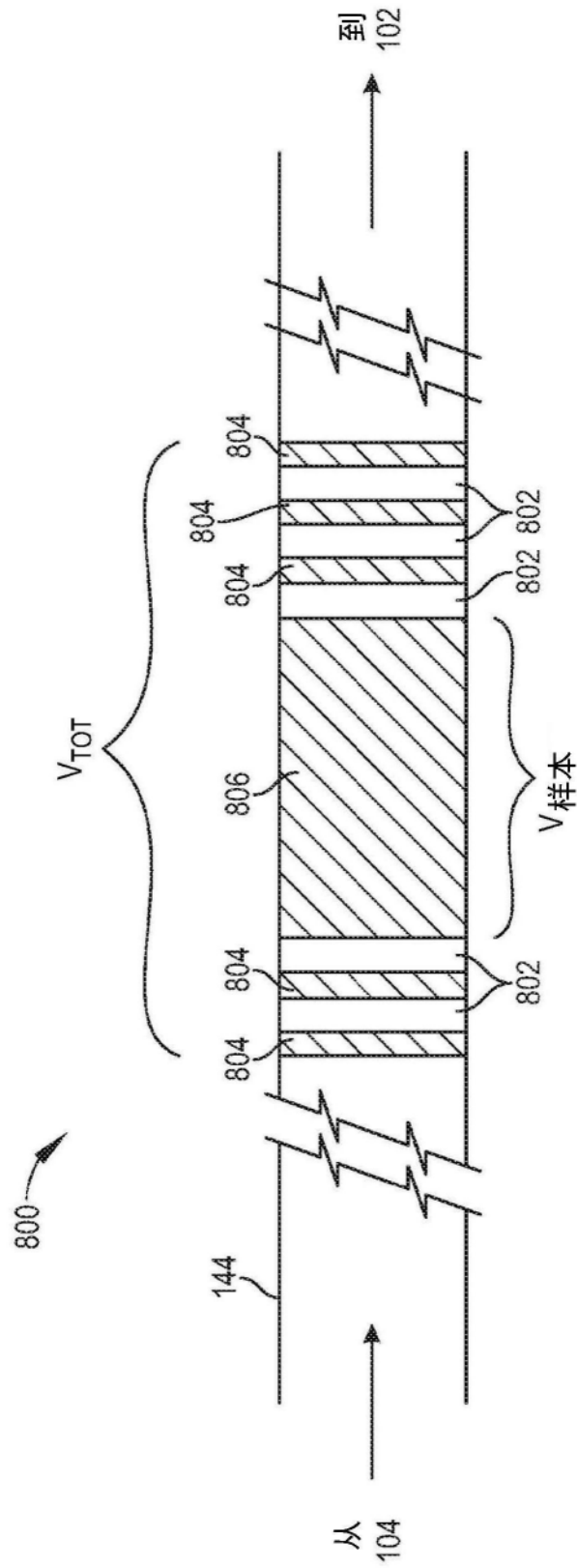


图8A

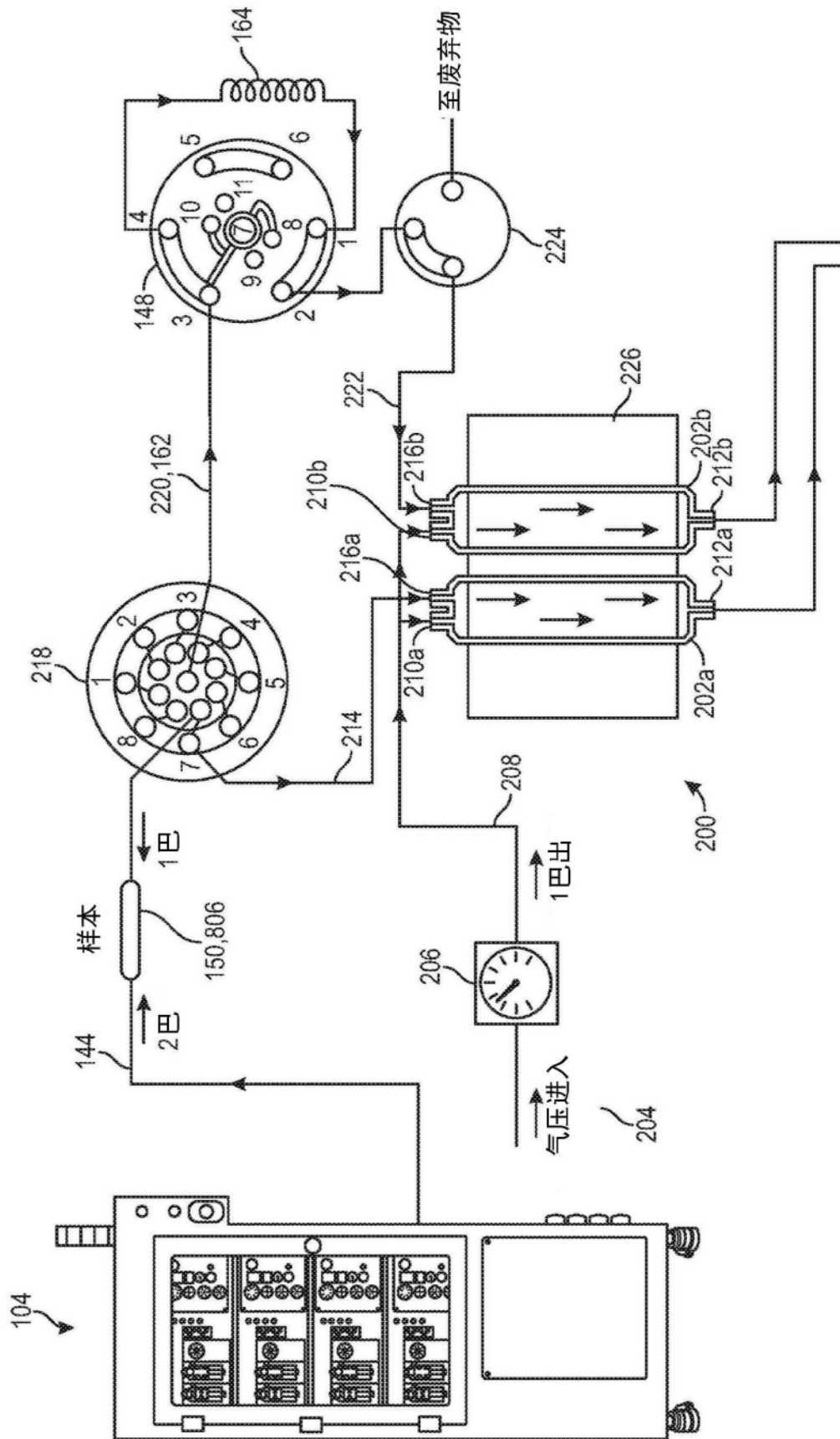


图8B

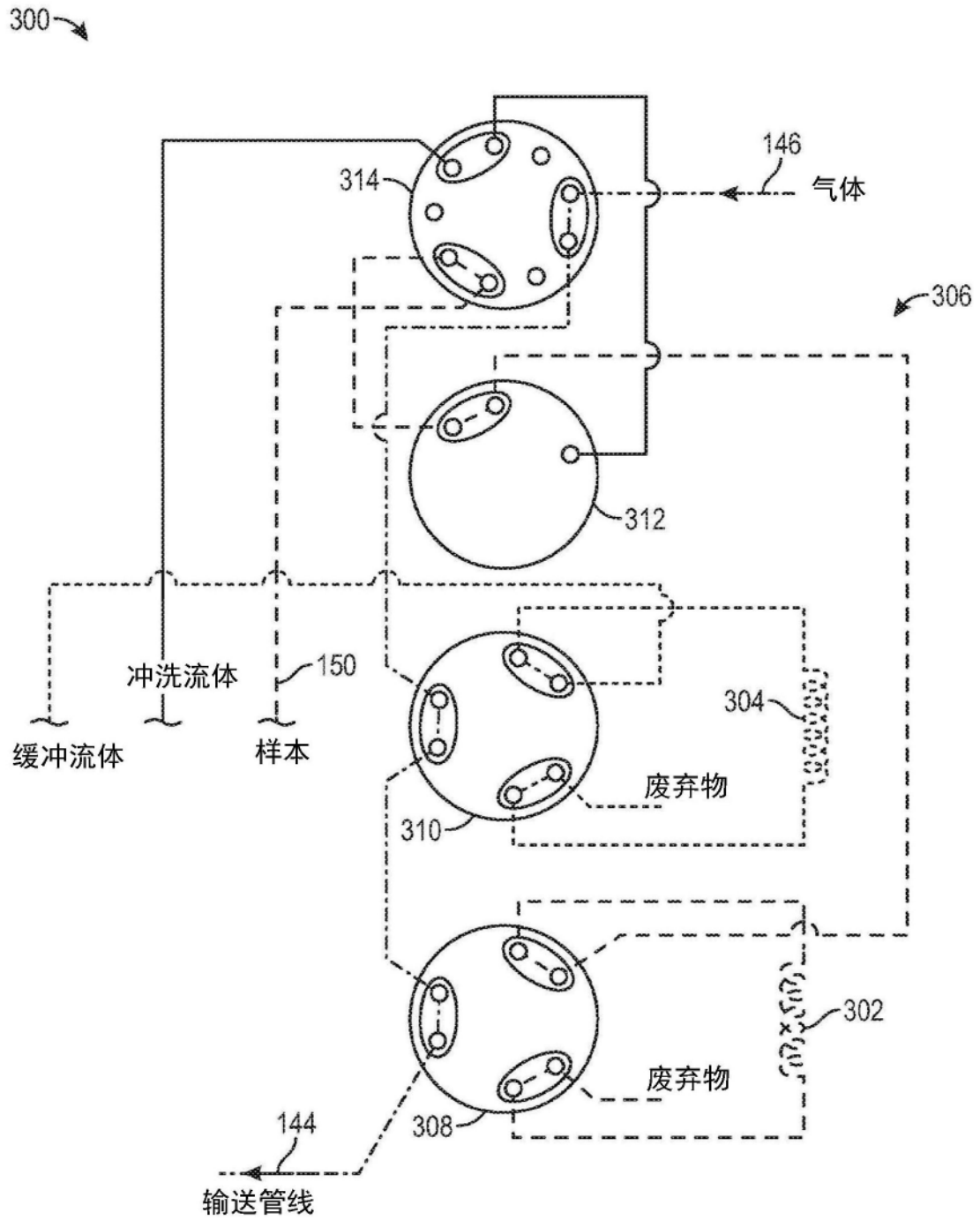


图8C

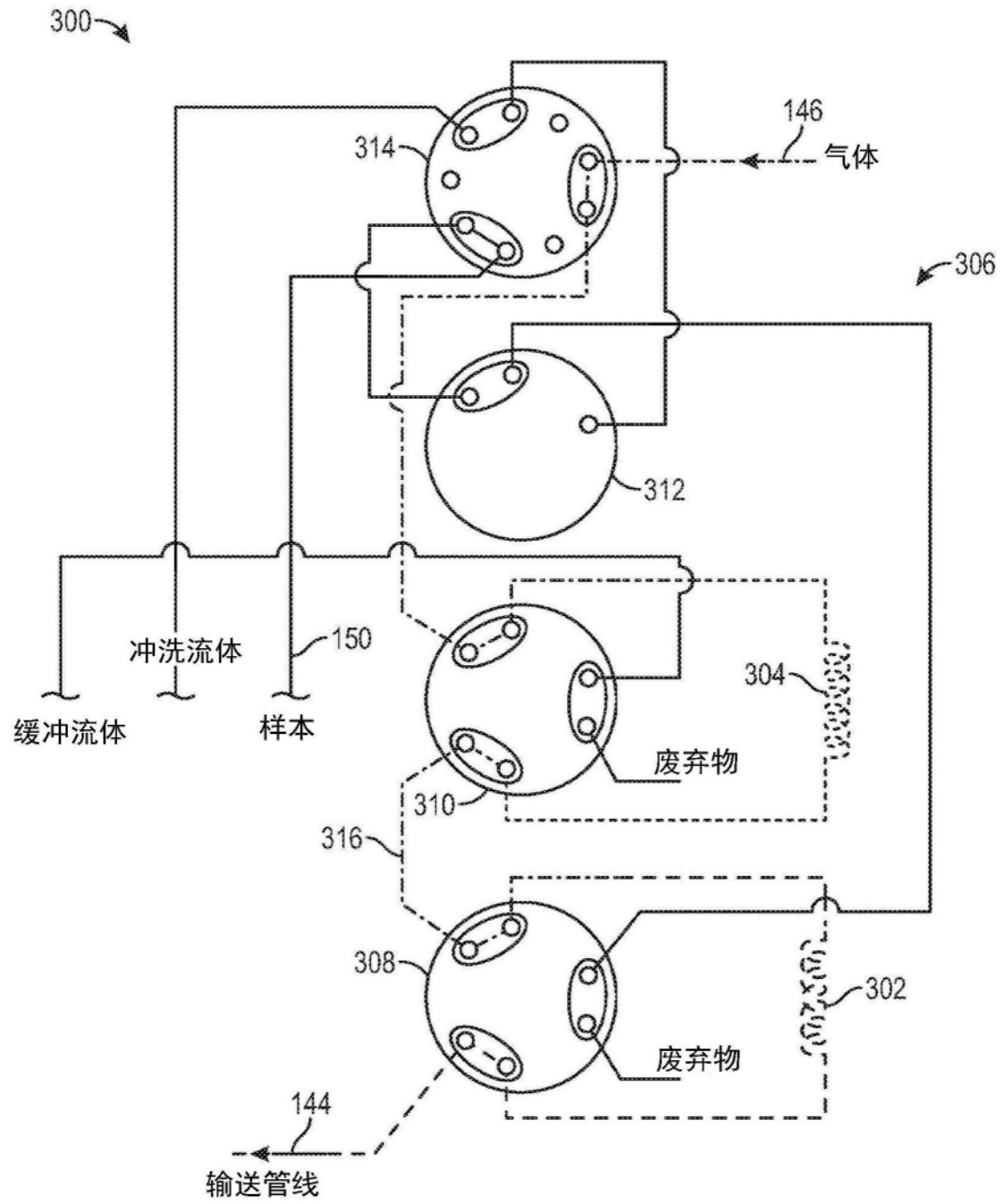


图8D

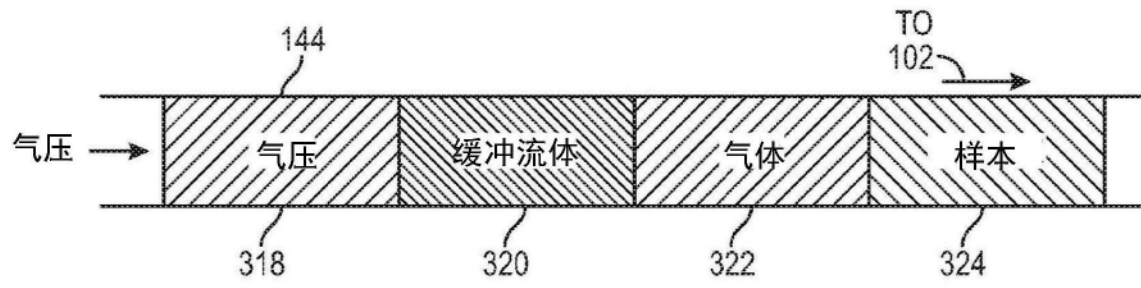


图8E

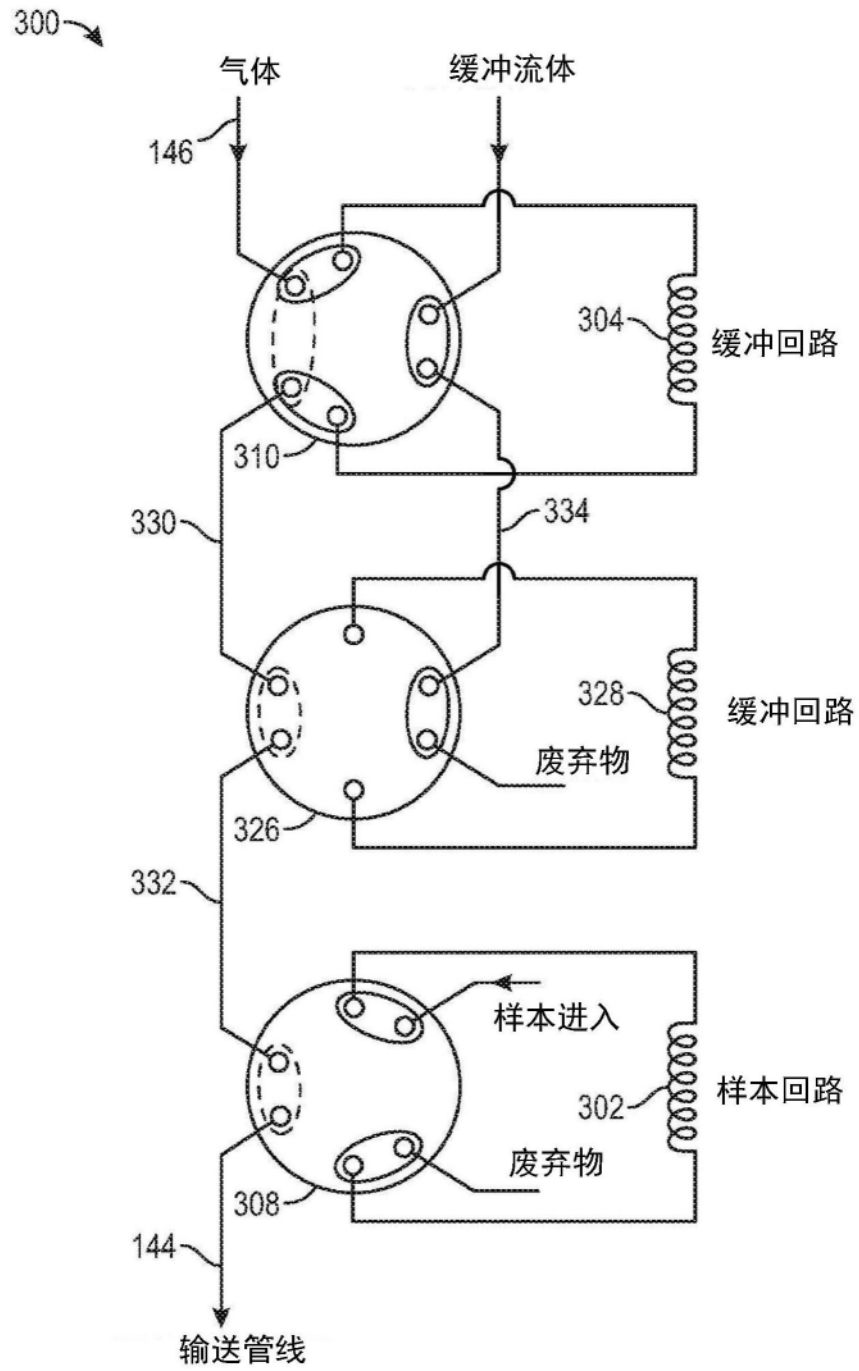


图8F

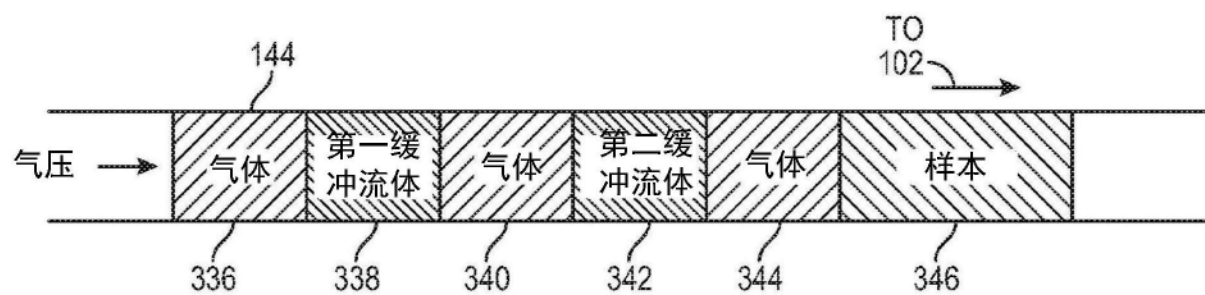


图8G

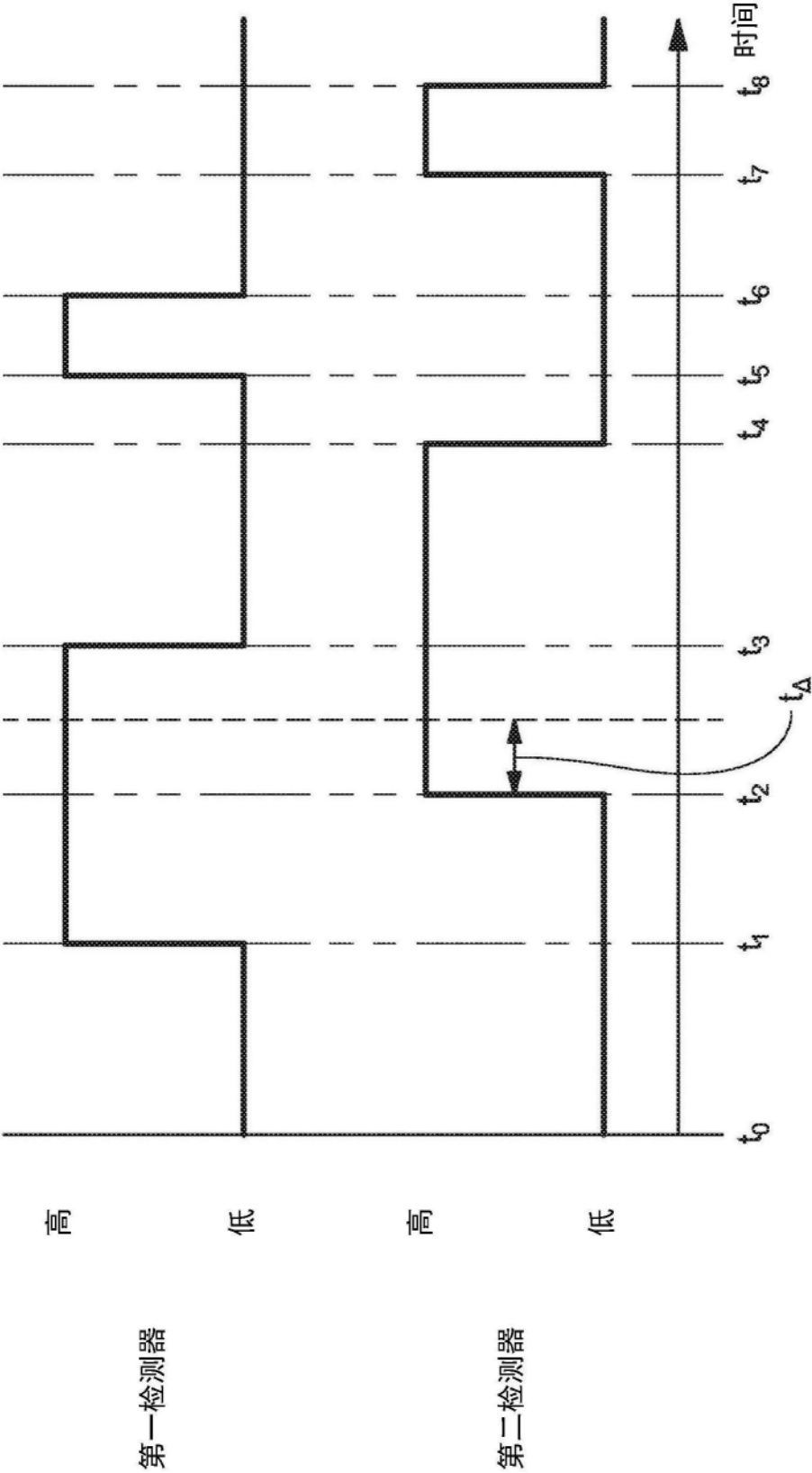


图9

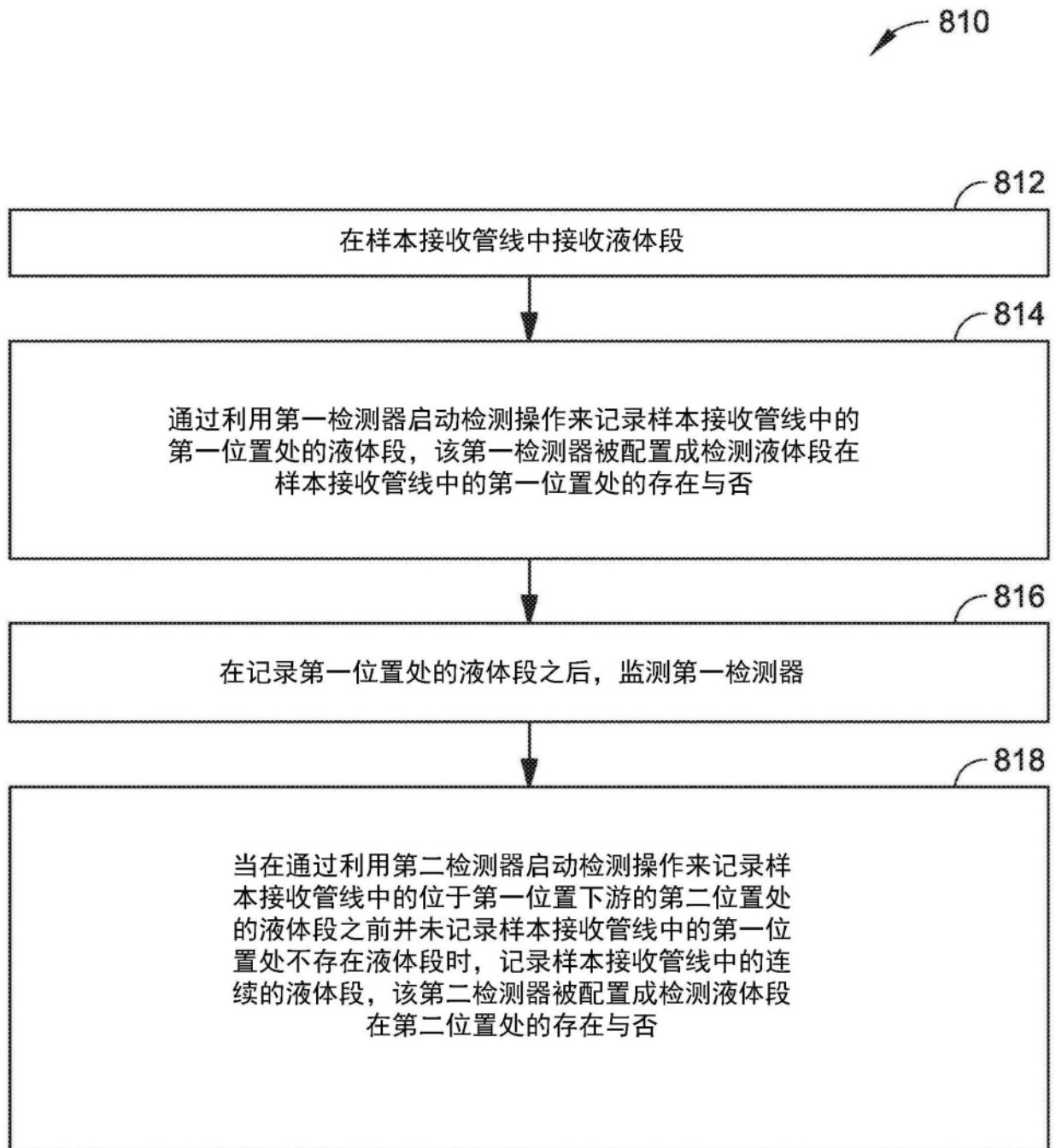


图10

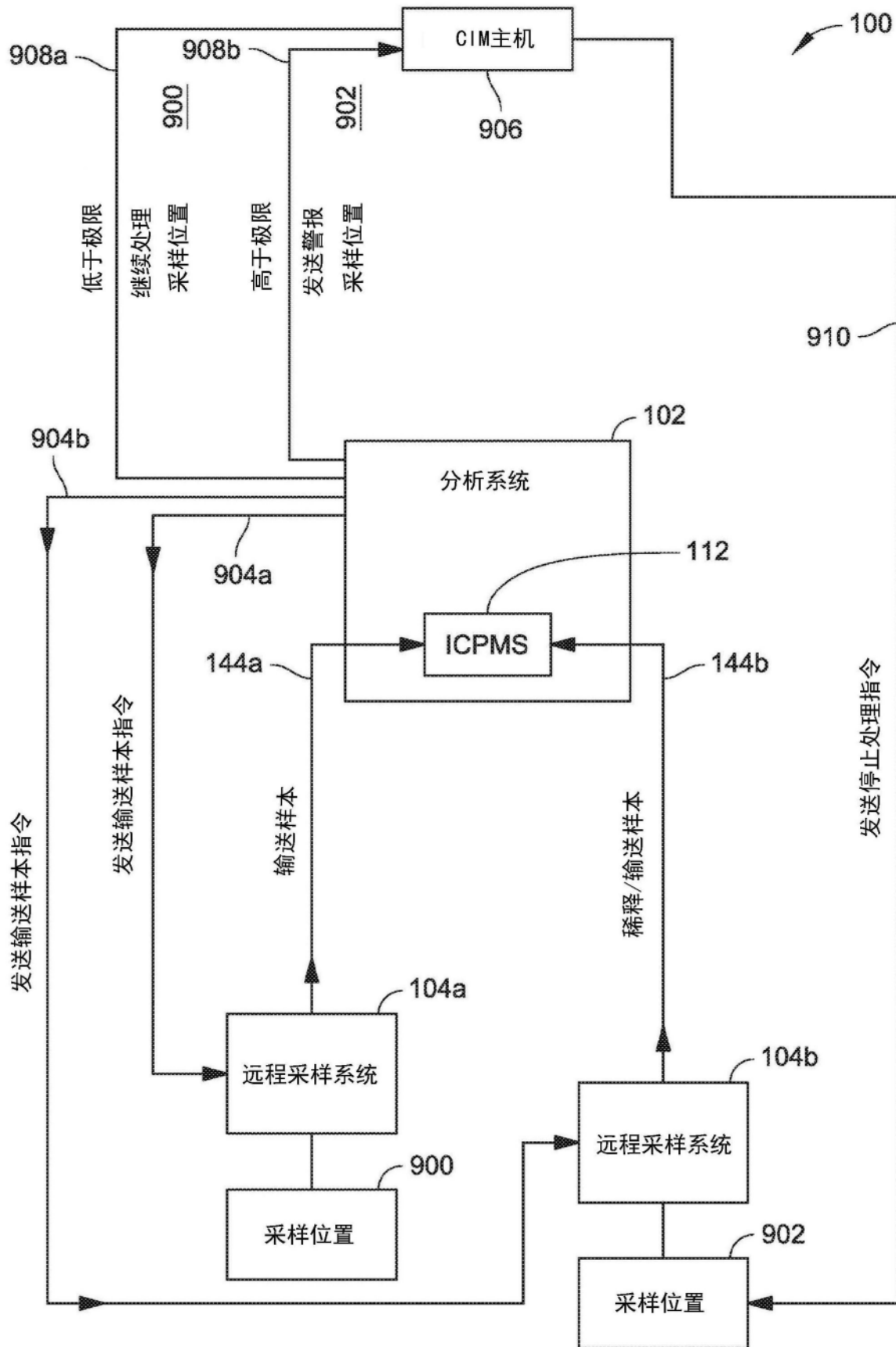


图11

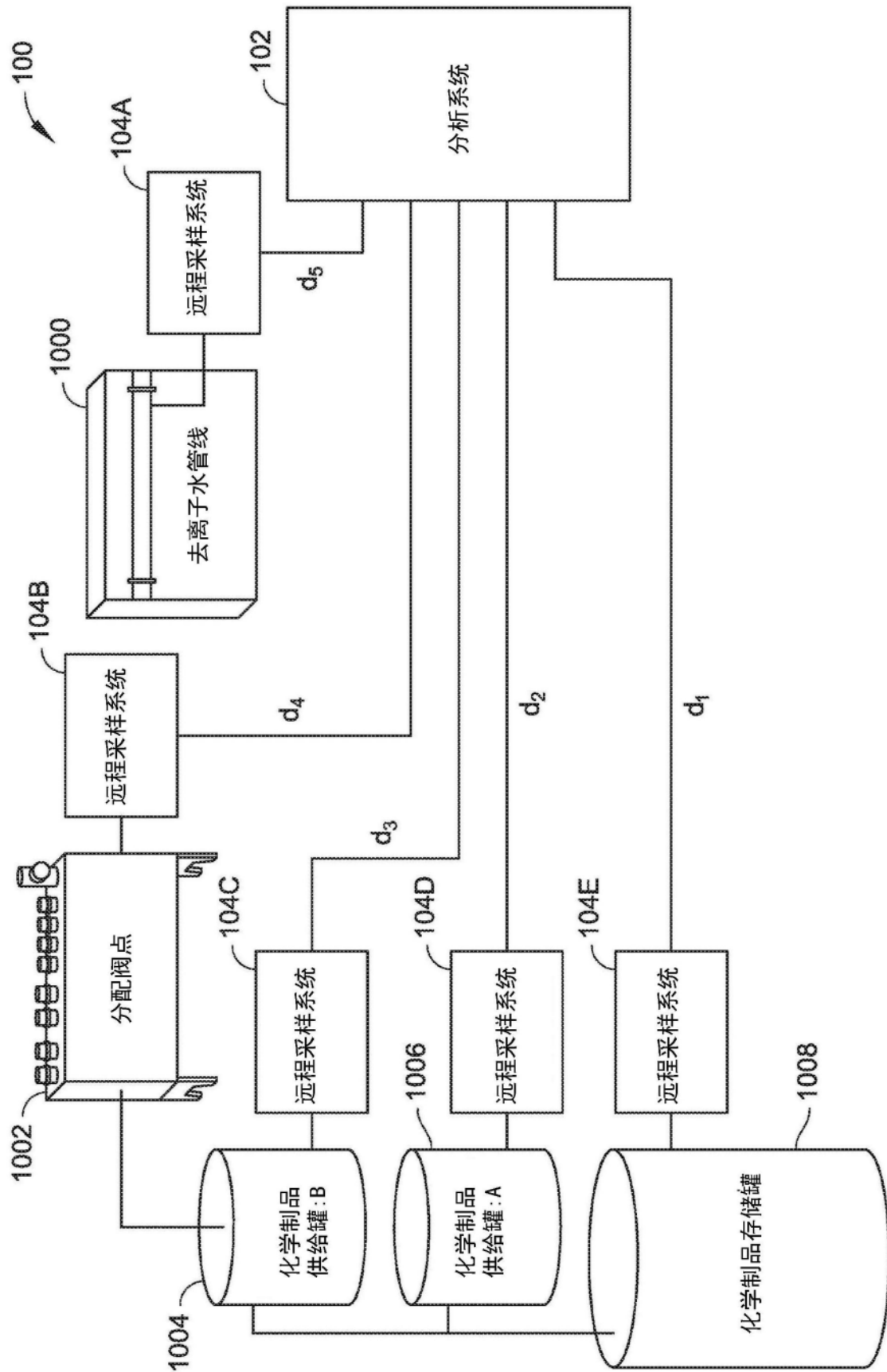


图12

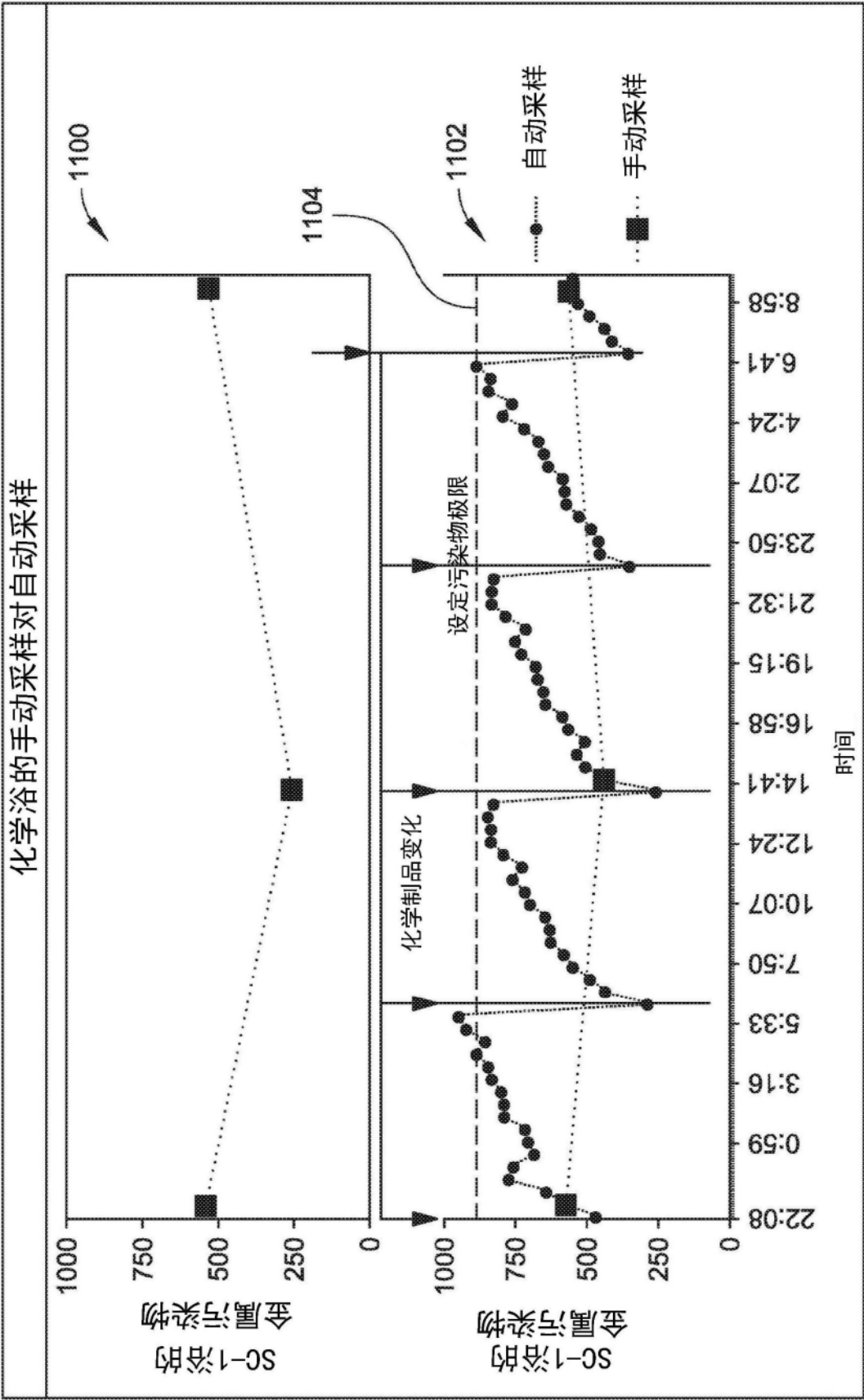


图13