



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104463295 A

(43) 申请公布日 2015.03.25

(21) 申请号 201410612342.9

G01N 21/63(2006.01)

(22) 申请日 2006.05.10

G01N 21/64(2006.01)

(30) 优先权数据

2005902346 2005.05.10 AU

(62) 分案原申请数据

200680022904.8 2006.05.10

(71) 申请人 数据跟踪 DNA 控股公司

地址 澳大利亚新南威尔士

(72) 发明人 马克·波恩 约翰·克拉福特

安通·劳尼柯尼斯 P·奥斯瓦斯

G·F·斯维格斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王永刚

(51) Int. Cl.

G06K 19/06(2006.01)

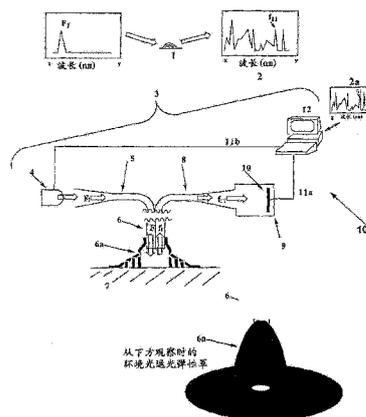
权利要求书1页 说明书20页 附图5页

(54) 发明名称

使用发光标记物的痕量结合高分辨度地跟踪工业过程材料

(57) 摘要

一种标记工业过程材料 (7) 的方法, 包括将痕量的发光标记物 (1) 有选择地结合到工业过程材料 (7) 之上和 / 或之中, 该痕量在存在环境光时不足以光学可测、但是在原地就地的或者现场的工业过程材料之上和 / 或之中是足以无损地光学可测的, 其中痕量的发光标记物 (1) 被用于为了材料控制、库存控制、存货控制、过程控制、物流控制、质量控制以及污染控制中的至少一个而跟踪、识别或者鉴定工业过程材料 (7)。



1. 一种系统,包括:

便携式发光读出器,其被配置为原地就地或者现场地检测赋予工业过程材料和 / 或由其构成的产品、零件或结构的独特的发光响应,通过包含到各个工业过程材料和 / 或由其构成的产品、零件或结构之中和 / 或之上的痕量的发光标记物,赋予各个独特的发光响应,其中所述发光标记物包括多种组分发光材料,所述多种组分发光材料中的每种发光材料具有包含对该发光材料独特的一个或多个区别性的峰的磷光发射光谱,使得来自各个发光材料的发光彼此互不干扰;

数据库,将关于工业过程材料、产品、零件和 / 或结构及其相应被赋予的独特的发光响应的信息关联地存储起来;

处理器指令,用于使处理器对由便携式发光读出器检测的发光响应与数据库中存储的被赋予的独特发光响应进行比较,以识别或鉴定工业过程材料、产品、零件和 / 或结构。

2. 根据权利要求 1 所述的系统,其中所述组分发光材料中的至少一种是发射磷光的无机磷光体或发光金属络合物。

3. 根据权利要求 2 所述的系统,其中每种组分发光材料都是发射磷光的无机磷光体或发光金属络合物。

4. 一种便携式发光读出器,包括分光计光源和分光计检测器,其光路通常被放置在具有有限定样品区域的开口的不透明罩内,其中分光计光源和分光计检测器在样品区域上大致等焦面,且其中不透明罩在开口被样品基本上堵塞时将环境光基本上挡在分光计检测器外。

5. 根据权利要求 4 所述的便携式发光读出器,其中分光计光源包括具有约 250nm 到 365nm 的波长范围的至少一个发光二极管 (LED)。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的便携式发光读出器,其中不透明罩的开口适合于基本上将工业过程材料或由其构成的产品、零件和 / 或结构的样品包入其中。

使用发光标记物的痕量结合高分辨度地跟踪工业过程材料

[0001] 本申请是申请号为 201210175657.2、申请日为 2006 年 5 月 10 日、发明名称为“使用发光标记物的痕量结合高分辨度地跟踪工业过程材料”的专利申请的分案申请。本申请的原始母案是申请号为 200680022904.8、国际申请日为 2006 年 5 月 10 日、发明名称为“使用发光标记物的痕量结合高分辨度地跟踪工业过程材料”的专利申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及使用发光标记物 (luminescent marker) 的痕量结合高分辨度地跟踪工业过程材料的方法, 和检测这些发光标记物的便携式读出器。

背景技术

[0003] 对于综合材料控制、库存控制 (或者存货控制)、过程控制、物流控制、质量控制以及污染控制而言, 需要高分辨度地跟踪工业生产中所用的材料。这些控制确保工业生产中所用的材料以所需数量、所需质量在所需时间出现在所需地方, 并确保材料从购置和处理到使用和处置都被适当地解决。

[0004] 通过关注恐怖分子滥用爆炸物和农用化学品、食品 / 医药 / 燃料 / 饲料的数量和污染、材料的非法以次充好、有缺陷产品和建筑结构的责任、商品的价格和可用性、以及环境污染, 公共部门和私营部门已经提高了对高分辨度地跟踪工业过程材料的要求。

[0005] 对材料和产品的生命周期的考虑也已驱使人们关注高分辨度跟踪。生命周期概念是一种“从摇篮到坟墓”的方法, 它认为材料和产品, 在它们经过原材料购置、处理、制造、配方 (formulation)、运输、分配、使用、再利用、维护、回收、处置和废料管理的生命周期阶段时, 具有经济和环境影响。综合的生命周期库存清单 (comprehensive life-cycle inventory) 需要增强的材料跟踪, 即使是对于在一个或两个制造步骤中由单一原材料制成的简单产品也是如此。

[0006] 标准化的、无差别的、可替代的、可互换的、本质上同一形式的批处理的、以及可大宗获得的 (available in bulk) 或者有多种来源的工业过程材料是难以跟踪的。例如这样的材料的例子包括初级产品, 诸如农产品和矿产; 以及加工产品, 诸如制造材料, 建筑材料和工业化学品。实际上, 这些材料的低固有视觉识别性 (low inherent visible identity) 使得无法高分辨度地跟踪。

[0007] 发光标记已被提出用于识别或鉴定高价值物品或材料, 尤其是安全票据 (security document) 诸如护照、钞票、信用卡、支票, 以及诸如珠宝、车辆、电子产品等物品。然而, 现有发光标记系统要么需要较大量的发光材料以使得测试可以可靠地在环境光中进行, 要么在使用发光材料的痕量 (trace amount) 时, 需要复杂并且体积庞大的分光计来检测发光。对于跟踪通常为低价值商品材料、一般为大量生产并批量销售的工业过程材料, 高浓度发光材料不实用或者不划算。此外, 对实验室检测设备的使用经常需要由训练有素的分析化学家进行仔细的样品制备, 并且也不利于对于非现场应用的样品的高吞吐量大量筛选 (high-throughput mass screening)。

发明内容

[0008] 本发明提供一种标记工业过程材料的方法,包括将痕量的发光标记物有选择地结合到工业过程材料上和 / 或材料中,该痕量在存在环境光时不足以光学可测、但是在原地就地 (in situ in the field) 的或者现场的工业过程材料之上和 / 或之中是足以无损地光学可测的,其中痕量的发光标记物被用于为了材料控制、库存控制、存货控制、过程控制、物流控制、质量控制以及污染控制中的至少一个而跟踪、识别或者鉴定工业过程材料。

[0009] 本发明还提供一种用于经过工业过程材料的多个生命周期阶段跟踪工业过程材料的方法,该方法包括以下步骤:

[0010] 通过有选择地将痕量的发光标记物结合于工业过程材料之中和 / 或之上,为工业过程材料赋予独特的发光响应;以及

[0011] 通过原地就地或者现场地从工业过程材料中检测出与独特的发光响应相符合的发光响应,在工业过程材料的多个生命周期阶段期间识别或者鉴定工业过程材料。

[0012] 本发明还提供一种系统,包括:

[0013] 便携式发光读出器,其被配置为原地就地或者现场地检测赋予工业过程材料和 / 或由其构成的产品、零件或结构的独特的发光响应;

[0014] 数据库,将关于工业过程材料、产品、零件和 / 或结构及其相应被赋予的独特的发光响应的信息关联地存储起来;

[0015] 处理器指令,用于使处理器对由便携式发光读出器检测的发光响应与数据库中存储的被赋予的独特发光响应进行比较,以识别或鉴定工业过程材料、产品、零件和 / 或结构。

[0016] 本发明还提供一种便携式发光读出器,包括分光计光源和分光计检测器,其光路通常被放置在具有有限样品区域的开口的不透明罩内,其中分光计光源和分光计检测器在样品区域上大致等焦面,且其中不透明罩在开口被样品基本上堵塞时将环境光基本上挡在分光计检测器外。

附图说明

[0017] 利用仅结合附图的非限制实例对本发明进行说明,其中:

[0018] 图 1 为显示了用于实地或现场跟踪、识别或鉴别工业过程材料的系统的实施方案的示意原理图;

[0019] 图 2 为表示 13 种发光材料的彼此不同的发射波长的表;

[0020] 图 3 为描述表示存在或不存在的 13 种发光材料的彼此不同的发射波长的二进制代码的表格;

[0021] 图 4 为显示了使用包含发光标记物的示踪法跟踪商品化学物的示意图;以及

[0022] 图 5A 为根据本发明实施方案所述的一体化便携式发光读出器的透视分解视图,而图 5B 为图 5A 中读出器的组装形式的透视分解视图。

具体实施方式

[0023] 本文中所述的术语“发光标记物”是指这样的材料或者材料的混合物:其由于先前

的非热能传递 (non-thermal energy transfer) 而显示荧光或者磷光 (发光)。例如,当发光材料根据任一本发明的方法被结合到工业过程材料之上和 / 或之中时,工业过程材料被称作被发光材料“标记”。这样,发光材料就成为用于该特定工业过程材料的“发光标记物”。该发光标记物可以选自一种或多种发光材料,每一种都在被结合到工业过程材料之上和 / 或之中时提供独特的发光响应。这样,添加痕量的发光标记物就给该工业过程材料授予了独特的身份。该各自包含发光标记物的一种或多种发光材料可以通过利用其独特的发光特征曲线 (profile), 例如,它们的激发和发射频率以及强度,被选择用以提供独特的身份。发光标记物因此可以包括一种或多种发光材料,其单独或共同地具有独特的发光发射和 / 或激发特征曲线图。

[0024] 可以被单独或组合地用作本发明的方法中的发光标记物的发光材料示例包括:

[0025] a) 发光有机材料,包括:

[0026] 芳香族和芳香杂环单体,诸如芘,蒽,萘,荧光素 (fluorescein), 香豆素, 联苯, 荧蒽, 二萘嵌苯, 吩嗪, 菲, 菲啶, 吡啶, 喹啉, 嘧啶, primulene, propidium halide, 四唑, 马来酰亚胺, 咪唑, 若丹明, 苯, 卤化溴乙非啶 (ethidium halide), 乙基紫精 (ethyl viologen), 荧光胺, 并五苯, 芪, 对三联苯 (p-terphenyl), 卟啉, 苯并菲 (triphenylene), 伞形酮, 以及它们的衍生物, 诸如, 9- 蒽基甲基丙烯酸酯 (9-anthracenylmethyl acrylate), 2- 萘基丙烯酸酯 (2-naphthylacrylate), 9- 乙烯蒽 (9-vinylanthracene), 7-[4-(三氟甲基) 香豆素] 丙烯酰亚胺 (7-[4-(trifluoromethyl) coumarin] acrylimide), 2- 氨基联苯, 2- 氨基嘧啶, 硝酸双 -N- 甲基吡啶翁 (bis-N-methylacridinium nitrate), 二乙酰苯 (diacetylbenzene), 二氨基苯 (diaminobezene), 溴化底米翁 (dimidium bromide), 甲基芘, 2- 萘酚, 3- 十八烷酰伞形酮 (3-octadecanoylumbelliferone)。

[0027] 已知商标名的荧光染料有, 诸如酸性黄 14 (Acid Yellow 14), 吡啶橙 (Acridine Orange), 吡啶黄 G (Acridine Yellow G), 碱性槐黄 O (Auramine O), 天青 A 和 B (Azure A and B), 钙黄绿素蓝 (Calcein Blue), 香豆素 6、-30、-6H、-102、-110、-153、-480d, 曙红 Y (Eosin Y), 埃文斯蓝 (Evans Blue), Hoechst 33258, 亚甲基蓝 (Methylene Blue), Mithramycine A, 尼罗红 (Nile Red), Oxonol VI, 焰红染料 B (Phloxine B), 红荧烯 (Rubrene), 孟加拉玫瑰红 (Rose Bengal), Unalizarin, 硫磺素 T (Thioflavin T), 二甲酚橙 (Xylenol Orange), 以及它们的衍生物, 诸如甲酚紫高氯酸盐 (Cresyl Violet perchlorate), 1, 9- 二甲基亚甲蓝 (1, 9-dimethylene blue), 溴化十二烷基吡啶橙 (dodecylacridine orange bromide)。

[0028] 聚合物, 诸如荧光聚合物, 像聚 (均苯四甲酸二酐 -alt- 3, 6- 二氨基吡啶) (poly(pyromellitic dianhydride-alt-3, 6-diaminoacridine)), 聚 ((4, 4'-(六氟异丙叉) 二酞酸酐 -alt- 硫素) (poly((4, 4'-hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride-alt-thioin)); 发光共轭聚合物, 像聚芴基 (polyfluorenyls), 聚乙炔 (polyacetylenes), polyphenylene ethynyls, 以及聚对苯撑乙烯 (polyphenylene vinylenes)。

[0029] 发光掺杂的官能化聚合物 (dopant functionalised polymer), 诸如聚甲基丙烯酸 9- 蒽甲基酯 (poly(9-anthracenylmethyl methacrylate)), 聚 [甲基丙烯酸甲酯 -co-(荧光素 0- 丙烯酸酯)] (poly[(methylmethacrylates-co-(fluorescein 0-acrylate))]), 聚 [(甲基丙烯酸甲酯)-co-(甲基丙烯酸 9- 蒽甲基酯)]。

[0030] b) 发光金属络合物,包括:

[0031] 金属络合物发射体,大体上诸如锌-、金-、钯-、铑-、铱-、银-、铂-、钌-、硼-、铈-、钬-、钇-、以及稀土-络合物等大范围的配位体 (ligand), 以及其衍生物, 诸如二(8-羟基喹啉) 锌 (bis(8-hydroxyquinolato)zinc), (2,2'-联吡啶) 二氯化钯 (II) ((2,2'-bipyridine)dichloropalladium(II)), (2,2'-联吡啶) 二氯化铂 (II) ((2,2'-bipyridine)dichloroplatinum(II)), 2-苯基吡啶氯铑 (III) 二聚体 (chlorobis(2-phenylpyridine)rhodium(III)), 8-羟基喹啉铝盐 (8-hydroxyquinoline aluminium salt), 四(8-羟基喹啉) 硼锂 (lithium tetra(8-hydroxyquinolinato) boron), 三(二苯甲酰甲烷) 单(5-氨基邻二氮杂菲) 铈 (III) (tris(dibenzoylmethane) mono(5-aminophenanthroline)europium(III)), 吡啶三氯铱 (III) 三聚体 (trichoro-tris(pyridine)iridium(III))。其它例子见下列论文:“Metallated molecular materials of fluorene derivatives and their analogues”: Coordination Chemistry Reviews Volume :249, Issue :9-10, May, 2005, pp. 971-997; 以及“Luminescent molecular sensors based on analyte coordination to transition-metal complexes”, Coordination Chemistry Reviews Volume :233-234, November 1, 2002, pp. 341-350。

[0032] c) 磷光体 (Phosphor) (以下种类既表示掺杂又表示不掺杂的系统; 即, 例如, CaS:Tb, Cl 是指 CaS(未掺杂)、掺 Tb 激活的 CaS、和掺 Cl 激活的 CaS), 其包括:

[0033] 氧化物, 诸如 CaO:Eu, CaO:Eu, Na, CaO:Sm, CaO:Tb, ThO₂:Eu, ThO₂:Pr, ThO₂:Tb, Y₂O₃:Er, Y₂O₃:Eu, Y₂O₃:Ho, Y₂O₃:Tb, La₂O₃:Eu, CaTiO₃:Eu, CaTiO₃:Pr, SrIn₂O₄:Pr, Al, SrY₂O₄:Eu, SrTiO₃:Pr, Al, SrTiO₃:Pr, Y(P, V)O₄:Eu, Y₂O₃:Eu, Y₂O₃:Tb, Y₂O₃:Ce, Tb, Y₂O₂S:Eu, (Y, Gd)O₃:Eu, YVO₄:Dy。

[0034] 硅酸盐, 诸如 Ca₅B₂SiO₁₀:Eu, Ba₂So₄:Ce, Li, Mn, CaMgSi₂O₆:Eu, CaMgSi₂O₆:Eu/Mn, Ca₂MgSi₂O₇:Eu/Mn, BaSrMgSi₂O₇:Eu, Ba₂Li₂Si₂O₇:Sn, Ba₂Li₂Si₂O₇:Sn, Mn, MgSrBaSi₂O₇:Eu, Sr₃MgSi₂O₈:Eu, Mn, LiCeBa₄Si₄O₁₄:Mn, LiCeSrBa₃Si₄O₁₄:Mn。

[0035] 卤化硅酸盐 (Halosilicate), 诸如 LaSiO₃Cl:Ce, Tb。

[0036] 磷酸盐, 诸如 YPO₄:Ce, Tb, YPO₄:Eu, LaPO₄:Eu, Na₃Ce(PO₄)₂:Tb。

[0037] 硼酸盐, 诸如 YBO₃:Eu, LaBO₃:Eu, SrO. 3B₂O₃:Sm, MgYBO₄:Eu, CaYBO₄:Eu, CaLaBO₄:Eu, LaAlB₂O₆:Eu, YAl₅B₄O₁₂:Eu, YAl₅B₄O₁₂:Ce, Tb, LaAl₃B₄O₁₂:Eu, SrB₈O₁₃:Sm, CaYB_{0.8}O_{3.7}:Eu, (Y, Gd)BO₃:Tb, (Y, Gd)BO₃:Eu。

[0038] 铝酸盐和五倍子酸盐 (Gallate), 诸如 YAlO₃:Eu, YAlO₃:Sm, YAlO₃:Tb, LaAlO₃:Eu, LaAlO₃:Sm, Y₄Al₂O₉:Eu, Y₃Al₅O₁₂:Eu, CaAl₂O₄:Tb, CaTi_{0.9}Al_{0.1}O₃:Bi, CaYAlO₄:Eu, MgCeAlO₁₉:Tb, Y₃Al₅O₁₂:Mn。

[0039] 各种各样的氧化物 (Miscellaneous oxide), 诸如 LiInO₂:Eu, LiInO₂:Sm, LiLaO₂:Eu, NaYO₂:Eu, CaTiO₃:Pr, Mg₂TiO₄:Mn, YVO₄:Eu, LaVO₄:Eu, YAsO₄:Eu, LaAsO₄:Eu, Mg₈Ge₂O₁₁F₂:Mn, CaY₂ZrO₆:Eu。

[0040] 卤化物和卤氧化物, 诸如 CaF₂:Ce/Tb, K₂SiF₆:Mn, YOBr:Eu, YOCl:Eu, YOF:Eu, YOF:Eu, LaOF:Eu, LaOCl:Eu, (ErCl₃)_{0.25}(BaCl₂)_{0.75}, LaOBr:Tb, LaOBr:Tm。

[0041] CaS 型硫化物, 诸如 CaS:Pr, Pb, Cl, CaS:Tb, CaS:Tb, Cl。

[0042] 各种各样的硫化物和硫氧化物, 诸如 Y₂O₂S:Eu, GdO₂S:Tb, Na_{1.23}K_{0.42}Eu_{0.12}TiSi₅O₁₃:x

H₂O:Eu。

[0043] 灯和阴极射线管磷光体,其包括稀土掺杂磷光体。

[0044] 发射光子的能量高于其所吸收的能量的“上变换器 (Up-converter)”或者化合物,诸如 NaYF₄:Er, Yb, YF₃:Er, Yb, YF₃:Tm, Yb。

[0045] d) 量子点或者纳米颗粒材料,其发光特性取决于它们的颗粒的大小,诸如金和其它金属纳米颗粒。

[0046] 由于与许多上述发光材料相关的成本的原因,它们很少自然存在于工业过程材料中,这使得它们适合被作为标记物。

[0047] 此外,发光标记物适当地选自不会对物理特性造成不利影响、或者不与工业过程材料在加工制造期间或者贮藏、运输或使用期间发生反应的一种或多种发光材料。为了确保标记物相对于工业过程材料保持惰性,包含标记物的发光材料可以被化学地或物理地修改。例如,发光材料可以包括一种或多种被物理地封装在覆盖鞘 (covering sheath) 内的发光材料。罩壳可以包括聚合物,诸如甲基丙烯酸甲酯,聚丙烯,聚乙烯,或聚苯乙烯;或者包括蜡状物,诸如石蜡,蜂蜡,胶体蜡,植物蜡等。用聚合物和蜡状物密封发光材料的方法为本领域所公知。

[0048] 对于具有长生命周期的工业过程材料,发光标记物中所用的一种或多种发光材料应被选择为那些不易随时间退化的并能被长期跟踪的发光材料。可能适合被用作发光标记物的更长寿命发光材料的例子可以包括,Ag 激活的硫化锌,Mn 激活的二氟化镁 (置于表面,暴露于阳光),芘或者蒽 (置于整体的内部,不暴露于阳光)。这些发光材料的发光特性随时间缓慢退化,从而它们可在与相关的工业过程材料的平均生命周期大致或至少部分地对应的较长期间内被可靠和可重复地检测。

[0049] 文中所用的术语“工业过程材料”包括但不限于下列种类的材料:

[0050] a) 建筑用材料,包括:

[0051] 混凝土

[0052] 水泥

[0053] 木材

[0054] 防腐处理的木材

[0055] 粘土及粘土产品

[0056] 玻璃

[0057] 结构塑料及聚合物 (structural plastic and polymer)

[0058] 装饰塑料及聚合物 (decorative plastic and polymer)

[0059] 密封塑料及聚合物 (sealing plastic and polymer)

[0060] 复合材料

[0061] 陶瓷

[0062] 金属及合金

[0063] 石膏

[0064] 沥青 (bitumen)

[0065] 柏油和柏油混凝土 (asphalt and asphaltic concrete)

[0066] 涂料

- [0067] 防腐材料, 诸如涂料
- [0068] 硅
- [0069] 结构纺织品 (structural textile)
- [0070] b) 包括汽车、摩托车、船、空中运输工具等运输交通工具中的结构和非结构应用中所用的材料, 这样的材料包括:
 - [0071] 橡胶, 硫化橡胶 (vulcanised rubber) 及其化合物
 - [0072] 硅
 - [0073] 塑料
 - [0074] 复合材料
 - [0075] 环氧树脂 (epoxy)
 - [0076] 陶瓷材料和陶瓷复合材料 (ceramic composite)
 - [0077] 复合材料 (compounded material), 诸如, 但不限于, 制动片 (brake pad)
 - [0078] 粘合剂, 胶水, (车辆) 接合剂 (Adhesive, glue, (vehicle) cement)
 - [0079] 金属和合金
 - [0080] 玻璃
 - [0081] 聚碳酸酯
 - [0082] 涂料, 内层涂料和底漆 (paints, undercoats and primers)
 - [0083] 精加工产品 (finishing product) 诸如研磨混合剂, 抛光剂和密封剂
 - [0084] 防污材料及化合物
 - [0085] 低摩擦材料及化合物
 - [0086] 防静电化合物
 - [0087] 润滑剂
 - [0088] 冷却材料及化合物
 - [0089] 液压机液体 (Hydraulic fluids)
 - [0090] 防腐添加剂及化合物
 - [0091] 纺织品
- [0092] c) 货物、零件、服装和动产的工业制造用材料, 包括:
 - [0093] 塑料和聚合物以及复合材料, 其被用作可移动的介质诸如但不限于存储卡和电子芯片的衬底
 - [0094] 塑料和聚合物以及复合材料, 其被用作计算机、电话、电池、以及塑料器具和零件、玩具的基材
 - [0095] 玻璃
 - [0096] 结构用复合材料 (composite materials for structural purposes)
 - [0097] 环氧树脂
 - [0098] 胶水
 - [0099] 陶瓷
 - [0100] 半导体
 - [0101] 纺织品
- [0102] d) 计算机和基于信息技术的物品的工业制造中所用的材料, 包括:

- [0103] 陶瓷
- [0104] 塑料
- [0105] 聚合物
- [0106] 复合材料
- [0107] 零件, 诸如电路板、处理器和存储芯片
- [0108] e) 货物、零件和动产的大规模工业封装所用的材料, 包括:
- [0109] 纸
- [0110] 纸板 (cardboard)
- [0111] 塑料
- [0112] 纺织品
- [0113] f) 初级工业和能源工业中所用材料, 其包括:
- [0114] 大宗材料, 其被用作贸易商品化学物和商品材料 (commercial commodity chemicals and commodity materials)
- [0115] 推进剂
- [0116] 能源材料
- [0117] 政治敏感材料和化学物
- [0118] 氰化物
- [0119] 先驱体化学物
- [0120] 核材料
- [0121] 集料 (aggregate)
- [0122] 矿石以及加工和半加工矿石
- [0123] 硝酸铵
- [0124] 其它硝酸盐
- [0125] 杀虫剂, 除草剂和其它有危险的材料
- [0126] 土壤改良剂
- [0127] 洗涤剂 (scrubbing agent)
- [0128] 商品交易所 (commodity trading floor) 中交易的矿业和农业商品
- [0129] g) 各种各样的工业制造中所用的材料, 包括
- [0130] 药物及其先驱体
- [0131] 食品添加剂和产品
- [0132] 化妆品
- [0133] 酒精
- [0134] 因此, 从以上列表中可以看出, 工业过程材料可以为具有低固有视觉识别特性的、标准化和 / 或无差别的固体、液体或者气体介质。工业过程材料还可以包括两种或更多的工业过程材料的混合物。
- [0135] 根据在制造过程中发光标记物何时被添加, 发光标记物可以被结合到工业过程材料之上或之中。例如, 在生产固体工业过程材料时, 发光标记物可以在该生产之后被添加并与工业过程材料混合。这样, 发光标记物可以覆盖工业过程材料 (或者其一部分) 的表面, 从而被结合到工业过程材料“之上”。例如, 如果发光标记物在处理步骤期间被添加并位于

最终的材料内,那么就可以称发光标记物被结合到工业过程材料“中”。又例如,如果在生产工业过程材料之后将发光标记物以渗透的方式添加到发光标记物中,也可以称其被结合到工业过程材料“之中”。

[0136] 因此,发光标记物可以通过物理结合和 / 或化学结合来结合到工业过程材料之中和 / 或之上。例如,物理结合可以包括,在体材料 (bulk material) 的结构或结构组成 (structural make-up) 内,物理捕获 (physical trapping) 发光染料分子、微粒、或者集合体。物理结合的具体实例包括:在湿水泥被浇铸之前将线磷光体 (line phosphor) 微粒播撒在其中;在升高的压力下使分子发光染料进入木材的孔隙结构中;以及将发光染料悬浮或溶解于液态商品化学物和防腐剂中。

[0137] 化学结合可以包括在发光染料分子、微粒、或集合体与体材料自身之间产生吸引的相互作用。化学结合的具体实例包括:将分子染料吸附地粘合 (adsorptive binding) 于线和纱上;使阳离子的发光染料与水泥中所用的沙填料中带负电荷的硅土微粒进行离子配对 (ion-pairing);在芳香族染料和包含芳香族化学基团的体材料之间形成 $\pi - \pi$ 吸引相互作用。

[0138] 为了让发光标记物作为本发明方法的有效标记物,它必须具有可检测的量。文中所用术语“痕量”是指发光标记物的数量只具有或需要很少的量,以至于在存在环境光时光学不可测。优选地,该量在工业过程材料质量的十亿分之一和小于 1% 之间。应理解,痕量的发光标记物会发出荧光或磷光,但其存在的量不会使工业过程材料在环境光下发出明显的荧光或磷光。因此,根据本发明的方法将发光标记物结合到工业过程材料上或材料中不会使工业过程材料在用肉眼观察时具有任何的可视标识 (visual identity)。因而,发光标记物的存在不会影响工业过程材料的正常物理外观。

[0139] 本发明的方法包括添加可由多种发光材料组成的发光标记物。优选地,当多种发光材料构成发光标记物时,选择发光材料使得它们产生离散的电子跃迁 (发射光谱) 和 / 或在这些跃迁处显示出不同亮度。使用这样的多种发光材料使得可以研发多用途的和紧密的编码方案,由此通过被结合到工业过程材料之上或之中的多种发光材料所产生的特征发射,可以进行材料识别。

[0140] 例如,一个编码方案包括,在工业过程材料内添加或结合包含一种或多种不同数量发光材料的发光标记物,以由此给予工业过程材料独特的发光光谱。该光谱指纹 (spectral fingerprint) 可以极其复杂和详细。照此,该唯一光谱可以作为识别工业过程材料的“指纹”。这样的光谱可以以数字形式存储在这类光谱的数据库中,并随后在该数据库中通过合适的匹配算法被辨认出。因为在这样的光谱指纹中的发光标记物里发光材料的成分和相关数量可以有几乎无限多种方式,由此得出使用这项技术可以设计出极其大量的编码用于标记工业过程材料。

[0141] 另一示例的编码方案提供 N 种发光材料作为发光标记物 (每个都具有离散电子跃迁),每种材料都具有 M 个可识别状态,从而可以唯一地定义 M^N 种不同状态。在 $M = 2$ 的情况下,其中两种状态可以是存在或者不存在该发光材料,编码方案可以由此被定义为基二码或者二进制编码。在 $M = 3$ 的情况下,其中三种状态可以是以可区分的两种亮度存在的发光材料或不存在该发光材料,编码方案可以由此被定义为基三码或者三进制编码。因此,可以构成更高阶的编码,高阶的编码由于编码相同数量的信息需要更少的发光材料所以优

于二进制编码。

[0142] 编码的又一示例方法包括使用给予工业过程材料只能在特定测量或检测条件下观测的独特的性质 (quality) 一种或多种发光标记物。例如, 可以使用只在非常特殊的温度、压力、浓度、溶解、汽化、磁化、或者类似外部物理条件的条件下发射高度可区别的光谱的发光标记物。在这样的观测条件下, 观测可区别的光谱, 或者观测组合光谱, 并将其用于对具有唯一身份的工业过程材料进行编码。本方面的其它实例包括但不限于使用具有下列特征的发光标记物: (i) 在用具有特殊偏振或者各向异性的光 (包括不具有可辨别的偏振或者各向异性的光) 辐照时, 发射具有特殊偏振的或特殊各向异性的光, 以及 (ii) 在用具有一种或多种受到特殊且被仔细控制的脉冲序列作用的特殊频率和亮度特征曲线图的光辐照时, 发出具有特殊光谱或亮度特征曲线图的光。

[0143] 通过将其中每一个都可以有选择地包含一种或多种发光材料的发光标记物结合到工业过程材料之上或之中, 很多其它的编码技术可以被用于给予工业过程材料唯一的身份。

[0144] 在本发明的方法学中使用这样的编码给通常缺乏身份的工业过程材料提供了身份。这使得工业过程材料的生命周期跟踪成为可能, 这在监测那些倾向于在其使用寿命结束时被不当或非法处置并且可以引起环境污染的工业过程材料的存在时尤为重要。用这种方式跟踪还使得制造商、消费者和执法机构能够监测任何工业过程材料的违法交易或者可以影响制造商的保修 (warranty) 的非法以次充好, 还可以在准备起诉罪犯的诉讼时提供有用信息。

[0145] 应理解的是, 生命周期跟踪法包括在生命周期的多个阶段识别工业过程材料的步骤, 例如, 在制造时对材料给予身份, 以及在交付之后确认材料没有在运输过程中被调包。工业过程材料还可以经过处理以生产产品。该产品可以为商品 (commodity product), 像工业过程材料那样, 该商品是标准化的、无差别的、可替代的、可互换的、本质上同一形式的批处理的、以及大宗的, 或者该产品可以为高价值物品。因此, 生命周期跟踪法可以包括识别步骤, 该步骤包括检测商品或者高价值产品中的发光标记物。优选地, 该方法被用于跟踪工业过程材料或者由其衍生的工业过程材料和商品。还应理解, 一旦工业过程材料被转化为产品, 如果需要, 就要对该产品进行发光标记物的检测。

[0146] 这一般是通过将产品的样品移到实验室环境中分析来实施。然而使用本发明的移动式读出器实施方案的优势在于发光标记物可以原地就地、无创伤地即不损坏产品地被检测。

[0147] 以前已经提出了将发光材料用于生物材料的测试。本发明的方法不使用发光标记物对工业过程材料进行生物学测试。

[0148] 本发明的方法的实施方案的另一个优点在于日常生产的大量工业过程材料的存货控制。此外, 因为工业过程材料固有地难以区分不同批次, 所以也难以实施存货盘点和对全部所生产材料记账。通过为不同批次的工业过程材料添加唯一的发光编码, 整个存货控制过程就可以被模块化。这对于其中法律要求对全部所生产材料记账并在任何规定时间向有关当局提供关于材料下落的信息的危险化学物的生产而言将尤为重要。

[0149] 本发明实施方案的又一相关优点在于过程控制。例如, 在存货控制过程模块化中, 如上所述, 更易于定位可能由于加工错误而有缺陷的特殊工业过程材料的批次。在准备特

定的工业过程材料的过程包括多个过程阶段的情况下,可以通过在特定的过程阶段期间添加独特的发光标记物来完成每个阶段的过程监控。这样,最终材料的质量可以被逐阶段地获取,由此可以监控每个阶段的效率,并且如果必要的话,过程参数可以不同。

[0150] 本发明的方法的其它更多具体应用如下:

[0151] a) 用于混凝土

[0152] 为了帮助在包含多批次、可能来自不同制造商的大规模混凝土结构中明确批次和生产者分配,构成发光标记物的不同数量、不同种类的发光材料的多样性,可以被用于产生多种多样和复杂的上述类型的编码,以区分混凝土的不同批次。因为所浇筑混凝土的强度只能在长时间的干燥(一般是3个月)之后被测定,所以不达标的混凝土批次可以被准确地找寻、被划定(delimit)、以及如果需要的话被替代。

[0153] b) 用于木材

[0154] 可以处理一片木材使得由一种或多种发光材料组成的发光标记物在防腐处理期间被结合到木材中。这样,比方说,房屋骨架中存在的一片木头可以在任何时刻被检查以评定所用处理的类型,以及外部和内部的处理效果。另外,发光标记物可以被用于提供处理公司的指示或者木材产地的指示,或者任何其它所需变量的指示。

[0155] 可以通过使用多种不同发光材料的编码组合来嵌入关于木材、其处理、其产地、以及其加工的更详细信息。例如,为了帮助明确批次、生产者、或者林场分配,多种不同发光染料的多种多样和复杂的组合,如上所述,可以被添加到防腐处理过的木材中。

[0156] c) 用于矿物加工

[0157] 新提取的矿石,例如铁矿石,可以通过喷溅合适的发光标记物溶液来标记。痕量的发光标记物可以渗入和/或粘于矿石以明确地标记它。矿石可以随后被粉碎地装载上火车以运输到矿石加工中心。加工中心可以被其它的矿使用。在铁路运输之后,矿石可以被放置在包含全部其它矿的矿石的矿石场中。因为来自不同矿的矿石可能被要求在稍有不同的条件下被加工,所以保持跟踪每个矿石批次的产地可能很重要。矿石可以因此在加工之前立即被测试,以确认发光标记物的存在,由此识别其产地及其最优加工条件。加工技术随后在处理被标记矿石时针对效率被优化。

[0158] 可以采用该过程以提供关于矿石的特定批次,诸如日期、时间、和在获得矿石的矿中的确切位置(矿体)的更详细信息。这可以通过用如上所述的包含多种不同发光材料的不同编码组合的发光标记物的溶液喷溅矿石,并为每批分配唯一的辨识地址(identifying address)来实现。

[0159] d) 用于纤维

[0160] 可以选择包括牢固地粘合到天然或合成纤维、线、纱等的一种或多种发光材料的发光标记物。在特定的染色工厂里,可以在用于染色纱、线等的染料内低程度地结合发光标记物。优选地在用这些染料处理时,纱和线与该发光标记物牢固地粘合。使用本发明的便携式读出器,纤维、纱、或线上发光标记物的存在可以被无疑地和明确地测定。

[0161] 替代地,可以在一个或多个特定的发光编码作为纤维内的整体部分被结合的情况下,生产合成纤维。例如,合成纤维可以被挤出或拉伸,使得它们内部包含提供一个或多个发光编码以识别它们的一种或多种发光材料组成的混合物。这样的纤维可以随后被纺为纱或线等。这样的纱或者线可以以不同程度和不同方式结合于织物或材料内,在此情形下它

们可以作为“标记物纤维”；即，它们用以给整个织物或衣服提供身份、批号、或者类似特性。

[0162] 可以采用上述过程以提供所需的初步的或详细的信息，包括关于纤维、纱、线的产地及特定批次加工的信息，或者关于所用染料的信息，诸如染色日期和时间，染料制造商，以及染料批号。如上所述，这可以通过在所用染料内或纤维内结合包括多种发光材料的发光标记物，以及给每个发光材料的组合分配唯一的辨识地址来实现。这样，关于加工条件、所用染料、所用染色工厂、纤维制造技术、纤维制造商、纤维加工程序、以及所有者、制造商、或者纤维、纱、或者线的商标持有人的详细信息，可以被编码到材料中。

[0163] e) 用于食物

[0164] 被许可用作食品添加剂的分别包括一种或多种发光材料的发光标记物可以被结合到食物或食品 (food product) 之中或之上，或者被结合到批量生产的药品 (medicines or pharmaceuticals) 之中或之上。发光标记物的痕量结合可以被用于提供所需的、关于这些工业过程材料的初步或详细信息，包括关于材料的信息，例如，制造日期和时间、批号、制造方法、包装方法、以及制造商的身份。这可以通过给每个包含发光标记物的发光材料的组合分配唯一辨识地址来实现。该地址可以被关联到数据库中的上述详细信息。之后可以使用被明确地嵌入到材料内的信息，调查与包含发光材料的特定的食品、药品相关的健康和安全问题。

[0165] f) 用于爆炸物及其先驱体

[0166] 因为有被转而用作邪恶目的的风险，所以可被用于制造炸弹的材料必须在其生产、分配、入库、并且一直到其物理使用 (physical use) 和转换为适合制造炸弹的形式时的所有阶段被严密地监控。这样的供应品包括很多种潜在的爆炸性材料，范围从军用炸药，诸如塑胶炸弹，到化学肥料，诸如硝酸铵。本方面中的关键问题是将爆炸物或者潜在的爆炸性材料的一个样品与其它、同样的样品区分开。这样，爆炸性材料（或者潜在的爆炸性材料）的物理生产需要生产多个、同样的样品，这些样品被一起储存、记账、和分配。因为每个样品都与其它的一样，所以很有可能在存货盘点期间被重复记账，或者根本没被记账，由此容易使得无法检测其非法转移。另外，它还有可能在制造之后和第一次存货盘点之前立即被转而用于邪恶目的，由此导致无法识别其存在与否。这样的话，被转移的爆炸性材料样品可能被当作好像从未被生产一样来看待或处理。另一个可能是，已被转而用作邪恶目的的爆炸性材料样品可能被用同样外观的假材料所代替，该假材料的非爆炸特性直到很晚才被检测到，这时已无法判定它已被转到制造和分配链中的何处了。所有这些可能性是因为爆炸性材料的任一样品都与其它样品不可区分而发生的。

[0167] 这个难题的解决办法是给爆炸性材料或者潜在的爆炸性材料的每个样品提供唯一身份，其在制造时被明确无疑地嵌入在样品的所有部分内。这可以通过在爆炸性材料内结合如上所述的包括多种发光材料的发光标记物，并给每个发光材料的组合分配唯一的辨识地址来实现。这样，每个单独的样品都以不可逆的方式被注入了使其与其它样品相区别的地址。在爆炸性材料或潜在的爆炸性材料的生产期间，每个后续样品可以根据地址的预定序列被提供一个新地址。在可用的情况下，可以使用自动化过程在样品内生成地址，其中每个都包含一种或多种预先选定的发光材料的痕量的发光标记物在制造期间根据预定序列被自动地添加到样品。这样，地址序列就不会被人为篡改。

[0168] 可以在制造、入库、分配、或者后续的物流程序、直到使用或者转换为不适合制造

炸弹的形式时的任意阶段执行存货盘点。由于存货盘点包括检查是否所有的期望地址都存在,所以存货盘点可以被模块化。任一地址的缺失立刻且明确地指示错误,其来源可以被直接且无疑地查明和调查。因而,存货盘点期间的重复记账或少记账可以被避免或最小化。另外,还可以防止在制造之后和第一次存货盘点之前被立即转移,以及用假材料代替。通过储存和监控每个地址的移动,可以监控每个样品的分配链并判定它是否被转移以及,如果是的话,被转移到何处。这样,分配链中的薄弱环节可以被容易地识别和消除,由此确保分配链的完整性。

[0169] 上述过程的应用可以用包含一种或多种与爆炸性材料高度兼容的发光材料的发光标记物来最优地实现,这些发光材料不改变爆炸性材料的关键物理特性或者与之发生反应。可以采用真空稳定性和摩擦感度测试来评定分别包含一种或多种发光材料用以跟踪爆炸性材料的发光标记物的适用性。

[0170] g) 用于喷涂涂料

[0171] 气雾型 (aerosol-type) 喷涂涂料被广泛用于非法涂鸦,一种破坏行为 (vandalism) 的形式,其中涂料被喷涂到属于他人的物体上。为了阻碍涂鸦并识别这样的破坏行为的作恶者,可以让单个的罐的涂料结合包括一种或多种法量 (forensic quantity) 的不同发光材料的发光标记,以给每个单独的罐提供上述类型的唯一的辨识地址。通过维护单独的气雾喷涂涂料罐的购买者的登记簿,并通过判定涂鸦绘制中所用油漆的地址 (使用上述读出器),从而可以识别所用喷漆的单独罐,以及还有谁是购买人。这样,就可以监控所需监控的每个单独罐喷漆的分配链,检测并防止其非法使用。

[0172] 此外,气雾型喷涂涂料和漆 (lacquer) 可被用作识别固定资产的所有人的手段,固定资产一般诸如脚手架、桌椅、计算机、以及办公家具。在未来的任何阶段,资产的来源及所有人可以通过简单地检测发光标记物的存在来判定。

[0173] h) 用于金属零件

[0174] 工业金属在其开始标记时存在特别问题,因为事实上它们的特性经常取决于合金基体中存在的极少量示踪材料。即使将法量或痕量的包含一种或多种发光材料的发光标记物结合到金属合金中,也可能干扰金属的所需特性。此外,金属的体特性 (bulk property) 也很大程度上受到它们的晶体结构和晶体取向的影响。再则,即使将法量或痕量的包含一种或多种发光材料或者其它微粒的发光标记物结合到合金基体中,也可能干扰金属的所需晶体结构并以不必要的方式影响体金属 (bulk metal) 的特性。

[0175] 基于这些和其它的原因,直到现在,将发光材料轻易地结合到金属中或金属上一般也是不可能或不划算的,因为在金属基体各处结合这样的材料将对金属基体、或者金属或金属合金的晶体特性造成有害的和不可预知的影响。另外,大多数发光材料的发光特性在它们被物理地结合到成形期间的熔融金属中时一般会自己退化。

[0176] 然而,通过给微粒及其载体介质赋予动能和热能的特定范围和组合来将微粒嵌入到金属的表面内或者表面上的技术现在是商业可用 (commercial available) 的。这种热能和动能的范围和组合一般但不限于在工业热喷涂式工艺和冷喷涂式工艺 (thermal and cold spray type processes) 中产生。在这些技术中,微粒被有效地加速到高速并在之后与金属或金属合金表面相撞。撞击过程将微粒嵌入、注入、焊接、或者粘贴或附着到金属或金属合金的表面上或表面中、或者表面附近。这样的喷涂工艺目前在商用上一般被用于为

了涂敷而将材料喷涂在金属上,以替代电解或产生其它防氧化、防腐蚀、防潮的涂层。例如,商用的冷喷涂(或者冷气动)技术可以用低于热喷涂工艺的气体喷射温度来生成涂层,该热喷涂工艺诸如粉焰(powder flame)喷涂、焊丝电弧(wire arc)喷涂、等离子弧(plasma arc)喷涂和高速氧燃料(high-velocity oxygen fuel)喷涂。

[0177] 这样的金属涂层技术可以被用于通过给发光标记物及其载体介质赋予动能和热能的特定范围和组合,将包括一种或多种发光材料的发光标记物嵌入到金属中以及其表面上。尽管很多发光材料是脆弱的,意味着它们的特性一般被诸如在碰撞中产生的剪切应力(sheer stress)之类的应力所退化,但是已发现很多发光材料可以用冷喷涂技术被冲击(impact)或涂敷到金属上,这样它们保留了它们的发光特性而没有显著退化。

[0178] 因而,冷喷涂技术是一个合适的传统金属涂层技术的例子,其能被用于将包含一种或多种发光材料的发光标记物,以对金属或金属合金的晶体结构、或者对金属或金属合金的受热历程没有明显有害作用的方式,使其结合、整合(integrating)、注入、焊接,或者粘贴或附着到金属。金属所需的关键机械特性因而不会受到标记过程的影响。

[0179] 此外,还可以在特定的工业工程中制造金属之后,应用这样的动力学和热附着方法(kinetic and thermal attachment method)。例如,这种类型的标记方法可以在金属航空零件制造之后被施加于其上。这使得零件可以被分别地、批量地、或者以其它任何所需形式标记。

[0180] 附图的详细说明

[0181] 图1显示了系统100,其用于原地或现场跟踪结合于工业过程材料7中和/或材料7上的发光标记物1。当发光标记物1被波长F1的光辐照时,它发出包含独特的波长f11的光谱2。为了检测结合于工业过程材料7之中或之上的发光标记物1存在与否,用波长F1的光辐照材料7,并且任何由材料7所发射的光都被收集并检查它是否包含波长f11的光。为了执行这样的操作,可以使用便携式发光读出器3。在读出器3中,光源4在被所连接的计算机12提示时产生波长F1的光。计算机12包括至少一个处理器(未显示)和由该至少一个处理器所执行的处理器指令。可选地,光源4还可以基于计算机12的命令产生其它波长F2、F3、F4……Fm的光。由光源4产生的光,可选地,由光纤或者光纤元件束5收集和传输。替代地,可以构造读出器3使光纤收集器5被替换为视线装置(line-of-sight arrangement),其中光被光源4直接传递到材料7。

[0182] 在光纤或光纤束的头部6(或者在使用视线装置的情况中的读出孔处),波长F1的光射出并落在包含痕量的发光材料1的材料7上。因为材料7中只可以存在痕量(或法量)的发光材料1,所以它只可能发出极弱的——远弱于哪怕是小部分的环境光。因为环境光可能干扰检测过程,所以要在使用读出器3的每个场合排除掉环境光。这可以通过给读出器3的头部6(或者读出孔)装配弹性罩(elastomeric cap)6a(或套)来实现,其构造使得在读出器头部被按压到材料7的任何固体或颗粒表面时,它可以将自己改变为该表面的形状并且基本上阻止所有环境光直接进入读出器头部6与材料7之间的区域。任何由材料7由此发出的光被头部6中存在的第二光纤或光纤束8收集。这些将所收集的光传输到分光计9,该分光计9包含合适的可以检测波长f11存在与否的光敏元件10。

[0183] 分光计9可以是任何传统的、可以检测由材料7发出的特定频率的光的仪器。这样的仪器可以至少包括例如以下器件:(a)光敏元件10,其可以电学地提示入射光的存在;

以及 (b) 频率控制元件,其可以限制、指定、或控制入射光的频率。光敏元件 10 的例子包括,例如:(a) 荧光分光计或类似器件;(b) 合适的 CCD(电荷耦合器件)芯片或类似器件;(c) 光电二极管或类似器件;(d) 光电倍增管或者类似器件;(e) 可以在用选定频率的光辐照时发生电学响应的半导体或类似材料;以及 (f) 可以以任何方式发出显示选定频率光的存在的信号的感光化学物。频率控制元件的例子包括,例如:(a) 棱镜或狭缝 (slit),其可以使入射光色散和分离成可被分开测量的组分频率;以及 (b) 带通、截止、或其它滤波器,其可以只选择地通过某些频率的光,由此使得可以有选择地只对这些频率检查。

[0184] 光敏元件 10 将所测量数据沿着电缆 11a 发送到所连接的计算机 12,该计算机 12 计算光谱或者所测频率并基于波长为 f_{11} 的光存在与否来判定发光标记物 1 是否存在。计算机 12 可以在每次由于发光波长 f_{11} 而检查光敏元件是否存在信号时,反复开启和关闭光源 4(使用电缆 11b)。因此,计算机 12 可以通过重复观察或整合数据,对所测量的观察结果进行数学验证。计算机 12 还可以在其从光敏元件 10 收集数据的不同时间开启和关闭光源 4,由此消除假数据或背景数据,或者产生所用发光标记物独特的区别性 (distinctive) 响应或响应模式 (response pattern)。

[0185] 如图 1 中所示,读出器 3 的实现可以利用例如:(i) 笔记本电脑或者个人数字助理 (PDA) 12 和专用的有线或无线连接 11;(ii) 由 Ocean Optics (Dunedin, Florida, USA) 提供的 USB2000 小型分光计 9;以及 (iii) 由 Laser Science Inc. 提供的 VSL-337 小型紫外线激光器 4 并装备光纤连接器 5。

[0186] 可替代的光源 4 可以包括,例如,一个或多个的下列元件:(i) 工作在 250-365nm 的发光二极管 (LED),后者由日本的 Nichia Corp. 提供;(ii) 由 Ocean Optics 提供的 PX2 脉冲氙光源;以及 (iii) 可以产生范围在 365-1100nm 的各种可见光和红外线辐照的市售的 LED。可以使用各种其它固态或白炽光源 4。光源可以优选地被结合在隔光 (light-excluding) 弹性罩。脉冲发生器,诸如由 Systron-Donner Corp. 提供的 Datapulse 100A,以及 LED 或其它激励电路 (activating circuit) 可以可选地被置于笔记本电脑 12 和光源 4 之间,以产生被良好控制的光脉冲。

[0187] 光缆 6 可以被实现为例如由 Ocean Optics 提供的 QBIF400-UV-VIS,一种 400 微米厚的分叉光缆,以传送受激并发射的光。光缆包含两层光纤,内层光纤束 5 外包裹着外层光纤束 8。外层光纤束的末端被插入到激光器上装备的光纤中。内层光纤束 5 的末端被插入到分光计 9 上装备的光纤中。在光缆的头部 6,两个光纤束被组合为所谓的“反射探头”。反射探头一般由围绕两个光纤束并在光纤末端外提供微小唇缘 (lip) 的金属组件 (metal assembly)。该唇缘可以在想要以一些角度进行测量时被转动这么大的角度(例如, 30°)。在工作时,反射探头保持紧贴着要分析的样品;唇缘的目的是尽可能多的消除光纤头部 6 与样品 7 之间的空间中的外部环境光。因为反射探头上的唇缘是金属,所以它们可能通常无法与样品表面完美地贴合。这样,它们不能阻隔存在于读出器头部 6 和样品 7 间空间中的全部环境光。为了克服这个困难,这种探头的制造商还提供大的阳极氧化铝块,这种阳极氧化铝块包含合适的、可供反射探头自由滑入的接收孔;这些铝块被称为“反射探头支架”。由于它们的尺寸(一般印迹 (footprint) 为 $7\text{cm} \times 4\text{cm}$),这些支架进一步阻隔环境光,但同样也不是全部阻隔。

[0188] 为了完全消除环境光的存在并让使用痕量(或法量)的包含一种或多种发光材料

的发光标记物成为可能,由重橡胶制成的隔光罩 6a 被附着到读出器头部 6(或者在不使用光纤连接器的情况中的读出器孔)。隔光罩 6a 由黑色的圆锥形橡胶套(sleeve)组成,反射探头 6(或者读出孔)可被推入到其中。隔光罩 6a 的套紧密地贴在反射探头上。在隔光罩 6a 的圆锥状橡胶套的底部附近附着了第二个更宽的橡胶锥形物。该锥形物包含一系列同心的环形橡胶唇缘,其每一个都可以在读出器头部被按压到样品表面时阻隔环境光。橡胶隔光罩 6a 在测量过程期间消除环境光。

[0189] 读出器 3 的操作可以使用由 Ocean Optics 公司提供的 00IBase32(商标名)或者 00IChem Spectrometer 操作软件来控制。替代地,可以使用定制软件来控制读出器 3 的操作。软件开启或关闭激光器 4,并收集和处理由分光计 9 接收的数据。整个读出器 3,包括控制用 PDA 计算机及其电池,其体积相当于鞋盒大小使得该读出器 3 完全便携。读出器头部 6 上的橡胶隔光罩 6a 使得读出器可以被例行地用于现场操作,可靠并稳定地、在原地测定工业过程材料中存在的法量的发光材料。橡胶隔光罩 6a 有助于这种可跟踪性。例如,上述 VSL 激光器 4 产生功率约为 10 焦耳每脉冲的光。在例行的现场测量中,使用该光源 4 和读出器 3 以及橡胶隔光罩 6a 可以检测商用水泥中浓度为百万分之一份到百万分之十份的某些发光标记物。这在基本上排除掉全部环境光的情况下是无法实现的。

[0190] 读出器 3 可以采用检测算法(或协议)来检测材料 7 中发光标记物的存在。很多可行算法可以用公式表示。在一种示范性检测算法中,系统 100 中所用的多个发光标记物 1 的特征发射光谱被存储在计算机 12 中所存储的数据库内。通过查阅数据库,可以识别工业过程材料 7 中存在的特定的发光标记物 1。这样,例如,当用频率 F1 的光辐照时,发光标记物 1 发出具有 2 中所示光谱的光。该光谱可以以数字形式被存储为计算机 12 的数据库中的光谱 2a。该数据库还可以包含很多其它组成预定发光标记物 7 的发光材料的发射光谱。当发光材料 7 用频率 F1 的光辐照时,就产生光谱。通过算法将该光谱与每一个数据库光谱进行比较。如果所观测的光谱符合 2a(在期望差异度范围内),那么工业过程材料 7 肯定无疑地包含发光标记物 1。用这种方法,就可能检测工业过程材料 7 内痕量的特定的预定发光标记物的存在。该过程对于发光标记物 1 和工业过程材料 7 的各种其他的组合可以被重复。

[0191] 替代地,发射光谱 2 在频率 f11 处可以包含不会在用频率 F1 的光辐照时被系统 100 中任何其它的发光标记物 1 发出的、区别性的、独特的峰。检测算法可以通过将发光标记物 1 与用频率 F1 的光辐照所产生的发射光谱中该峰的存在联系起来来操作。这样,检测算法可以使用传统的光谱匹配技术来检查当工业过程材料 7 用频率 F1 的光辐照时是否在频率 f11 处观测到了特定强度的峰。这种峰的存在证实了发光标记物 1 的存在。该过程对于其它包含一种或多种发光材料、具有独特的发射峰的发光标记物 1 可以被重复。

[0192] 发光标记物 1 中多种组分(constituent)发光材料 1、2、3、4、……n——其中的每个在用波长 F1 的光辐照时发出区别性的或者彼此不同的发光波长 f11、f12、f13、f14、……、f1n——的同时存在可以被类似地测定。读出器 3 可以被配置为执行例行程序(routine),其中辐照波长被顺序地改变为其它波长 F2、F3、F4……Fm,每个波长使得多种发光材料 1 到 n 的一个或多个发出区别性的波长 fm1、fm2、fm3、fm4、……fmm。工业过程材料 7 的发光标记物 1 内包含的每个发光材料 1 到 n,在这样的情况下,可以在用单一波长 Fm 的光辐照时发出至少一个显著的且独特的波长 fmm,但是不会在受到其它波长 Fm 的光辐照

时发光。可以使用包含在多个辐照波长下发出多个波长光的发光材料的发光标记物 1, 只要它们的发光彼此互不干扰。

[0193] 图 2 描述了发光材料 1 到 13 的示例集合的发光特性, 这些发光材料可以被有选择地单独或者以不同组合用作发光标记物 1。发光材料 1 到 4 在用 F1 辐照时强烈地发出明显不同波长的光, 但在用波长 F2 到 F5 辐照时没有显著地发光。同样地, 发光材料 6 到 7 在用 F2 辐照时区别性地发光, 但并不在任何其它辐照波长下发光。发光材料 8 到 9 只在用 F3 辐照时有效地发光, 并且它们的区别性的发射波长明显不同。材料 11 到 12 只在用 F4 辐照时区别性地发光, 而材料 13 只在用 F5 辐照时强烈地发光。发光材料 5 和 10 在用两种不同 Fm 波长辐照时强烈地发光。然而, 它们的发射波长相对于那些在用这些波长辐照时发光的其它发光材料而言, 是区别性的。因而, 它们的存在不会在检测材料 1 到 13 的不同混合物时导致歧义性。

[0194] 通过顺序地用波长 F1 到 F5 辐照可能含有由发光材料 1 到 13 的混合物组成的发光标记物 1 的工业过程材料 7 的样品, 并判定每个期望波长 fmn 是否存在, 就能判定存在发光材料 1 到 13 中的哪一个。因为每种发光材料的存在与否提供了二进制编码 (0 表示不存在, 1 表示存在), 所以这些发光材料的组合有很多种可能。这样, 工业过程材料可以被分配唯一“地址”(或者编码) 以将它们与所有其它可能的地址区分开, 由此使得可以区分很多用包含发光材料 1 到 13 的发光标记物 1 标记的其它同一类物品。

[0195] 图 3 显示了二进制编码(或“地址”)的示范性矩阵, 它是由是否存在上述 13 种构成发光标记物 1 的不同发光材料而导出的。假定所有发光材料都不存在不提供明确的信息, 必须总是存在一种发光材料; 该材料将理想地为稀有材料, 无法自由地得到 (freely available), 并且其特性不会被任何其它发光材料所模仿。在图 3 中所示的示例中, 组分发光材料 1 被选择为总是存在。因为该材料并不普遍和常见, 所以它作为该技术使用的参照标记物。如果工业过程材料包含痕量的全部 13 种发光材料, 就产生二进制编码 111111111111, 并且这成为该工业过程材料的唯一地址。如果除了发光材料 2 之外其它都存在于另一种工业过程材料中, 就给它提供二进制编码地址 101111111111。如果除了发光材料 3 之外其它都存在于另一种工业过程材料中, 就给它提供二进制编码地址 110111111111。该方法提供很多不同可能的二进制编码, 由此使得可以区分大量不同的工业过程材料, 其每个都用由发光材料 1 到 13 的不同组合组成的发光标记物 1 标记, 并且每个都具有其自己的地址。

[0196] 图 1 所示的读出器 3 还可以被编程以根据适合于执行特定的过程、质量、或物流控制任务的算法, 检测和比较发光标记物 1 中选择性地包含的一种或多种发光材料的发光强度。这样的算法可以包括当光源被激发(或者立刻在其之后, 如果它是脉冲的话)时测量在紫外区、可见光区和红外区中一系列“期望”波长处所接收信号的数字幅度。“期望”波长是那些波长, 在该波长处, 任何被有意结合的发光材料会强烈地发光。例如, 在图 2 的情况下, 期望波长是: 用 F1 辐照时的 f11、f12、f13、和 f14, 用 F2 辐照时的 f25、f26、和 f27, 用 F3 辐照时的 f38、f39、f310, 用 F4 辐照时的 f45、f411、和 f412, 以及用 F5 辐照时的 f510 和 f513。对于用波长 Fm 的光对样品的每次辐照, 期望波长连同它们各自被测量的幅度数据一起, 被顺序地存储在读出器 3 内的存储芯片中。如果对于期望波长所接收的幅度超过了经验性的预定阈值水平 (empirically determined threshold level), “1”就被记录在存储

空间里该波长所对应的二进制中。如果没有,就记录“0”。“1”和“0”组成的结果序列在之后被编译成图 3 中所示类型的二进制编码。该编译过程必须考虑在用两个或更多不同波长 F_m 辐照时以两个或更多不同波长 f_m 发光的发光材料。例如,在图 2 中,发光材料 5 在用波长 F_2 辐照时发出波长 f_{25} 的光,并且在用波长 F_4 辐照时发出波长 f_{45} 的光。为了对发光材料 5 全面地记录“1”,以下每种波长都必须记录“1”:在用 F_2 辐照时的 f_{25} ,以及在用 F_4 辐照时的 f_{45} 。这样,就得到了图 3 中所示的那种唯一的二进制编码。

[0197] 如果不比较发光材料的简单存在与否(“0”和“1”),而是比较它们的区别性的发射峰的相对强度,那么可以提供更高阶的编码。例如,如果用 0 表示不存在发光标记物 1,用 2 表示完全存在(最大亮度)发光标记物,而用 1 表示以半亮度存在,那么可以得出包含 0、1、和 2 的编码(即,三进制编码)。这样的编码包含比二进制编码更多的排列和组合,因而相应地更为复杂。

[0198] 通常,在包含 q 个互不干扰的发光标记物的系统中,如果每个区别性的发射峰中可被分辨的强度级别最大数目是 p ,那么可以产生 $(p+1)$ 级编码。这样的编码将具有 $(p+1)^q$ 个可能的排列和组合。

[0199] 上述检测算法和发光编码技术仅仅是一种产生用于明确识别包含发光标记物 1 的工业过程材料 7 的发光编码的方法。

[0200] 参考图 4,工业过程材料 28 包括,例如,水基液体形式的工业中所用的专用或商品化学物,上述工业诸如皮革制革或矿物采矿。包含水溶性发光材料的发光标记物 20 以痕量溶解在化学物 28 中。所得溶液 29 在之后被用于工业过程中(例如,处理和鞣制皮革或者从矿体中提取矿物),接着它被冲到废料坝(waste dam)中以处理和销毁。然后,工业工程的产品(例如,皮革或者部分加工的矿物)就包含了痕量或者少量的发光标记物 20,并因此在用波长 F_1 的光辐照时发出区别性的波长 f_{12} 的光。该发光的强度可以提供关于所用化学物 28 的剂量及其均匀性的信息。另外,可以通过跟踪发光标记物 20 到废料坝 29 的沿途及在废料坝 29 周边的分布,监控化学物 28 的移动和最终结局。如果化学物 28 离开废料坝 29,其向环境中的泄漏物 30 可以通过使用读出器 3 搜寻发光标记物 20 来跟踪并界定,其中该读出器 3 被调节到在波长 F_1 的辐照下对波长 f_{12} 的区别性的示踪发射(distinctive trace emission)敏感。例如,如果化学物 28 进入地下水层,那么其在地下的移动可以通过在地表水池 31 中找寻浓度低达百万分之一份的发光标记物 20 的标记来测定。引起这样的溢出(spill)的源头和原因可以由此被检测,并采取法律和环境符合性措施。如果发光标记物 20 只用于可疑的制革厂或矿场,那么皮革或部分加工矿物的产地就通过产品被不可逆地标记。更多详细信息可以通过使用分别由多种不同上述发光材料的编码组合组成的发光标记物 20 而被嵌入到商品或专用化学物 28 中。

[0201] 图 5A 和 5B 显示了一体化的便携式读出器 200,其被特别构造为在原地就地或者现场地无损地、光学地检测工业过程材料中痕量的发光标记物。读出器 200 包括移动式分光计 210,例如便携式 Ocean Optics S1 分光计。分光计 210 具有前面的凹入部分 220,其中放置了输入光学端口 230。两个发光二极管(LED)240 也被放置于凹入部分 220 中、分光计 210 输入光学端口 230 的相对的两侧上。LED 240 中的一个或二者可以发出具有波长范围约 250nm 到 365nm 的光学辐照。然而,根据特定应用,LED 240 的两者可以发出该波长范围之外的光学辐照。根据 LED 的尺寸和功率以及其应用场合,读出器 200 可以包括多于两个

的 LED 240。

[0202] 使用被调节到发出具有波长范围约 250nm 到 365nm 的光学辐照的 LED 240 是有利的,因为相当比例的合适的发光标记物在该波长范围内强烈地吸收频率范围并因此也以它们在这些情况下的最大可能或者几乎最大可能的强度而发光。这样,工作在波长范围约 250nm 到 365nm 的 LED 240 可以被用于激发多种多样的发光标记物。另外,一般而言,使用这样的 LED 240 使得能够比使用其它频率的 LED 240 的情况使用更少量的发光标记物。

[0203] 如图 5A 中所示,LED 240 被放置于凹入部分 220 中的分光计 210 的输入光学端口 230 的两侧上,以照亮与输入光学端口 230 直接相邻的及其以外的区域。当该区域被照亮时,由该区域中任何发光标记物所发出的光学辐照将被部分地导向分光计 210 的输入光学端口 230 并被其捕获。如果需要,光纤“短插芯(stub)”或者小透镜(未显示)可被安装到输入光学端口 230 中以辅助或增强这种光捕获(light capture)。外壳(housing)的凹入部分 220 被柔性不透明罩(flexible opaque shroud)250,例如橡胶罩所包围,所述柔性不透明罩 250 防止当读出器 200 被放置于目标工业过程材料上或者附近时环境光进入分光计 210 的输入光学端口 230。然而在特定应用中,可以使用其它类型的有效防止环境光进入的装置。例如,可以使用为所关注的材料量身定制的安装了弹簧承载护罩(spring-loaded cover)的狭槽(slot)。

[0204] 分光计 210 和 LED 240,连同向读出器 200 的组件供电的合适的小型电池 270 一起,被操作地(operatively)连接到安放于分光计 210 表面上的定制的电路板 260 并被该电路板 260 所控制。电路板 260 包括 LED 驱动电路,其使得 LED 240 可以由电路板 260 上所包括的微处理器 280 来开启和关闭。电路板 260 还包括显示器 290 和开关 300 以启动/停止读出器 200 并执行其它功能。可以用数据例如检测算法,通过所附的数据端口,对微处理器 280 进行编程。读出器 200 所采用的检测算法被下载到微处理器 280 上,然后在被激活时控制读出器 200 的动作。读出器 200 被装入包括读出器 200 的最外面的、可见部位的定制的外壳 310 中。该外壳 310 用审美上可接受的封装方式包围显示器 290、橡胶制隔光罩 250、以及开关 300。这样构造的读出器 200 是小型而且完全便携的,大小约为大的便携式计算器一样。它用途极其广泛,能够运用多种运行动作(operating action)和检测算法检测多种多样的发光标记物。读出器 200 可以被操作地连接到无线和/或有线网络以与远程计算机,例如中央服务器,进行无线和/或有线的数据通信。

[0205] 本发明将在下列实例中进行描述。但这些实例在任何意义上都不是为了限制本发明。

[0206] 实例

[0207] 在以下实例 1 到 3 中,发光标记物 1 为芘,其吸收波长 337nm 的光(这些例子的 F1),并且发出区别性的波长 367nm(这些例子的 f11)。发光标记物 2 为 Ag 激活硫化锌,其吸收波长 337nm(F1)的光,并区别性地发出 451nm(这些例子的 f12)的光。发光标记物 3 为 Mn 激活二氟化镁,其在用 337nm(这些例子的 F1)的光辐照时,区别性地发出 658nm(这些例子的 f13)的光。发光标记物 4 为葱,其吸收 337nm 的光并区别性地发出 425nm(这些例子的 f14)的光。

[0208] 实例 1:混凝土和水泥产品的质量和物流控制

[0209] 发光标记物 1(15 克)被溶解于包含 1500 克聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的

二氯甲溶液中。用商用喷雾干燥器对该溶液进行喷雾干燥,得到用微细聚合物小珠封装的含量比为 1% wt/wt 的发光标记物 1。痕量的发光标记物 1(150 克 PMMA 聚合物中 1.5 克)被悬浮于 2 升水中并添加到搅拌机汽车 13 内的单批次的混凝土(7 立方米)中。然后,与预拌混凝土工业中的标准做法一样,搅拌机以最大转数(maximum revolution)运行 4 分钟。然后,搅拌机被设定为低转数,并且汽车进入浇铸地点,在那里这批混凝土被再次以最大转数搅拌 2 分钟。在浇铸和硬化之后,这批水泥的精确位置及其在其它批次的浇铸水泥内的边界可以通过用读出器检查混凝土结构的表面来测定。读出器为图 1 中所示,并被调节为产生波长 F1 和检测波长 f11。读出器包括笔记本电脑、由 Ocean Optics 提供的 USB2000 小型分光计 9、以及由 Laser Science Inc. 提供的 VSL-337 小型紫外线激光器 4,其上装备有光纤连接器 5、由 Systron-Donner Corp. 提供的 Datapulse 100A 脉冲发生器、作为由 Ocean Optics 提供的 QBIF400-UV-VIS 而实现的 400 微米厚分叉光缆(以传送激发和发射的光)的光缆。光缆包含两层光纤,内层光纤束外包裹着外层光纤束。外层光纤束的末端被插入到激光器上装备的光纤中。内层光纤束的末端被插入到分光计上装备的光纤中。探头头部装备有由圆锥形橡胶套组成的隔光罩。在隔光罩的圆锥状橡胶套底部附近,附着了第二个更宽的橡胶锥形物。该锥形物包含一系列同心的、环形橡胶唇缘,其每一个都可以在读出器头部被按压到样品表面时阻隔环境光。读出器 3 的操作可以使用由 Ocean Optics 公司提供的 00IBase37(商标名)操作软件来控制。检测通过将读出器的头部在混凝土表面上方滑过来完成。当用 F1 辐照时混凝土的发射光谱中存在 f11 就表明了这批混凝土的物理位置。其它不含发光材料 1 的批次在用 F1 辐照时不产生清晰的信号 f11。

[0210] 未封装的发光材料 2 和 3 可以被用于类似地标记混凝土,在用 F1 辐照时分别检测 f12 和 f13。

[0211] 实例 2:木材及木材产品的过程、质量和物流控制

[0212] 木材产品用发光标记物 4 进行标记。发光标记物 4,以 0.003% wt/wt 的比例溶解于包括石油溶剂油和强力可溶杀虫剂的商用木料防腐剂溶液中。所得混合物包含防腐剂和痕量的发光标记物 4。

[0213] 用于使用防腐剂处理木材的高压缸体(high-pressure cylinder)被装填了木片(1m×7cm×7cm)。缸体为仅用于测试目的的非商用试验性装置(pilot plant)。缸体被密封和放置在部分真空(85Kpa)下 15 分钟。然后,通过入口阀门用包含发光标记物的木料防腐剂溶液回填缸体。防腐剂携带着发光标记物一起渗入木材。接着,对缸体施加 5 分钟的正压力(700Kpa),以将尽可能多的防腐剂溶液压入木材中。在释放了该压力之后,缸体被开启并且木材被取出。

[0214] 使用读出器对木材表面的检验,如实例 1 中所述,显示在用波长 F1 的光辐照时其均匀地发出波长 f14 的光。这样,木材的外部就用防腐剂溶液均匀地处理了。当木片被锯成两片时,用读出器检验新切割的表面,显示内侧表面在用波长 F1 的光辐照时也均匀地发出波长 f14 的光。因此,该分析表明,木材的内外部分都被用发光标记物 4 均匀地标记了。

[0215] 实例 3:用于资产管理的喷涂

[0216] 气雾剂与推进剂(propellant)、光亮且风干的漆或瓷釉、以及占重量 0.5%的(即,每 100 克中含有 0.5 克)发光标记物 1 或 4 被填入。用于封装气雾剂的机器是专有的(proprietary)ColorPak 300g 罐装气雾涂料(aerosol paint)装填系统,包括气动气雾

剂装填机、以及专有的溶剂与推进剂的预充填混合物。用气雾剂喷涂资产，并让漆 / 涂料干燥。波长 f11 和 f14 的鉴定通过使读出器（其发射波长 F1，如实例 1 中所述）在资产表面运动来检测。

[0217] 在本说明书及其后所附权利要求中，除非上下文要求，否则词语“包含”以及变形诸如“包括”和“其包含”要被理解为意味着包括所陈述的完整物或步骤或完整物的组，但不排除任何其它的完整物或步骤或完整物的组。

[0218] 本说明书对任何现有公示（或由其派生的信息）或者任何已知事物的引用，不是，也不应被认为是对这样一种情况的确认或者承认或者任何形式的建议，即该现有公示（或由其派生的信息）或者已知事物构成了本说明书企图涉及领域内的公共知识的一部分。

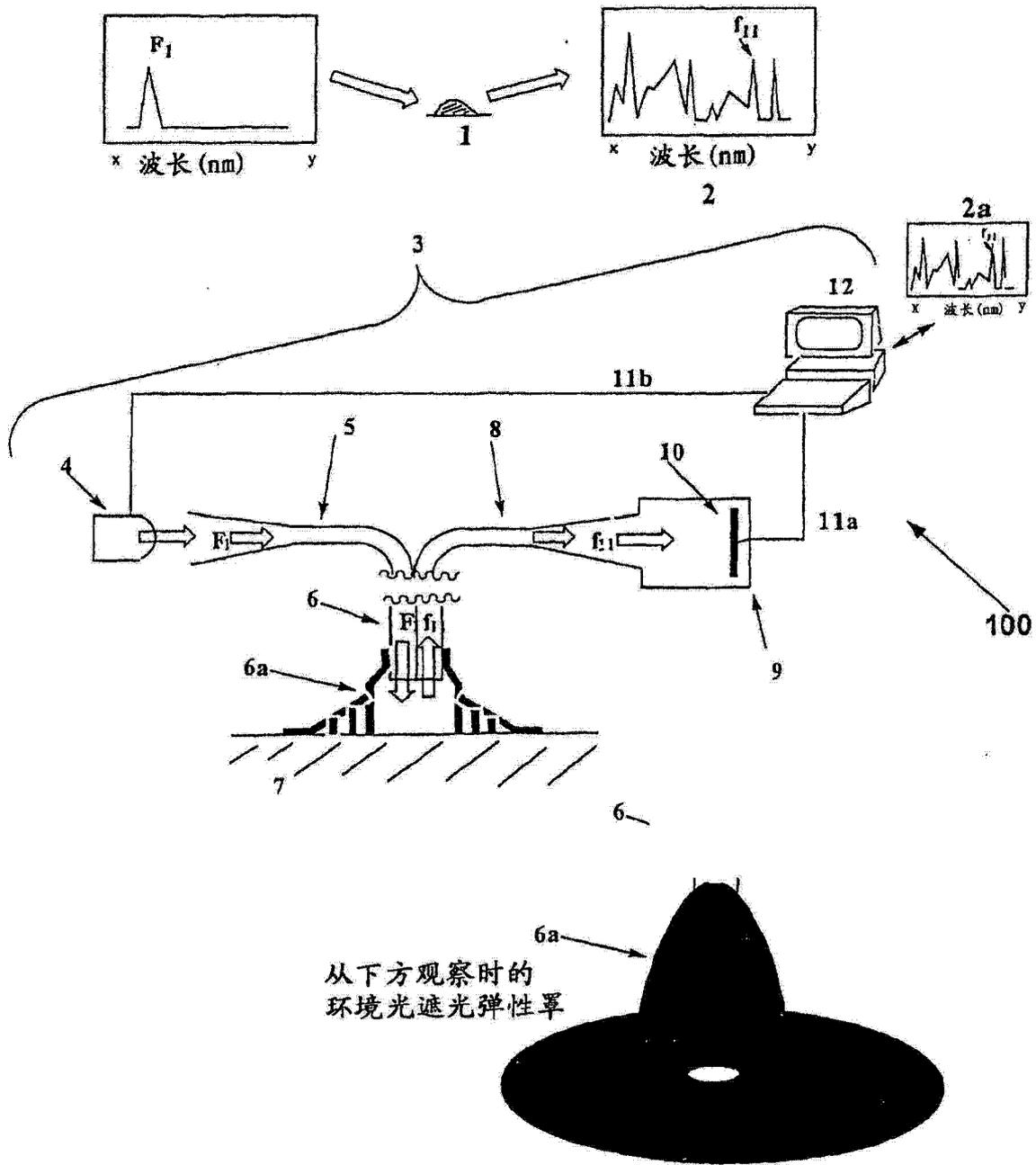


图 1

当用波长F1-F5的光辐照时，发光材料
1-13的明显的且区别性的发光
波长f_{mn} (纳米)

发光材料	F1	F2	F3	F4	F5
1	370 (f11)	-	-	-	-
2	420 (f12)	-	-	-	-
3	490 (f13)	-	-	-	-
4	550 (f14)	-	-	-	-
5	-	400 (f25)	-	470 (f45)	-
6	-	530 (f26)	-	-	-
7	-	672 (f27)	-	-	-
8	-	-	590 (f38)	-	-
9	-	-	635 (f39)	-	-
10	-	-	650 (f310)	-	790 (f510)
11	-	-	-	690 (f411)	-
12	-	-	-	720 (f412)	-
13	-	-	-	-	650 (f513)

图 2

描述13种不同发光材料的排列的
二进制码

发光材料的存在	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1-13全部存在	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
只缺2号	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
只缺3号	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
只缺4号	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1
·													
·													
·													
除1和12外都不存在	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
除1和13外都不存在	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
除1外都不存在	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

图 3

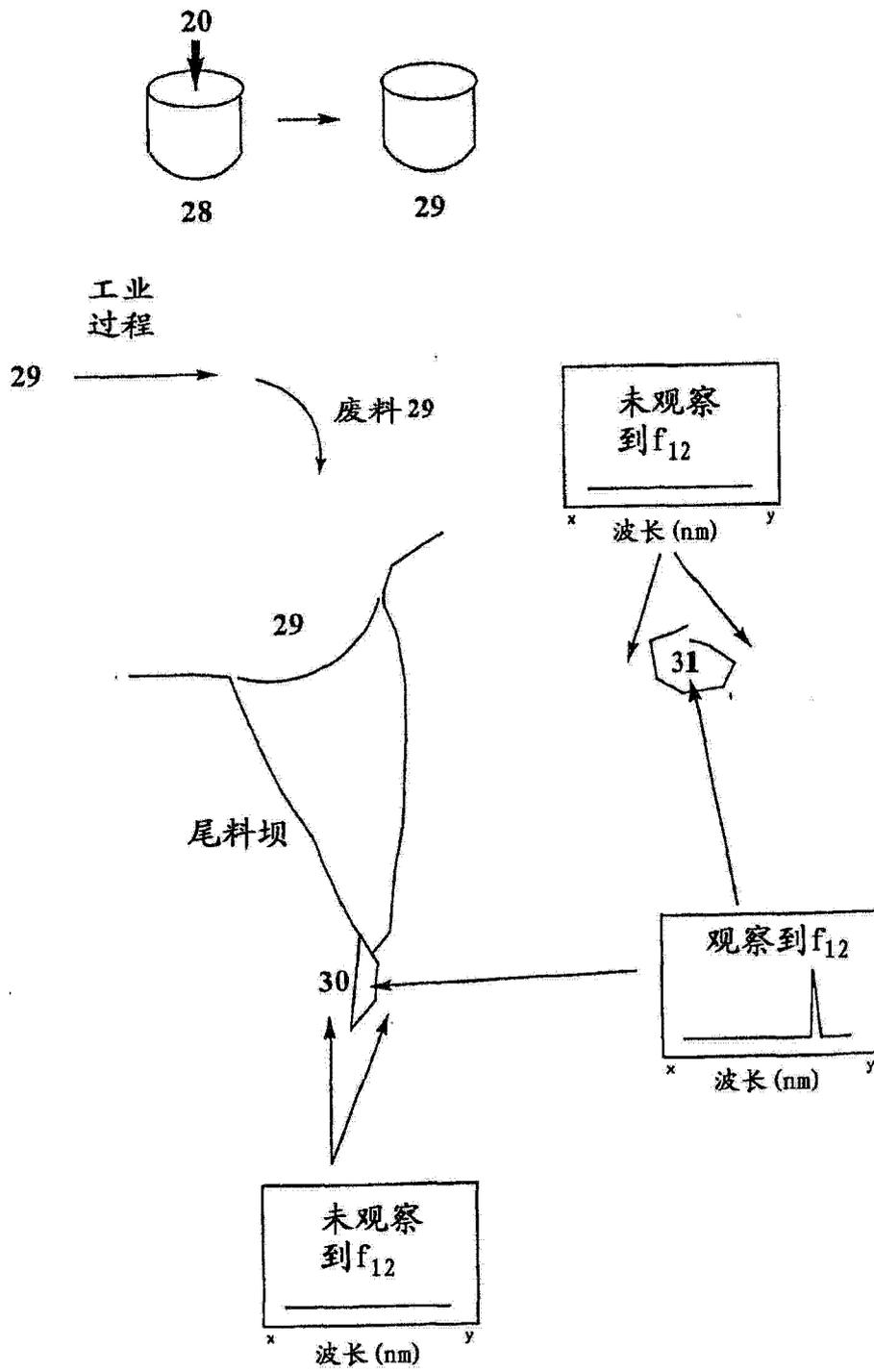


图 4

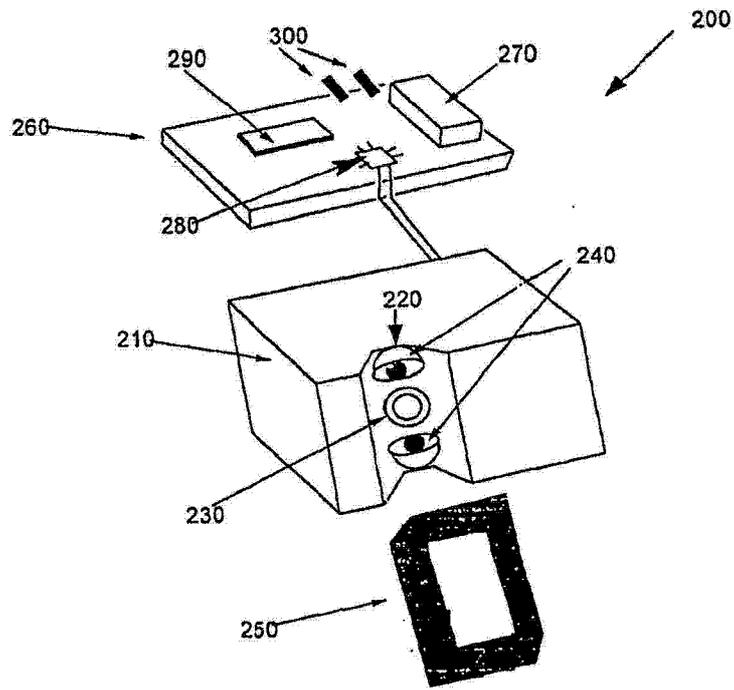


图 5A

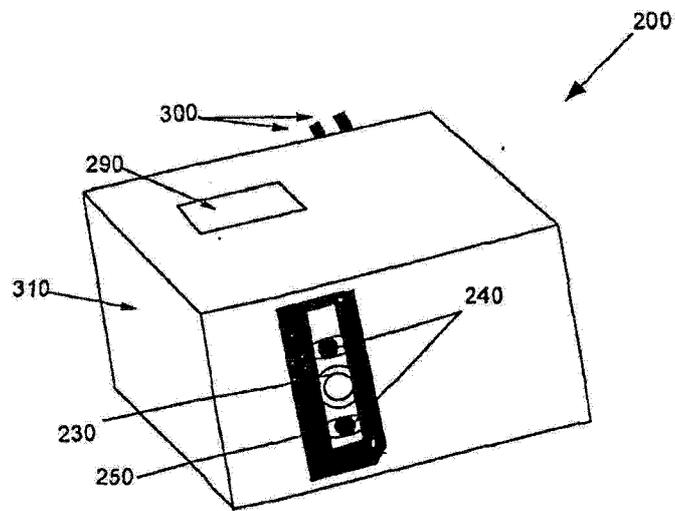


图 5B