



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103154707 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 12

(21) 申请号 201180046540. 8

代理人 顾红霞 段斌

(22) 申请日 2011. 08. 31

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/388, 662 2010. 10. 01 US

G01N 21/25 (2006. 01)

G01N 21/29 (2006. 01)

B01D 53/02 (2006. 01)

B01D 53/14 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 03. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/049824 2011. 08. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02012/044429 EN 2012. 04. 05

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 尼尔·A·拉科

斯特凡·H·格里斯卡

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

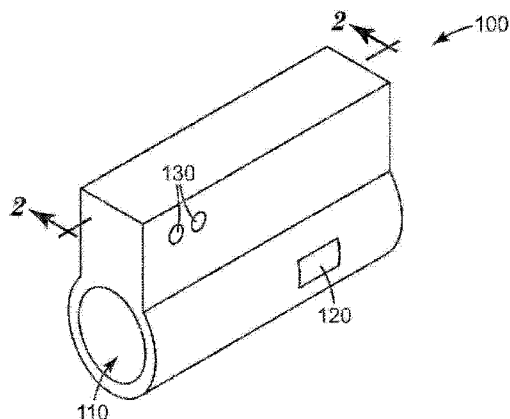
权利要求书2页 说明书13页 附图4页

(54) 发明名称

用于指示使用寿命终点的便携式监测器

(57) 摘要

本发明提供用于监测滤筒的使用寿命终点的装置,所述装置包括需用物质、位于所述需用物质内部或附近的具有检测点的感测元件、用于所述感测元件的读出器、和流体递送装置。使所述感测元件的检测点与滤筒的所述使用寿命相关联。这种相关性是通过使所述监测装置的停留时间与滤筒的停留时间相关联来实现的。通过控制所述流体递送装置的流体递送参数来使所述监测装置的停留时间与所述滤筒的停留时间相关联。所述流体递送参数包括所述流速、所述需用物质质量、所述接收器横截面积、所述接收器体积、所述接收器长度、和所述监测装置的需用物质填充密度。



1. 一种装置,包括:
需用物质;
位于所述需用物质内部或附近的具有检测点的感测元件;
用于所述感测元件的读出器;和
流体递送装置,所述流体递送装置具有流体递送参数,其中使所述流体递送参数和所述感测元件的检测点与滤筒的使用寿命相关联。
2. 根据权利要求1所述的装置,其中所述需用物质包括吸附剂材料。
3. 根据权利要求1所述的装置,其中所述需用物质包括活性炭、处理过的活性炭、氧化铝、硅胶、霍加拉特、分子筛、金属-有机框架、或它们的组合。
4. 根据权利要求1所述的装置,其中所述检测点为所述感测元件的响应,所述响应包括光学变化。
5. 根据权利要求4所述的装置,其中所述光学变化包括颜色变化。
6. 根据权利要求1所述的装置,其中用于所述感测元件的所述读出器包括人眼或光学检测器。
7. 根据权利要求1所述的装置,其中所述需用物质为分层膜。
8. 根据权利要求1所述的装置,还包括接收器,其中所述接收器包含至少所述需用物质。
9. 根据权利要求8所述的装置,其中所述接收器包含所述需用物质和至少一个感测元件。
10. 根据权利要求8所述的装置,其中所述接收器包括管、滤筒、或盘。
11. 根据权利要求1所述的装置,还包括附加感测元件。
12. 根据权利要求1所述的装置,还包括壳体以至少包封所述需用物质、所述感测元件、用于所述感测元件的所述读出器、和所述流体递送装置。
13. 根据权利要求1所述的装置,其中所述流体递送装置包括泵或鼓风机。
14. 根据权利要求13所述的装置,其中所述流体递送装置包括手动泵。
15. 根据权利要求13所述的装置,其中所述流体递送装置包括静态流动或脉冲流动泵。
16. 根据权利要求8所述的装置,其中所述监测装置具有停留时间,并且通过使所述监测装置的停留时间与滤筒的停留时间相关联来使所述感测元件的检测点与所述滤筒的使用寿命相关联。
17. 根据权利要求16所述的装置,其中通过控制所述流体递送装置的流体递送参数来使所述监测装置的停留时间与所述滤筒的停留时间相关联,其中所述流体递送参数包括所述流速、所述需用物质质量、所述接收器横截面积、所述接收器体积、所述接收器长度、和所述监测装置的需用物质填充密度。
18. 根据权利要求17所述的装置,其中用于所述监测装置和所述滤筒的所述需用物质和所述需用物质填充密度为相同的。
19. 根据权利要求18所述的装置,其中所述感测元件的检测点与滤筒的所述使用寿命的相关性由下述公式来进行描述:

$$t_{SL} = t_b (W_{\text{滤筒}} Q_{\text{装置}} / W_{\text{装置}} Q_{\text{滤筒}})$$

其中

t_{SL} 为所述滤筒的使用寿命；

t_b 为所述感测元件的检测点；

$W_{\text{滤筒}}$ 为所述滤筒中的需用物质的重量；

$Q_{\text{装置}}$ 为所述装置中的流速；

$W_{\text{装置}}$ 为所述装置中的需用物质的重量；

$Q_{\text{滤筒}}$ 为所述滤筒中的流速。

20. 根据权利要求 19 所述的装置, 其中 $W_{\text{滤筒}} Q_{\text{装置}} = W_{\text{装置}} Q_{\text{滤筒}}$ 。

用于指示使用寿命终点的便携式监测器

技术领域

[0001] 本发明涉及用于指示空气净化系统的有效使用寿命的终点的监测器。

背景技术

[0002] 已经开发出多种空气净化系统来保护人免受危害性空气污染物。这些空气净化系统包括多种空气净化呼吸器,所述空气净化呼吸器被设计为滤除或吸着存在于空气中的污染物。通常,这些空气净化呼吸器包含过滤介质、过滤主体、或者过滤介质和过滤主体的某种组合。在使用呼吸器时,污染物被过滤介质吸附或者被过滤主体粘附或捕集。最后,过滤介质或过滤主体变得饱和并且呼吸器移除危害性空气污染物的能力开始减弱。

[0003] 在长期暴露于包含危害性空气污染物环境期间,例如对于暴露于这种环境的连续性或重复性工作,确定呼吸器的有效使用寿命的技术为必需的。已经开发出一种技术依据呼吸器的使用时间来确定。在这种技术中,在特定使用时间间期之后就更换呼吸器或空气净化过滤器。然而,此技术未考虑通过呼吸器的污染物含量或流速的变化,因此可导致呼吸器或过滤器元件被过早地(这为浪费的)或过晚地(这会给使用者造成危险)更换。

发明内容

[0004] 本文公开了能够监测滤筒的使用寿命的多种装置。这些装置包括需用物质(demand substance)、位于需用物质内部或附近且具有检测点的感测元件、用于感测元件的读出器、以及流体递送装置。流体递送装置具有流体递送参数。使流体递送参数和感测元件的检测点与滤筒的使用寿命相关联。

[0005] 监测装置具有停留时间,并且通过使监测装置的停留时间与滤筒的停留时间相关联来使感测元件的检测点与滤筒的使用寿命相关联。通过控制流体递送装置的流体递送参数来使监测装置的停留时间与滤筒的停留时间相关联。流体递送参数在最低程度上包括流速、需用物质质量、接收器横截面积、接收器体积、接收器长度、和监测装置的需用物质填充密度。

附图说明

[0006] 结合附图来考虑本公开以下各个实施例的详细描述可以更完全地理解本公开。

[0007] 图 1 示出了本发明的便携式监测器的透视图。

[0008] 图 2 示出了图 1 的便携式监测器的实施例的剖视图。

[0009] 图 3 示出了图 1 的便携式监测器的替代实施例的剖视图。

[0010] 图 4 示出了本发明的替代性便携式监测器的透视图。

[0011] 图 5 示出了图 4 的便携式监测器的实施例的剖视图。

[0012] 图 6 示出了图 4 的便携式监测器的替代实施例的剖视图。

[0013] 图 7 示出了根据本发明的示例性光学读出器。

[0014] 在以下对图示实施例的描述中,参照了附图,并通过举例说明的方式在这些附图

中示出在其中可以实施本发明的多种实施例。应当理解,在不脱离本发明的范围的情况下,可以利用实施例并且可以进行结构上的改变。附图未必按比例绘制。附图中所使用的类似标号是指类似部件。然而,应当理解,使用标号来指代给定附图中的部件并非意图限制另一附图中使用相同标号标记的部件。

具体实施方式

[0015] 需要用于监测和检测诸如空气净化呼吸器之类的空气净化系统的有效使用寿命的终点的方法和装置。这种装置(有时称为使用寿命终点指示器或 ESLI)应为足够稳固的以便用于多种环境中并且应为足够便携的以便能够跟随装置的使用者在不同位置间移动。

[0016] 本发明公开了用于监测和检测空气净化系统的有效使用寿命的终点的便携式装置。这些便携式装置尤其适用于监测和检测下述呼吸器的有效使用寿命的终点,所述呼吸器被设计为提供保护以防暴露于有机蒸气。如本文所用,术语“有机蒸气”是指多种空中的挥发性有机化合物,其若存在于空气中可危害呼吸的人。有机蒸气的例子包括(但不限于):醇,例如异丙醇和丁醇;烷烃,如己烷和辛烷;芳族化合物,如苯、甲苯、二甲苯、和苯乙烯;卤代烃,如氯仿和二氯甲烷;酮,如丙酮和甲基乙基酮;醚,如四氢呋喃;酯,如乙酸乙酯和乙酸乙氧基乙酯;丙烯酸酯,如甲基丙烯酸酯;腈,如乙腈;异氰酸酯,如甲苯-2,4-二异氰酸酯;等等。通常,有机蒸气呼吸器包括捕集和保持有机蒸气的吸收介质。

[0017] 本发明的便携式装置包括需用物质、具有检测点的感测元件、用于感测元件的读出器、和流体递送装置。感测元件位于需用物质内部或附近。便携式装置的关联性使得感测元件的检测点对应于滤筒的使用寿命。在一些实施例中,检测点包括光学变化,例如颜色变化。在一些实施例中,便携式装置包括接收器,所述接收器容纳至少需用物质并且还可容纳感测元件。

[0018] 多种材料可适于用作需用物质。如本文所用,术语“需用物质”是指能够吸收有机蒸气的物质。在一些实施例中,需用物质包括吸附剂材料。在其他实施例中,需用物质包括分层膜。在其他实施例中,需用物质可为颗粒状的或一体化的。

[0019] 在其中需用物质包括吸附剂材料的实施例中,吸附剂材料通常能够吸收或吸附有机蒸气。所述吸附剂材料可与用于有机蒸气呼吸器的滤筒中的吸附剂材料相同或相似。合适的吸附剂材料的例子包括(例如)活性炭、处理过的活性炭、氧化铝、硅胶、霍加拉特、分子筛、金属-有机框架、或它们的组合。

[0020] 本发明所公开的装置可采用多种吸附剂介质。吸附剂介质将能够吸附预期存在于拟定使用条件下的所关注的蒸气。吸附剂介质有利地为充分多孔的,以使空气易于流过或其他气体经由该孔通过,并且其形式可以为细碎的固体(如粉末、微珠、薄片、颗粒或附聚物)或者多孔固体(如开孔泡沫或多孔一体化材料)。尤其有利的吸附剂介质材料包括活性炭;氧化铝和能通过吸附作用移除关注的蒸气的其他金属氧化物;由酸性溶液(例如乙酸)或碱性溶液(例如氢氧化钠水溶液)处理过的粘土和其他矿物;分子筛和其他沸石;其他无机吸附剂(例如二氧化硅);以及包括超高交联体系的有机吸附剂(例如称为“Styrosorbs”的高度交联的苯乙烯聚合物)(如 V. A. Davankov 和 P. Tsyurupa 在 Pure and Appl. Chem., vol. 61, pp. 1881-89 (1989) (《纯粹与应用化学》,第 61 卷,第 1881-89 页,1989 年)以及 L. D. Belyakova、T. I. Schevchenko、V. A. Davankov 和 M. P. Tsyurupa 在 Adv. in Colloid

and Interface Sci. vol. 25, pp. 249-66, (1986) (《胶体与界面科学进展》第 25 卷, 第 249-66 页, 1986 年) 中所述)。活性炭和氧化铝是尤其有利的吸附剂介质。吸附剂介质的混合物可用于(例如)吸收关注的蒸气的混合物。如果采用细碎的形式, 则吸附剂粒子大小可以发生很大变化, 并且通常将部分根据拟定使用条件进行选择。作为一般性指导原则, 细碎的吸附剂介质粒子的粒度可在约 4 至约 5000 微米的平均粒径范围内变动, 例如, 在约 30 至约 1500 微米的平均粒径范围内变动。也可采用具有不同粒度范围的吸附剂介质的混合物(例如, 吸附剂介质的双峰混合物形式, 或上游层采用较大的吸附剂粒子而下游层采用较小的吸附剂粒子的多层布置)。还可采用混合有合适粘结剂(如粘合碳)的吸附剂介质, 或捕集到合适的载体上(或其中)的吸附剂介质, 例如在美国专利 No. 3, 971, 373 (Braun 等人)、美国专利 No. 4, 208, 194 (Nelson) 和美国专利 No. 4, 948, 639 (Brooker 等人) 中以及在美国专利申请公开 No. US2006/0096911A1 (Brey 等人) 中有所描述的吸附剂介质。

[0021] 多种感测元件适用于本发明的装置中。在一些实施例中, 感测元件与需用物质位于同一接收器内。在其他实施例中, 感测元件并不位于接收器内, 但离开需用物质的气流入射到感测元件上。

[0022] 感测元件以光学方式响应被分析物, 例如, 具体方式为在暴露条件下当需用物质与被分析物达到平衡时感测元件改变自己的至少一种光学性质(例如, 可表现为色度改变, 反射光的亮度、强度改变等)。

[0023] 感测元件的选择将取决于多个标准, 所述标准包括用于所使用感测元件的读出器的特性。如果读出器为人的肉眼, 则感测元件应显示易于辨别的光学变化。然而, 如果使用电子读出器, 则较复杂或细微的光学变化为适用的。

[0024] 在一些实施例中, 感测元件为膜。膜可具有多个层和并且可为色度膜(即, 膜在暴露于有机被分析物时改变颜色), 或者可在暴露于有机被分析物时发生一些其他的可检测的光学变化。合适的传感器膜的例子在美国专利 No. 7, 449, 146 (Rakow 等人) 和美国专利公布 No. 2008/0063575 和 No. 2008/0063874 (Rakow 等人) 中有所描述。

[0025] 当感测元件为多层膜构造时, 其通常包含多孔检测层、半反射层、和反射层。多孔检测层具有在存在特定化学被分析物的情况下将改变的光学厚度。半反射层可从外面观察到并且通常不渗透被分析物蒸气。反射层通常能渗透被分析物蒸气, 使得化学被分析物可穿过反射层进入检测层并且充分地改变检测层光学厚度, 从而在通过半反射层观察时, 导致感测元件外观中出现视觉上可辨别的变化。

[0026] 反射层可(例如)具有约 1 至约 500nm 的物理厚度、在 500nm 的情况下约 0% 至约 80% 的透光率, 以及在 500nm 的情况下约 100% 至约 20% 的反射率。反射层通常为多孔的、图案化的、不连续的、半连续的或者可充分渗透的, 使得蒸气可从吸附剂介质穿过反射层而进入检测层。

[0027] 检测层混合物可以为均匀的或不均匀的, 并且其可以例如由无机组分的混合物、有机组分的混合物或无机和有机组分的混合物制成。由组分混合物制成的检测层可以提供改善的被分析物群组的检测。检测层有利地具有一系列的孔尺寸或表面积, 其被选择为提供与所述吸附剂介质的蒸气吸附特性类似的蒸气吸附特性。可以通过使用多孔材料(例如, 由高内相乳液制成的泡沫)获得适合的孔隙率, 例如在美国专利 No. 6, 573, 305B1 (Thunhorst 等人) 中所述的那些。还可以通过二氧化碳发泡来产生微孔材料以获得

孔隙率(参见“Macromolecules”, 2001, vol. 34, pp. 8792-8801 (《大分子》, 2001年, 第34卷, 第8792-8801页)), 或者可以通过共混聚合物的纳米相分离以获得孔隙率(参见“Science”, 1999, vol. 283, p. 520 (《科学》, 1999年, 第283卷, 第520页))。一般来讲, 孔直径优选地为小于所需指示器着色的峰值波长。优选(例如)平均孔大小为约0.5至约20nm、0.5至约10nm或0.5至约5nm的纳米尺寸的孔。

[0028] 代表性的无机检测层材料包括多孔硅、金属氧化物、金属氮化物、金属氧氮化物、以及其他能够形成为具有适当厚度的透明且多孔的层以通过光学干涉作用来产生颜色或色度的变化的无机材料。例如, 无机检测层材料可以为氧化硅类、氮化硅类、氮氧化硅类、氧化铝类、氧化钛类、氮化钛、氮氧化钛、氧化锡类、氧化锆类、沸石类或它们的组合。由于多孔硅的稳健性和与湿蚀刻处理的相容性, 因此它是尤为理想的无机检测层材料。

[0029] 多孔二氧化硅可(例如)使用溶胶-凝胶处理途径制备, 并且可以使用或不使用有机模板制成。示例性的有机模板包括表面活性剂, 例如, 阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂, 例如烷基三甲基铵盐、聚(环氧乙烷-共-环氧丙烷)嵌段共聚物以及本领域的普通技术人员熟知的其他表面活性剂或聚合物。溶胶-凝胶混合物可转化成硅酸盐, 有机模板可被移除以在二氧化硅中留下微孔网。代表性的多孔硅材料如 Ogawa 等人在 Chem. Commun. pp. 1149-1150 (1996) (《化学通讯》, 第1149-1150页, 1996年)中、Kresge 等人在 Nature, Vol. 359, pp. 710-712 (1992) (《自然》, 第359卷, 第710-712页, 1992年)中、Jia 等人在 Chemistry Letters, Vol. 33(2), pp. 202-203 (2004) (《化学快报》, 第33卷第2期, 第202-203页, 2004年)中以及美国专利第5, 858, 457号(Brinker 等人)中所述。也可以采用多种有机分子作为有机模板。例如, 糖类(例如, 葡萄糖和甘露糖)可以用作有机模板以生成多孔硅酸盐, 参见 Wei 等人在 Adv. Mater. 1998, Vol. 10, p. 313 (1998) (《先进材料》, 1998年, 第10卷, 第313页(1998年))中所述。溶胶-凝胶组合中可包含有机取代的硅氧烷或有机双硅氧烷, 以使微孔更具疏水性并限制水蒸气的吸附。也可以采用等离子化学气相沉积法生成多孔无机检测材料。此方法通常涉及通过以下步骤形成被分析物检测层: 从气态前体形成等离子体, 将等离子体沉积在基底上以形成非晶态无规共价网层, 然后加热此非晶态共价网层以形成微孔非晶态无规共价网层。此类材料的实例在美国专利第6, 312, 793号(Grill 等人)和美国专利公开案第2007/0141580A1号(Moses 等人)中进行了描述。

[0030] 代表性有机检测层材料包括聚合物、共聚物(包括嵌段共聚物)和它们的混合物, 其由(或可由)多种类别的单体制备, 这些单体包括疏水性丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类、双官能单体、乙烯基单体、烃单体(烯烃类)、硅烷单体、氟化单体、羟基化单体、丙烯酰胺类、酸酐类、醛官能化单体、胺或胺盐官能化单体、酸官能化单体、环氧化物官能化单体及其混合物或组合。美国专利申请公布 No. US2004/0184948 包含此类单体的详尽列表, 并以此作为参考以获得更详细的描述。上文提及的具有固有微孔性的聚合物(PIM)可形成尤为理想的检测介质。PIM通常是形成微孔固体的非网状聚合物。由于其典型的高度刚性和扭曲的分子结构, 使得PIM无法有效地填充空间, 从而形成本发明所公开的微孔结构。适合的PIM包括(但不限于)在“Polymers of intrinsic microporosity(PIMs): robust, solution-processable, organic microporous materials,” (Budd 等人的 Chem. Commun., 2004, pp. 230-231 (具有固有微孔性的聚合物(PIM): 稳固、可溶液处理的有机微孔材料, 《化学通讯》, 2004年, 第230-231页)中公开的聚合物。另外的PIM在 Budd 等人的

J. Mater. Chem., 2005, 15, pp. 1977-1986 (《材料化学期刊》, 2005 年, 15, 第 1977-1986 页)、McKeown 等人的 Chem. Eur. J. (《欧洲化学》, 2005 年, 11, 第 9 期, 第 2610-2620 页) 以及已公布的 PCT 专利申请 No. WO2005/012397A2 (McKeown 等人) 中。

[0031] 有机检测层中的一种或多种聚合物可以至少部分地交联。在一些实施例中交联可能是所需的, 因为其可以增加机械稳定性以及对某些被分析物的敏感度。可通过以下方法实现交联: 在检测层中包含一种或多种多官能单体, 对检测层进行(如)电子束或伽马射线处理, 在检测层中添加或形成配位化合物或离子化合物, 或在检测层中形成氢键。在一个示例性实施例中, 交联是在存在致孔剂的情况下进行的, 随后可将该致孔剂从交联体系中提取出来, 以产生多孔检测层。合适的致孔剂包括(但不限于)惰性有机分子, 例如正构烷烃类(例如, 癸烷)或芳烃类(例如, 苯或甲苯)。其他交联聚合物包括上面提及的高度交联的苯乙烯聚合物。

[0032] 如果需要, 可对检测层材料进行处理, 以改变其表面特性或吸附特性。可采用多种这样的处理方法, 例如, 使无机检测层的微孔暴露到适合的有机硅烷化合物。除此之外或取而代之, 可以通过合适的粘附力促进材料(例如, 由钛或另一种合适的金属制成的粘结层)对检测介质进行处理, 以提高局部反射层或反射层与检测层之间的粘附力。此类处理也可以应用于局部反射层或反射层, 以增大对检测介质的粘附力。

[0033] 对于多种应用而言, 检测层材料有利地为疏水性的。这将降低水蒸气(或液态水)引起检测层光学厚度变化和干扰被分析物的检测(例如, 有机溶剂蒸气的检测)的可能性。检测层可由单层或由两个或更多个次层制成。

[0034] 感测元件还可为图案化的化学传感器, 例如描述于 2009 年 10 月 23 日提交的、名称为“Patterned Chemical Sensor Having Inert Occluding Layer”(具有惰性封闭层的图案化的化学传感器)的代理人档案号 65867US002 中的那些。这些图案化的传感器包括膜, 所述膜包括膜主体和封闭层, 所述膜主体包括检测层, 所述封闭层粘合至膜主体并且封闭检测层的一部分。检测层响应有机化学物, 即, 检测层在暴露于有机化学物时改变颜色。封闭层阻止将被检测的化学物进入封闭区域并且导致颜色变化。这种布置方式的净效应为在单个膜主体中, 在暴露于有机化学物时, “老”颜色(即初始颜色状态)和“新”颜色(即, 检测层的改变的颜色状态)并排地存在, 由此允许用户容易地确定是否已发生变化。

[0035] 多种装置可用作读出器以观察感测元件的变化。读出装置的选择可取决于多种因素, 例如, 监测器使用的便捷性、监测器的花费、监测器的便携性、监测器的稳健性、监测器提供多个信号(例如视觉和听觉信号)的需要等等。

[0036] 在一些实施例中, 用于感测元件的读出器为人眼, 并且感测元件的监测是通过视觉观察(用以观察感测元件中的可见变化, 例如颜色变化)来完成的。这样, 用户或用户群可易于监测在其呼吸器面罩或者其呼吸器面罩内的滤筒中剩余的使用寿命。视觉监测为极其简单和低成本的方法, 其不需要额外的设备、电源、或精密部件。

[0037] 在其他实施例中, 可使用电子光学读出器来监测感测元件以检测变化。使用电子系统的优点包括读出感测元件的较高精确性, 并且监测器可提供多个信号。例如, 当电子读出器检测到感测元件中的变化时, 可闪光以警示此环境中的用户, 可产生听觉信号(例如蜂鸣声或电喇叭声), 或者可将电子信号发送到由此环境中的用户携带的电子接收器。

[0038] 合适的电子光学读出器系统的例子在(例如)2010 年 04 月 02 日提交的、名称为

“Filter Systems Including Optical Analyte Sensors And Optical Readers” (包括光学被分析物传感器和光学读出器的过滤器系统) 的代理人档案号 66214US002 中有所描述。示例性的光学读出器示于图 7 中并且在下文中进行描述。通常,合适的光学读出器包括至少一个光源和至少一个检测器。光学读出器可被构造为使得由至少一个光源发射的光的至少一部分从感测元件反射并且被至少一个检测器捕集。

[0039] 一个或多个光源可包括多种光源中的任何一种。例如,可使用发光二极管(LED)。在某些实施例中,一个或多个光源可以包括一个或多个相对宽带的光源(例如,白光源)。在其他实施例中,光源可包括一个或多个窄带光源(例如,LED),所述窄带光源发出处于特定(例如,相对较窄)波长范围内的光,所述光的峰值在该范围内的特定波长处。在各种实施例中,此类窄带光源可通过最多约为 50nm、最多约为 40nm 或最多约 25nm 的半功率带宽来表征。可以使用的示例性 LED 包括可从德克萨斯州卡罗尔顿的欧思公司(Optek, Carrollton, TX) 购得的名称为 OVLBx4C7 的那些 LED,以及表面安装 LED,例如来自欧司朗(Osram)的 LS T676、LA T676、LO T676、LY T676 系列。

[0040] 适用于电子光学读出器中的合适检测器可包括能够测量入射到其上的光量的多种装置中的任何一种,包括(例如)光电检测器,例如光电倍增管、光电池、光电二极管、光电晶体管、电荷耦合装置等等。合适的检测器可用于提供与检测到的光量相关(例如,与从感测元件接收的反射光的强度相关)并且可进行进一步处理的信号(例如,电压、电流等)。在一些实施例中,一个或多个检测器可检测特定(例如,相对较窄)波长范围的光。在其他实施例中,一个或多个检测器可以包括宽带检测器,该宽带检测器可以检测相对较宽波长范围上的光。在各种实施例中,此类宽带检测器能够检测至少约 150nm 宽、250nm 宽或 500nm 宽的波长范围上的光。可以使用的示例性检测器包括可从德国雷根斯堡的欧司朗公司(OSRAM, Regensburg, Germany) 购得的名称为 SFH2430 的光电二极管。

[0041] 可使用多个光源作为光学读出器的一部分。第一光源和第二光源各自可由第一和第二光谱(或波长)范围以及第一和第二峰值波长来表征。第一光谱范围可以不同于第二光谱范围,并且第一和第二光源可发射具有不同峰值波长的光。在这种设计中,可紧邻通用检测器来安装不同的光源。

[0042] 可选择第一和第二光源以使得它们的光谱由不同波长范围 A 和 B 以及不同峰值波长来表征。在此类实施例中,可使用单个(例如,宽带)光电检测器作为检测器。在多个波长范围内监测从光学被分析物传感器反射的光可以提供显著的优点。此类检测的各种细节和原理在(例如)共同拥有的美国临时申请案第 61/164,496 号(Hulteen 等人)中进行了阐述。

[0043] 作为另外一种选择,光学读出器可包括两个光源和两个检测器。这种光学读出器也可被构造为使得由至少一个光源发射的光的至少一部分从感测元件反射并且被检测器捕集。光源可各自发出具有不同峰值波长的不同波长范围内的光(与其他光源发出的光相比)。每个光源可与光电检测器结合使用,所述光电检测器被设计为检测由对应光源发出的特定波长范围内的光。

[0044] 电子光学读出器可包括其他部件。例如,电子光学读出器还可包括电池、提示装置(例如一个或多个光源或者监视屏)、和致动器。用户可触发致动器以引发光学读出器对感测元件的探测。可将光学读出器通过串行接口连接到其他电子装置,例如计算机。因此,光学读出器可将各种信息传送到(例如)显示器。

[0045] 多种装置可用作流体递送装置,前提条件是它们能够牢靠地控制通过监测装置的流速。可用的流体递送装置包括鼓风机和泵。鼓风机或泵通常为电动的,但在一些实施例中,手动装置(例如手动泵)可为合适的。

[0046] 多种合适的鼓风机和泵为市售的。一种合适类型的泵为微隔膜气体取样泵,例如以商品名 NMP05S (具有刷型马达)、NMP09M (具有无铁芯马达)、和 NMP015B (具有无刷 DC 马达)从新泽西州特伦顿 (Trenton, NJ) 的 KNF Neuberger 公司商购获得的那些。其他合适的鼓风机和泵在空气净化领域是已知的。

[0047] 所述装置还可包括接收器。接收器可包含需用物质或者其可包含需用物质和至少一个感测元件。多种接收器为可用的。接收器可为(例如)管、筒、盒、或盘,这取决于所述装置的整体形状和设计。

[0048] 在一些实施例中,接收器为管。管可由玻璃或塑料制成,并且如果感测元件包括在接收器内,则可能理想的是管为透明的。

[0049] 整个监测装置可容纳在壳体内。壳体可容纳包含需用物质的接收器。接收器还可包含至少一个感测元件,或者可存在与壳体内的接收器流体连通的感测元件。壳体还可容纳流体递送装置。如上文所述,流体递送装置可为鼓风机或泵并且可为通过电源(例如电池)电力致动的或者其可为手动的。壳体还可包含用于感测元件的读出器。在一些实施例中,如果通过人眼来读出感测元件,则读出器可为能够监测感测元件的窗口或其他孔口。窗口或其他孔口可为开口并且其可由透明覆盖件覆盖。在其他实施例中,如果感测元件由电子监测,则读出器可与(例如)显示屏或其他电子数据传输装置进行交互。

[0050] 本发明的监测器的若干实施例示于附图中。图 1 示出了本发明的示例性便携式监测器的透视图。在图 1 中,便携式监测器 100 包括流体入口 110、读出器窗口 120、和控制按钮 130。流体入口 110 可为简单的孔口或者其可为具有覆盖件(未示出)的孔口,所述覆盖件为或包括筛网或者多个较小的孔口。覆盖件(如果存在)可为可拆卸的。在这种相对简单的便携式监测器中,将被监测的气体进入流体入口 110,并且用户可通过读出器窗口 120 来观察感测元件,由此来监测感测元件(未示出)。应当注意,读出器窗口 120 的位置和尺寸可在不同的实施例中有所变化以允许容易地观察感测元件。读出器窗口 120 可仅为孔口或者其可具有透明覆盖件(例如玻璃或聚合物材料(例如聚碳酸酯或聚丙烯酸酯))。控制按钮 130 控制便携式监测器内的流体递送装置(未示出)。流体递送装置可为鼓风机或泵,通常其为泵。尽管在图 1 中示出了两个控制按钮,但可提供更少或更多的控制按钮以及控制开关或甚至转盘。在图 1 所示的实施例中,两个控制按钮可打开和关闭流体递送装置和 / 或控制流体穿过便携式监测器的速率。

[0051] 图 2 为图 1 的便携式监测器沿图 1 所示的平面 2 剖切的剖视图。在此实施例中,流入流体入口 110 的气体流到包含需用物质 150 和感测元件 160 的接收器 140 内。通过流体递送装置 170 (其在此实施例中为泵并且由控制按钮 130 控制) 来将气体吸过接收器。

[0052] 图 3 为图 1 的便携式监测器的替代实施例沿图 1 所示的平面 2 剖切的剖视图。在此实施例中,流入流体入口 110 的气体流到流体递送装置 170 内、进入包含需用物质 150 和感测元件 160 的接收器 140。在此实施例中,通过流体递送装置 170 (其在此实施例中为泵并且由控制按钮 130 控制) 来将气体吹过接收器。

[0053] 图 4 示出了本发明的不同示例性便携式监测器的透视图。在图 4 中,便携式监测

器 200 包括流体入口 210、读出器屏幕 220、控制按钮 230、扬声器 290、和灯 295。在此较复杂的便携式监测器中,将被监测的气体进入流体入口 110,并且用户可通过观察读出器屏幕 220(其为可包含多种消息和信息的电子屏幕)来监测感测元件(未示出)。例如,读出器屏幕可传送下述信息,例如:监测器的状态(打开或关闭);其已使用的时间;使用寿命终点之前剩余的时间等等。控制按钮 230 可控制流体递送装置(与在便携式监测器 100 中相同)以及控制读出器屏幕 220 的功能。扬声器 290 和灯 295 为可与便携式监测器结合使用的任选附加警示装置。扬声器可播放听觉信号或信息以向用户提示便携式监测器的状态的变化或者已达到或正接近使用寿命终点。相似地,灯可开启或开始闪烁,以作为附加指示器来提示用户便携式监测器应进行检查。

[0054] 图 5 为图 4 的便携式监测器的一个实施例沿图 4 所示的平面 5 剖切的剖视图。气体通过气体入口 210 进入便携式监测器、进入流体递送装置(泵) 270、并且进入包含需用物质 250 和感测元件 260 的接收器 240。可通过读出器 280 来监测感测元件 260。读出器 280 为电子读出器以检测感测元件 260 中的变化。读出器 280 将输出发送到读出器屏幕(未示出但在图 4 中示为元件 220)。

[0055] 图 6 为图 4 的便携式监测器的替代实施例沿图 4 所示的平面 5 剖切的剖视图。上文列出的元件均存在,另外还提供了附加的感测元件 260b 和附加的读出器 280b。附加的感测元件和读出器可向便携式监测器赋予感测附加的有机蒸气、提供附加的感测输出、或这两者的能力。感测元件 260b 可与感测元件 260 相同、相似、或不同。相似地,根据感测元件 260b 的特性,读出器 280b 可与读出器 280 相同、相似、或不同。

[0056] 图 7 示出了适用于本发明的监测器的示例性光学读出器 300。光学读出器 300 包括至少一个光源(此处为 312 和 314)以及至少一个检测器 320。一个或多个光源(例如,312 和 314)以及一个或多个检测器 320 可安装在同一载体 350 上。光学读出器 300 可被构造为附接到根据本发明的监测器的壳体。感测元件 330 示为盘但可呈任何合适的形状,并且可包括在接收器(未示出)内或者可设置为使得离开接收器的气流入射到感测元件 330 上。至少一个光源 312、314 发出的光 312a、314a 的至少一部分从感测元件 330 反射并且被至少一个检测器 320 捕集。

[0057] 用于使监测装置与滤筒的有效使用寿命相关联的方法包括提供监测装置并且校准监测装置的使用寿命以对应于滤筒的使用寿命。合适的监测装置描述于下文中。监测装置模仿滤筒,但能够进行监测以确定滤筒的有效使用寿命何时已终止。通过监测所述监测装置并且使监测装置的传感器响应与滤筒的使用寿命终点相关联,用户能够确定出滤筒的有效使用寿命。

[0058] 通过将监测装置校准到滤筒的使用寿命终点来确定监测装置与滤筒的使用寿命终点的相关性。这种校准类似于 H. J. Cohen 和合作者在杂志文献 Am. Ind. Assoc. J. ;486-495(1989) 中进行的前期研究中所用的方法,其中使用呼吸器碳管或 RCT 来预测呼吸器滤筒的使用寿命。这些装置需要大设备(例如台式红外光谱仪)来测量存在于 RCT 的输出流中的有机蒸气。尽管 Cohen 和合作者描述的装置并不适用于本手持装置,但校准方法为类似的。

[0059] 通过测定滤筒的停留时间、测定监测装置的停留时间、以及测定滤筒的停留时间与检测装置的停留时间的比率来完成这种校准。如本文所用,术语“停留时间”是指正穿越

过滤介质的空气分子或空气块完全穿越该介质所需的时间。可通过控制多个流体递送参数来控制停留时间。这些流体递送参数中的一些是通过控制包含过滤介质的接收器的尺寸来建立的。这些参数包括接收器的横截面积、接收器体积、和接收器长度。这些流体递送参数中的其他参数是通过选择过滤介质以及将过滤介质设置在接收器中的方法来控制的。这些参数包括过滤介质的质量和过滤介质的填充密度。其他流体参数是由装置的用户控制的，例如流速。呼吸器滤筒内的停留时间在很大程度上取决于用户的呼吸速率。

[0060] 通常，过滤介质包括需用物质。如本文所用，术语“需用物质”是指能够吸收有机蒸气的物质。在一些实施例中，有利的是，监测装置的需用物质应与滤筒的需用物质相同。在其他实施例中，监测装置的需用物质不同于滤筒的需用物质。合适的需用物质描述于下文中。

[0061] 监测装置还包括具有检测点的感测元件、用于感测元件的读出器、和流体递送装置，其中流体递送装置具有上文所述的流体递送参数。监测装置的这些元件中的每一个详细地描述于下文中。监测装置可被构造为使得监测装置的接收器为有意模仿的滤筒的精确复制品。例如，监测装置的接收器可为下述滤筒，所述滤筒与用户佩戴的滤筒相同。在这种情况下，如果监测器的流速被设定为与滤筒的流速相同，则监测装置的停留时间与滤筒的停留时间的比率为 1:1。尽管这种装置位于本发明的范围内，但通常监测装置的接收器比有意模仿的滤筒更小和更便携。另外，使用实际滤筒作为监测装置的接收器可比使用较小和较便宜的接收器更加昂贵。

[0062] 如上文所述，通过将监测装置校准到滤筒的使用寿命终点来确定监测装置与滤筒的使用寿命终点的相关性。通过确定滤筒的停留时间、确定监测装置的停留时间、以及确定滤筒的停留时间与监测装置的停留时间的比率来完成这种校准。在一些实施例中，此比率确定为 1:1。在其他实施例中，此比率可有利地小于 1:1。如果比率为 1:1，则监测器和滤筒的使用寿命终点相同。当此比率小于 1:1 时，则监测器的使用寿命终点快于滤筒的使用寿命终点，由此为用户提供可选的安全界限以便在滤筒的使用寿命终点之前撤出危险环境。

[0063] 在感测元件位于包含需用物质的接收器内的实施例中，用于为用户提供安全界限的附加技术取决于感测元件的位置。如果感测元件位于接收器内的较远上游端，则感测元件在呼吸器滤筒的使用寿命终点之前暴露于有机被分析物。可通过数学方式将感测元件的位置校准到滤筒的使用寿命终点以确定安全界限，即，当在监测装置的感测元件中检测到响应时在呼吸器的使用寿命终点之前留有的时间。例如，感测元件可位于特定位置处以使得感测元件响应的检测对应于呼吸器滤筒中剩余的 20 分钟使用寿命。

[0064] 监测装置可另外包含不止一个感测元件。如果包括不止一个感测元件，则可检测到不止仅监测装置的使用寿命。例如，如果使用两个感测元件，则一者可设置在包含需用物质的接收器的末端处，并且另一者可设置在包含需用物质的接收器的末端之前的某个点处。这样，当接收器末端之前的感测元件的检测点被检测到时，用户将接收到正接近滤筒的使用寿命终点的附加指示。同样，可使用一系列感测元件来提供正接近滤筒的使用寿命终点的若干指示。

[0065] 给定滤筒的停留时间的确定取决于滤筒的流体递送参数，即，滤筒的尺寸、需用物质的填充密度和质量、以及通过滤筒的流速。为了形成模仿此滤筒的工作的监测装置，可控制监测装置的全部流体递送参数以控制监测装置的停留时间。可通过实验方式确定或者通

过数学方式计算或估计停留时间。例如, 在一些实施例中, 可能有利的是形成下述接收器, 其具有与滤筒相同的需用物质和需用物质填充密度, 但具有远小于滤筒尺寸的接收器尺寸。可通过多种不同的方式来控制接收器尺寸。例如, 接收器的横截面积可为滤筒的横截面积的十分之一, 但接收器长度可与滤筒相同。对于这种监测接收器而言, 十倍于滤筒流速的流速可提供约 1:1 的监测器相对滤筒的停留时间比率。

[0066] 在其中使用相同需用物质并且需用物质的填充密度相似或相同的实施例中, 用于使监测装置与滤筒的使用寿命相关联的简单替代性方法描述于下述公式 1 中:

$$[0067] \quad t_{SL} = t_b (W_{\text{滤筒}} Q_{\text{监测器}} / W_{\text{监测器}} Q_{\text{滤筒}})$$

[0068] 公式 1

[0069] 在公式 1 中, t_{SL} 为滤筒的使用寿命时间, t_b 为监测器的使用寿命时间, $W_{\text{滤筒}}$ 为滤筒中的需用物质的重量, $Q_{\text{监测器}}$ 为监测器的流速, $W_{\text{监测器}}$ 为监测器中的需用物质的重量, 并且 $Q_{\text{滤筒}}$ 为滤筒的流速。项 t_b 可被描述为监测器的“透过时间”或者使需用物质饱和的点。通常, t_b 因而为监测器的检测点。换句话讲, 当使需用物质饱和时, 有机蒸气因而能够穿过需用物质并且使感测元件得到触发。假定所关注的给定滤筒的 $W_{\text{滤筒}}$ 和 $Q_{\text{滤筒}}$ 为已知的, 则可控制 $Q_{\text{监测器}}$ 和 $W_{\text{监测器}}$ 以给定 t_b 与 t_{SL} 的所需相关性。

[0070] 实例

[0071] 这些实例仅仅是用于示例性目的, 并且无意于限制附带的权利要求的范围。

[0072] 实例 1:

[0073] 制备测试监测器管以预测可从明尼苏达州圣保罗市 (St. Paul, MN) 的 3M 公司商购获得的 6001 系列 0V 滤筒的使用寿命。

[0074] 测试样品的制备:

[0075] 在玻璃管中制备包含需用物质的一系列测试监测器管。所用的需用物质为 Kuraray GG12X20 活性炭(在 6001 系列 0V 滤筒中使用同样的炭)。管的需用物质装载部分经测量具有 110 毫米的长度和 9.4 毫米的直径。

[0076] 有机蒸气测试:

[0077] 对于有机蒸气测试, 首先使不含有机蒸气的氮气穿过样品管以确定流速。然后使表 1 所列的有机蒸气流穿过样品管并且利用 MIRAN Sapphire XL 红外光谱仪来监测 50% 透过时间。透过时间示于表 1 中。通过使氮气流过包含所关注溶剂的冷却的冲击式采集器来产生有机蒸气流; 随后将所述气流利用额外的氮气进行稀释(利用质量流量控制器来控制)并且利用 MIRAN Sapphire XL 红外光谱仪进行监测。将光谱仪首先用于确定输入气流的正确 ppm 递送并且随后连接到管出口以跟踪出口浓度。

[0078] 相关性计算:

[0079] 已通过 Gerry Wood (参见: Am. Ind. Hyg. Assn. J. 55(1):11-15, 1994) 建立数学模型, 所述数学模型允许计算出活性炭滤床随蒸气种类和浓度而变化的预期滤筒使用寿命时间。

[0080] 所述模型将透过时间 t_b 描述为:

$$[0081] \quad t_b = (W_e W / C_o Q) - (1000 W_e \rho_\beta / k_v C_o) \ln [(C_o - C_x) / C_x]$$

[0082] 其中:

[0083] C_x = 出口浓度 (g/L)

[0084] C_0 = 入口浓度 (g/L)

[0085] Q = 体积流速 (L/min)

[0086] W = 活性炭重量 (g)

[0087] ρ_b = 炭床的填充密度 (g/cc)

[0088] W_e = 平衡吸附容量 (g/g 炭)

[0089] K_v = 吸附速率系数 (1/min)

[0090] 50% 透过点定义为 $C_0 = 2C_x$ 的点。在 50% 透过点处, $\ln[(C_0 - C_x)/C_x]$ 项变为零, 以使得 $t_b = (W_e W / C_0 Q)$ 。可针对给定的有机蒸气浓度和流速来计算 3M6001 滤筒的预测透过时间。这些计算值提供于表 2 中。

[0091] 通过将炭管透过时间乘以 $(W_{\text{滤筒}} Q_{\text{tube}} / W_{\text{tube}} Q_{\text{滤筒}})$ 来关联样品滤筒的实验透过时间以给出 3M6001 滤筒的预测的 50% 透过时间。从样品管的实验透过时间计算出的预测透过时间也示于表 2 中。从样品管的实验透过时间计算出的预测透过时间与经计算的滤筒透过时间之间的差值百分比也示于表 2 中, 其是通过下述公式计算的:

[0092] % 差值 = (预测值 - 计算值) / 计算值 \times 100%。

[0093] 停留时间相关性计算:

[0094] 执行计算以确定测试监视器管和 3M6001 系列 0V 滤筒的停留时间。利用测试监视器管的尺寸和 3.2L/min 的实验流速, 则停留时间经计算为 0.14 秒。假设使用 32L/min 的滤筒呼吸速率并且使用 3M6001 滤筒尺寸, 则停留时间经确定为 0.19 秒。停留时间允许通过下述方式利用测试监视器管的所测得的 50% 透过时间来预测 6001 滤筒的 50% 透过时间 (如表 3 所示), 所述方式为使测试监视器管的 50% 透过时间乘以滤筒停留时间相对管停留时间的比率。

[0095] 表 1

[0096]

实例	有机蒸气种类	炭管重量 (克)	蒸气流速 (L/min)	有机蒸气浓度 (ppm)	50%透过时间 (min)
1A	甲苯	3.23	3.2	788	158
1B	甲苯	3.31	3.2	871	145
1C	庚烷	3.22	3.2	952	80
1D	苯乙烯	3.24	3.2	818	178
1E	1-丁醇	3.22	3.2	746	201

[0097] 表 2

[0098]

实例	测得的管的 50%透过时间	从实验数据预测的 6001 滤筒的 50%透过时间	计算的 6001 滤 筒的 50%透过时	预测值和计算值 之间的差值

[0099]

	(min)	(min)	间 (min)	(%)
1A	158	225.0	209.0	7.66
1B	145	206.5	191.6	7.78
1C	80	113.9	127.0	10.29
1D	178	253.5	213.5	18.73
1E	201	286.3	269.2	6.34

[0100] 表 3

[0101]

实例	蒸气流速 (L/min)	测得的炭管的 50%透过时间 (min)	6001 滤筒在 32L/min 下 的 50%透过时间的 Wood 模型计算值 (min)	从停留时间比率预测 的 6001 滤筒的 50% 透过时间 (min)
1A	3.2	158	209	209
1B	3.2	145	192	192
1C	3.2	80	127	106
1D	3.2	178	214	235
1E	3.2	201	269	266

[0102] 实例 2：

[0103] 制备测试监测器管以预测可从明尼苏达州圣保罗市 (St. Paul, MN) 的 3M 公司商购获得的 6001 系列 0V 滤筒的使用寿命。

[0104] 感测膜的制备：

[0105] 通过下述方式来制备传感器膜：首先通过台式溅镀涂层机用 Au/Pd (35 毫安培, 20 秒) 来涂布 127 微米 (5 密耳) 厚度的 Melinex ST504PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 膜样品。利用先前描述于文献 (Chem. Comm., 2004, 第 230-231 页) 中的方法来制备内在微孔聚合物 (PIM)。将该聚合物在四氢吡喃 (THP) 中溶解到 4% 的质量浓度并且在 1000rpm 下旋涂到 Au/Pd 层上。将银纳米粒子油墨 (得自 Cabot Labs 的原液, 批号 457010, 20.1 重量%) 进行稀释 (每 0.5 克获得的原液加 1 毫升乙醇) 并且在 1000rpm 下旋涂到 PIM 层上以完成传感器叠堆。然后在使用之前将此多层膜在 125 摄氏度下加热 2 小时。

[0106] 测试样品的制备：

[0107] 制备包含感测膜的测试监测器管以模仿可从明尼苏达州圣保罗市 (St. Paul, MN) 的 3M 公司商购获得的 6001 系列 0V 滤筒。将传感器膜设置在如上文实例 1 中所述的管的内部, 然后充填并向下按压以尽可能紧密地适形到玻璃表面。然后将 Kuraray GG12X20 活性炭 (在 6001 系列 0V 滤筒中使用同样的炭) 装载到管内。将传感器膜和光纤探针设置在距管的入口点 88 毫米处 (或者管的全部 110 毫米长度的 80%, 由此给出 20% 的剩余炭容量)。

[0108] 有机蒸气测试：

[0109] 按照上文实例 1 中所述来利用甲苯进行有机蒸气测试 (854ppm, 3.2L/min 的流速), 不同的是使用光纤光谱仪来监测传感器膜而 MIRAN IR 光谱仪分析来自管末端的出口气体。IR 测得的 50% 透过时间 (在管的末端处) 以及从传感器膜响应 (其中剩余 20% 的炭) 测得的 50% 透过时间示于表 4 中。

[0110] 相关性计算：

[0111] 按照上文所述来进行计算以给出在滤筒中剩余 20% 的炭的情况下的经计算的透过时间以及从传感器膜实验数据获得的在剩余 20% 的炭的情况下的经预测的透过时间。这些数值以及按照上文实例 1 中所述来计算的差值 % 示于表 4 中。

[0112] 表 4

[0113]

管末端测得的 50% 透过时间 (min)	在剩余 20% 的炭的情况下的测得的管传感器膜的 50% 透过时间 (min)	在剩余 20% 的炭的情况下从实验数据预测的 6001 滤筒的 50% 透过时间 (min)	在剩余 20% 的炭的情况下的计算的 6001 滤筒的 50% 透过时间 (min)	预测值和计算值之间的差值 (%)
152	118	168	154	9.1

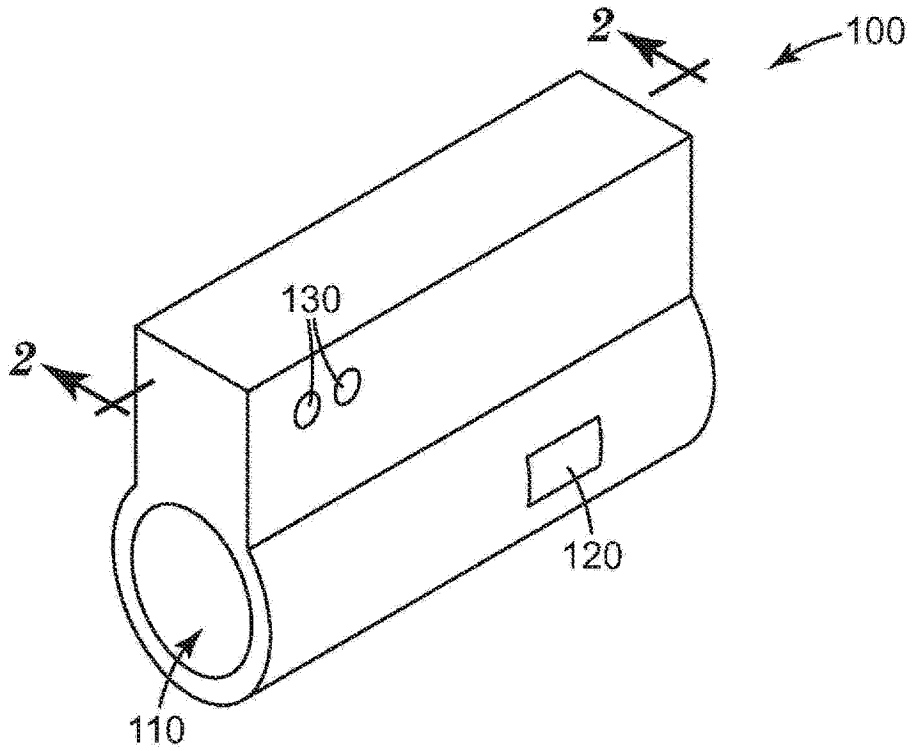


图 1

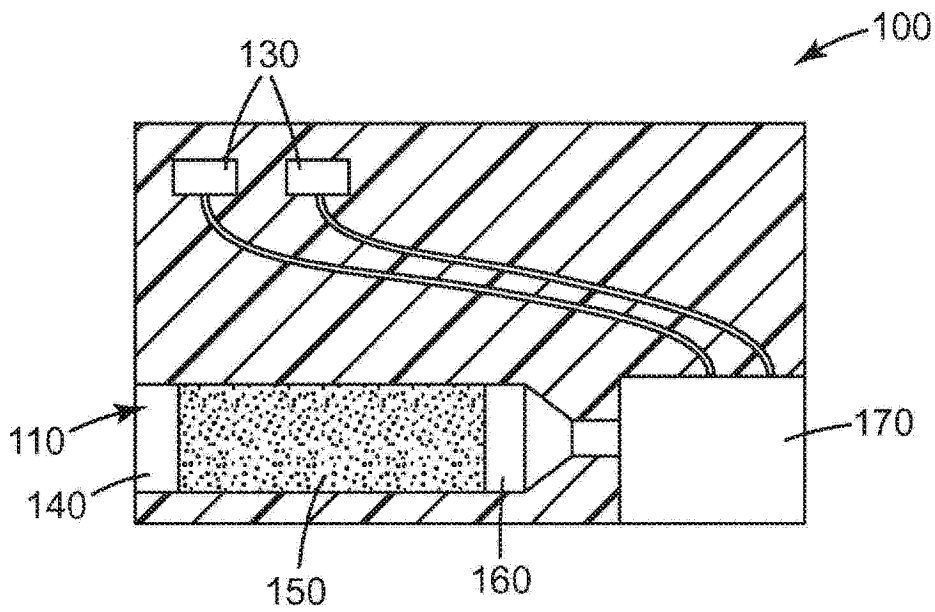


图 2

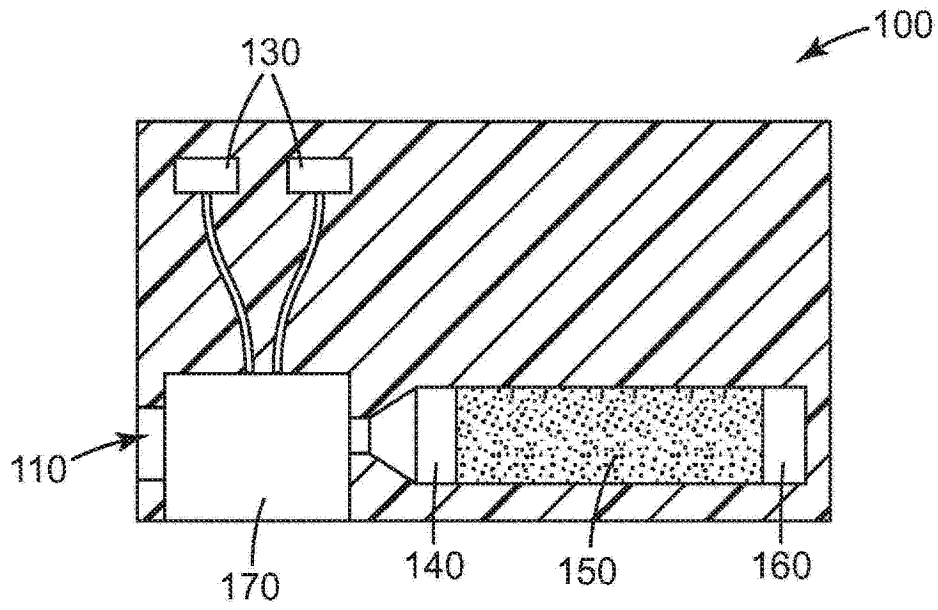


图 3

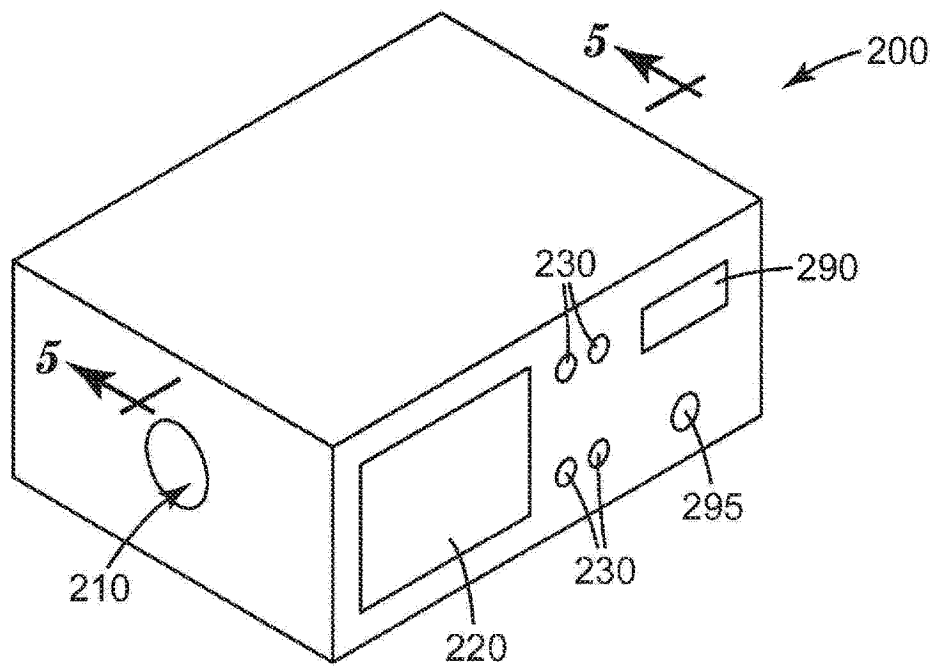


图 4

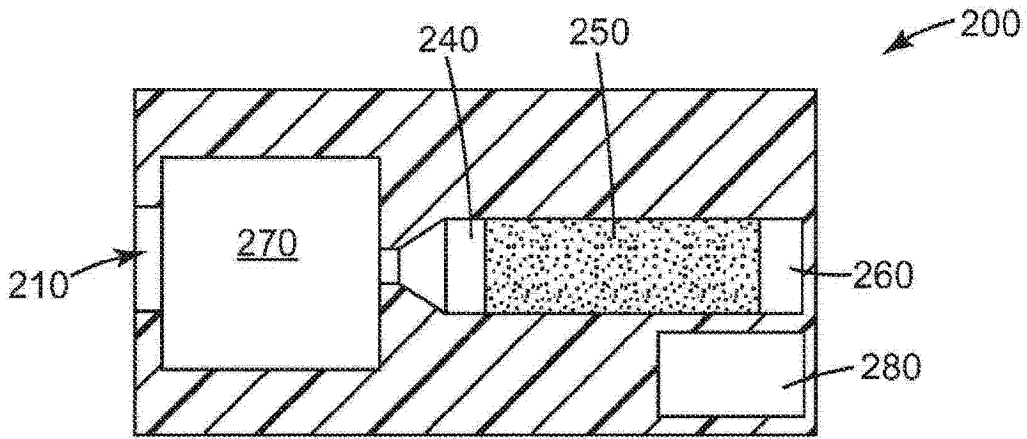


图 5

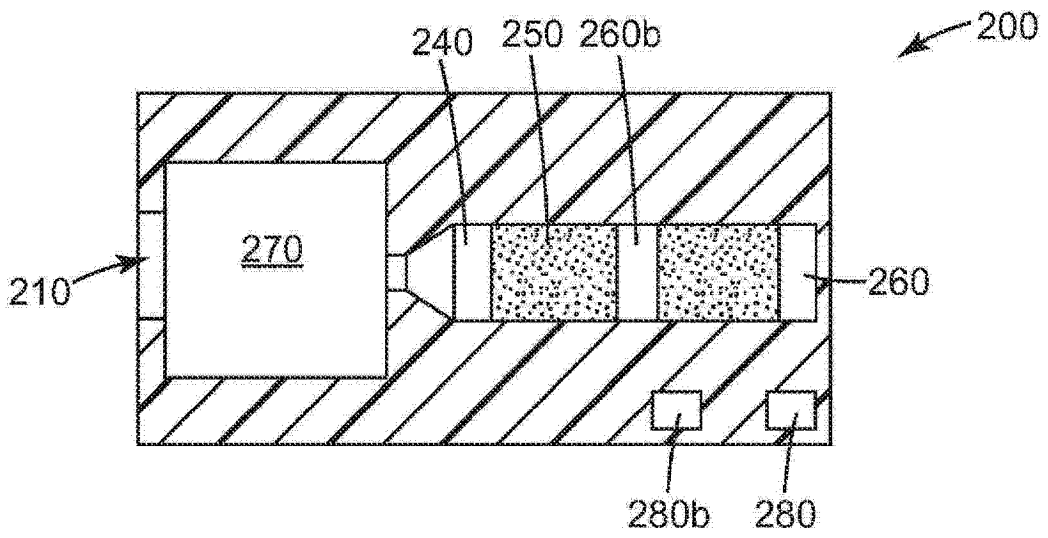


图 6

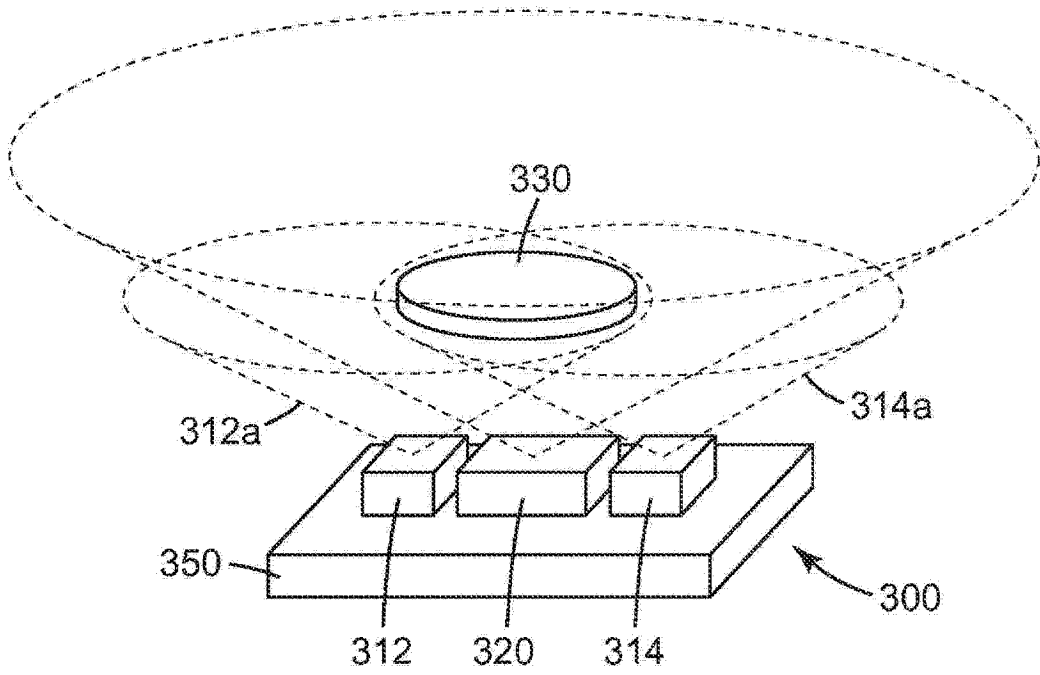


图 7