

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01J 3/50 (2006.01)

G01N 21/85 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680045800.9

[43] 公开日 2008 年 12 月 10 日

[11] 公开号 CN 101322017A

[22] 申请日 2006.12.5

[21] 申请号 200680045800.9

[30] 优先权

[32] 2005.12.5 [33] US [31] 60/742,233

[86] 国际申请 PCT/US2006/046487 2006.12.5

[87] 国际公布 WO2007/067587 英 2007.6.14

[85] 进入国家阶段日期 2008.6.5

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 J·B·阿尔斯帕奇

J·R·朱哈什 A·J·马蒂诺

M·P·赖因哈德特

K·S·谢尔马赫

T·W·辛普森三世

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵华伟 廖凌玲

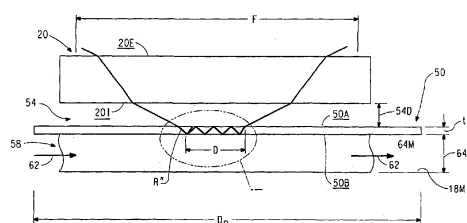
权利要求书 2 页 说明书 28 页 附图 14 页

[54] 发明名称

用于测量液体颜色性质的探头设备

[57] 摘要

一种探头，所述探头利用预定波长下的询问辐射来测量待测试液体的性质，上述探头包括外壳件，所述外壳件包括安装在其第一端处询问辐射可透过的窗口。询问辐射可透过的隔板成间隔的关系安装到窗口上。隔板和窗口协同工作，以便在它们之间限定一空气腔。隔板和窗口之间的间距是这样，以便防止从设置成与隔板的第二表面接触的液体所反射的辐射渐消散式结合到窗口中，因此反射的辐射是在隔板中而不是在窗口中经历全内反射。



1. 一种探头，用于利用预定波长下的询问辐射测量待测试液体的性质，探头包括：

外壳件，所述外壳件具有安装在其第一端处询问辐射可透过的窗口；

隔板，询问辐射可透过隔板，所述隔板安装成与窗口成间隔开的关系，

隔板在其上具有第一表面和第二表面，隔板的第一表面面对窗口，

隔板设置得使隔板的第一表面和窗口协同工作，来限定它们之间的空腔，

隔板和窗口之间的间距是这样，以便防止从设置成与隔板的第二表面接触的液体所反射的辐射消散式结合到窗口中，使得所反射的辐射是在隔板中而不是在窗口中经历全内反射。

2. 如权利要求 1 所述的探头，其中间距不小于询问辐射的预定波长的 3 倍。

3. 如权利要求 1 所述的探头，其中探头还包括：

多个间隔元件，所述多个间隔元件设置在空腔中，并在隔板的第二表面和窗口之间延伸，间隔元件加工成一定尺寸，以便保持隔板和窗口之间的间距。

4. 如权利要求 3 所述的探头，其中间隔元件附接到窗口上。

5. 如权利要求 3 所述的探头，其中窗口具有多个在其表面上形成的杆状构造，每个杆状构造都从窗口朝隔板方向延伸，从而限定间隔元件，每个杆状构造都具有贯穿其的轴线，

在垂直于轴线的平面中测得的每个杆状构造的平均尺寸约为 1 密耳（0.001 英寸），

每个杆状构造与相邻的杆状构造分开一平均距离不小于平均尺寸的 10 倍。

6. 如权利要求 5 所述的探头，其中杆状构造在窗口的表面上形成规整的阵列。

7. 如权利要求 3 所述的探头，其中窗口具有多个在其表面上形成的结节构造，每个结节构造都从窗口朝隔板方向延伸，从而限定一间

隔元件，

每个结节构造具有平均尺寸约为 1 密耳（0.001 英寸），

每个结节构造与相邻的结节构造分开一平均距离为不小于平均尺寸的 10 倍。

8. 如权利要求 3 所述的探头，其中结节构造在窗口的表面上形成随机阵列。

9. 如权利要求 3 所述的探头，其中隔板基本上是具有最大厚度的平面构件，最大厚度是使得隔板内由于全内反射而产生的辐射的传播减至最小，

因而从待测量的流体反射的基本上全部辐射都沿着隔板的平面在预定的侧向距离内出射隔板。

10. 如权利要求 9 所述的探头，其中隔板具有最大厚度是在从 0.005 到 0.010 英寸范围内。

11. 如权利要求 1 所述的探头，其中隔板具有最大厚度是在从 0.005 到 0.010 英寸范围内。

12. 如权利要求 9 所述的探头，其中隔板的第一表面在其上具有不规则的弄糙的构造，隔板上不规则的弄糙的构造朝窗口方向延伸，由此限定若干间隔元件。

13. 如权利要求 1 所述的探头，其中隔板是挠性聚合物膜。

14. 如权利要求 4 所述的探头，其中窗口在其上具有一预定面积的表面，其中间隔元件覆盖窗口的不大于 3%-10% 的表面积。

15. 如权利要求 14 所述的探头，其中间隔元件覆盖窗口的不大于约 5% 的表面积。

用于测量液体颜色性质的探头设备

与相关申请的交叉参考

本文所公开的内容在下面共同待批的专利申请中公开和要求保护，所述申请全都一道同时申请并全部转让给本发明的受让人：

其中具有透明隔板的液体测量池（FA-1187）；和
用于测量液体颜色性质的系统（FA-1320）。

发明背景

发明领域 本发明涉及一种探头设备，所述探头设备用于测量液体如颜料的颜色性质，同时在探头的尖端处具有一透明的盖，所述透明的盖与窗口间隔开。

技术说明 颜料分散体和冲淡剂（tint）在配制高性能液体涂料组分中广泛使用。这些组分例如用作汽车和卡车的外部面漆。

这些液体组分的干色料测量可以认为是组分的颜色性质的最准确的指示。这种测量通常是通过采取用人工制备等分组分进行。将组分作为涂料喷涂到平板上，并将平板进行烘烤和干燥。干燥的涂层的一种或多种颜色性质可以用比色计或分光光度计与标准色对照进行测量。根据测量的结果，努力调节制备的批料，以便得到与标准色更接近的匹配。人工颜色测量很耗时间，主要是由于制备和干燥时间长。另外，在达到所希望的颜色性质之前，操作手续可能必须重复许多次。

可以认为，制造效率可以通过测量液体组分在湿态下颜色性质的能力达到。然而，为了有效，任何湿法测量都必须准确地预知组分在干燥时的颜色。这个目的已证明难以捉摸（elusive）。

应用反射分光光度计的仪器已用来得到湿的液体分散体的自由表面反射度测量。这些仪器的代表是在美国专利 6583878（Hustert）、美国专利 6292264（Voye 等）和德国专利 DE 2525701（Langer）中所描述的装置。这些仪器全都利用分光光度计从事湿的涂膜的自由表面反射度测量。这样从这些仪器所采取的测量实施涂膜颜色的最好表示法，上述涂膜的颜色可以用测量干态下的同样涂膜进行校正。然而，这类湿涂层的表面不均匀性、及粘度变化、沉降、和絮凝作用可能还导致

错误的结果和不能接受的测量易变性。

可以认为，通过把这种装置结合到制造方法中可以得到另一些效率。然而，如刚才所述把这种装置结合到连续方法中有它自己的受拖累的困难，所述困难包括但不限于上述装置在挥发性易燃溶剂存在下的操作，上述挥发性易燃溶剂从样品表面及清洗中排放出。

为了将颜色测量装置结合到制造方法中，由于上述挥发性易燃溶剂的可能存在，及考虑到许多方法是在高于环境的压力下工作，所以标准的做法是得到在闭合系统中穿过装置的流体样品流，上述装置通过窗口与照明光源和光谱检测器分开，该窗口具有足够的强度并因此具有足够的厚度，以便承受上述压力。这种窗口所需的厚度由下面方程式规定：

$$T = \sqrt{\frac{zPD'^2}{\sigma}}$$

式中： z 是窗口的形状因子；

P 是所包含压力；

D'是无支承的直径，和

σ是窗口材料的最大设计应力（压力）。

已经提议把测量装在闭合系统中的液体的吸光度和/或散射性能的仪器用于标准分光光度测量，其中包括用透射或反射方式的实验室应用和生产过程应用。这些仪器当中的某些仪器还声称用反射方式穿过观察玻璃进入生产过程液流中或者样品池内测量液体的颜色，上述样品池应用在样品和检测器之间的窗口。美国专利 4511251（Falcoff 等）和美国专利 6288783（Auad 等）是这类仪器的代表。

在最近涉及的专利中所描述的仪器应用可变光程测量池来测量液体的性质，其中包括颜色的性质。仪器应用闭合路线用于待测量的液体的流动，因此能把它放在制造厂环境内有危险等级的区域中。然而，这种特别的仪器具有多个移动部件，所述这些移动部件是流动路线的一部分，它们可能造成清洁困难，并难以维修。另一个缺点是仪器需要大体积液体样品以便读取合适的读数。此外，尽管仪器可以用反射方式和透射方式二者测量，但每种方式都应用 0/0（面向）几何形状。结果，在透射方式中，不提供有关从待分析的流体中散射光的信息。

在反射方式中，来自光源的未减轻的背散射光冲洗掉颜色灵敏度。

最后，在测量与流动池的窗口密切接触时待克服的一个最重要的问题是由于窗口本身存在而发生的光线在它回到检测器的路线上离散。光线的这种离散的原因包括，但不限于上述光线相对于窗口的不同表面的反射、折射、全内反射、和损失或逃逸。由于这种离散的结果，光线最终或是决不会到达检测器，或是被与其相互作用的窗口的表面变更，因此提供给检测器的光谱信息不再真实地代表待测量的样品。

与观察窗口密切接触的液体当人眼穿过窗口观察时与用自由表面方式，亦即在人眼和湿液体的自由表面之间没有东西的情况下观察时，同一液体的颜色看上去不同。

图1是在液体L和窗口W之间的界面处发生的光学现象的格式化的示意图。窗口W可以形成流动池或探头的一部分。液体L在某一预定的流体压力下朝流动方向G流过窗口。液体L处于与窗口接触。液体组分的光散射颜料通常分散在溶剂漆料（Vehicle）中，所述溶剂漆料具有一折射率接近窗口材料的折射率。

为了获得当液体通过窗口观察时所发生的光学现象的更好理解，考虑图1所示的情况。当光射线R穿过介质M（比如空气）传播时，它冲击窗口W的外表面E。窗口W的材料使射线R折射。折射的射线R'穿过窗口W朝窗口/液体界面方向传播。如果窗口和溶剂二者的折射率基本上相等（亦即在彼此相差约0.2折射单位的范围内），则在液体和窗口之间没有光学界面，而射线沿着基本上是同一路线前进。

进入液体并冲击悬浮的颜料粒子的光射线R'镜反射和扩散式散射到从散射部位X发射的 2π 半径的实心半球中（应该注意，尽管散射是在液体内部发生，但散射部位X在图1中示出是在窗口/液体界面处）。散射的镜射线比如射线S以一角度 θ_s （相对于窗口表面的垂线测得）冲击窗口表面E，所述角度 θ_s 小于窗口/介质界面的临界角 θ_c 。这种散射的镜射线S出射窗口（在点Q处）进入提供给检测器的视场F。

然而，一部分扩散式散射的射线，比如从散射部位X发射的射线U，以一角度 θ_u 冲击窗口表面E，上述角度 θ_u 大于临界角 θ_c 。这种扩散式散射的射线U在窗口（点V处）内全内反射。扩散式散射的射线U向后朝窗口/液体界面方向传播，此处它可以在部位X'处经历二次散射

冲击，在所述点处它的散射角可以改变方向。

在部位 X'处二次散射冲击本身产生镜散射和扩散散射。这种情况在窗口材料内重复几次。在每个散射冲击处，一部分光线以一些角度反射，所述角度使它在窗口表面 E 处的方向变得大于窗口/空气界面的临界角，而一部分光线以另一些角度反射，所述角度使它在窗口表面 E 处方向小于窗口/空气界面的临界角。

起初冲击部位 X 和二次冲击部位 X'之间的距离 d 按照下面关系式与窗口 W 的厚度 T 有关：

$$d = 2 \cdot T \tan \theta_U,$$

式中 θ_U 是扩散式散射的射线 U 与表面 E 的垂线所形成的角。

如上所述，由于窗口必须足够厚以便承受样品流的压力，所以可能有下列情况，即有不足的侧向距离可供散射的射线 U 用来在与表面的垂线成一角度扩散之前经历统计学上有效的二次冲击数，上述角度小于窗口/空气界面的临界角。在那种情况下，射线 U 更可能穿过窗口 W 的周边表面 P 出射，如点 Z 处所示。该能量是在视场 F 的外部，且不受检测器影响。

由扩散式散射的射线的全内反射所产生的效果加倍。首先，最终到达检测器的散射光的强度减小。这使液体显得颜色更暗。其次，全内反射使窗口的主体显示“辉光效应”。这增加了测量检测的辐射的背景。

接收强度的减小与背景强度的增加结合，产生强度/波长曲线或检测的反射光谱的波形变平。当按照 CIELab76 形式体系实施标准比色计算来计算 L^* 、 a^* 和 b^* 时，这种计算的最后效果是产生色度的损失 ($C^*_{ab} = [a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$)，和曲解所感觉的颜色性质的测定。此外，因为强度在不同局部波长范围内经历不同范围的失真，所以问题不能通过仅仅给所产生的强度波形定标而快速解决。而且，如果光线在它回到检测器的路线用一种方式离散，以致错误表示样品的实际颜色的测量结果，则可以得出对那种颜色进行调节，如可以在制造过程中要求，也可以是在出错时进行调节。

因此，由于上述情况，所以在用反射光谱法测量液体材料的颜色

期间，提供减少光线离散并因此减少色度损失的设备和方法可以认为是有利的。这些液体测量很好的校正正在材料的干态下对其进行的测量也可以认为是有利的。

可以认为，另一个优点是设备和方法能在不改变颜色测量的情况下于加压流体的环境中工作。

可以认为，还有另一个优点是提供一种设备，此处将加压流体在不经历任何流动不连续性的情况下引入测量区中，因此保持加压液流的层流通过窗口。

可以认为，还有另一个优点是提供下述一种设备，所述设备能快速清洁（比如，在 1 或 2 分钟内），因此测量的周期时间与生产过程变化相比极小，能很容易（包括自动的）将样品输送到分析池，因此可快速进行颜色测量；及设备可以放置在潜在有危险的环境如工厂地面中。

发明提要

在第一方面，本发明针对一种方法，所述方法用于以一种方式测量加压流动的测试液的颜色性质，以便减少光线的离散。测试液贴着透明的隔板接触，所述透明隔板与透明窗口间隔开一预定距离。隔板具有预定的折射率，并具有一厚度尺寸是小于窗口的厚度尺寸。

具有波长是在预定波长范围内的询问（interrogating）辐射的射线穿过透明的窗口和隔板二者射入液体中。至少一部分从液体反射的辐射在隔板内经历全内反射，而同时防止反射的辐射渐消失式结合到窗口的材料中。

防止渐消失式结合到窗口的材料中通过下述方法完成：

i) 在窗口和隔板之间设置一种介质，所述介质具有折射率为小于隔板的折射率，和

ii) 使窗口和隔板之间的间距保持一距离，所述距离不小于询问辐射的波长的 3 倍。

由于隔板的厚度尺寸，所以给隔板内的辐射提供必要的侧向距离，以便经历统计学上有效的内反射数足以让那个辐射出射隔板。结果，能使比让反射的辐射直接进入到较厚窗口的情况有更多的反射的辐射进入检测器的视场并因此加以收集。因此，可以减少光离散和伴随的

色度损失。

在另一方面，本发明针对颜色测量设备和一种系统，上述颜色测量设备取流动池的形式，而上述系统包括上述流动池，用于利用在预定波长范围内的波长下的询问辐射测量穿过流动池流动的液体的颜色性质。

流动池包括基底和盖。盖具有一询问辐射可透过的窗口。询问辐射也可透过的薄隔板安装在流动池内，在窗口和基底二者之间成间隔开的关系。隔板优选的是由挠性聚合物膜形式，所述挠性聚合物膜在其上具有第一表面和第二表面。隔板具有预定的折射率，和具有一厚度尺寸为小于窗口的厚度尺寸。

隔板的第一表面和窗口协同工作，以便在它们之间限定一从液体样品室中的液体反射空气腔的。液体样品室限定在隔板的第二表面和基底之间。

隔板和窗口之间的间距是这样，以便防止从液体反射的辐射渐消失式结合到窗口的材料中。因此，至少一部分从液体反射的辐射在隔板内经历全内反射。通常，这个间距是不小于询问辐射的波长范围内预定最大波长的3倍的距离。

隔板提供足够的侧向距离，用于反射的辐射在散射到下述角度中之前经历统计学上有效的反射数，上述角度小于隔板/空气腔界面的临界角。这样，基本上从液体反射的全部辐射然后横过空气腔、进入窗口、横过窗口和然后在朝向检测器的这侧上出射窗口，同时使少量光线离散并损失色度。

在空气腔中可以设置多个间隔元件，以便保持隔板和窗口之间的间隔开的关系。

按照本发明的流动池的一个实施例，间隔元件取在窗口的表面上形成的圆柱形杆状构造或者不规则形状的结节构造的形式。由其限定间隔元件的每个这样的构造都从窗口朝隔板方向延伸。所测得的每个构造的平均尺寸约为1密耳（0.001英寸）或25微米。每个构造与相邻构造间隔开一平均距离为不小于平均构造尺寸的10倍。

可供选择地，间隔元件可以在隔板的第一表面（面对窗口的表面）上形成。如果隔板的第一表面是粗糙表面，则隔板上不规则的粗糙构造可以用作间隔元件。

作为另一种可供选择的方案，间隔元件可以取限制在空气腔内的构件的形式，所述构件不附接到窗口或隔板上。

按照本发明还有另一个方面，流动池具有在其中形成的液体供应通道和液体排出通道。液体供应通道、样品室和液体排出通道协同工作，以便限定穿过流动池的液体流动路线。液体供应通道、样品室和液体排出通道这样加工成一定形状，以便在沿着流体流动路线的任何位置处基本上与液体流动路线垂直的平面中所取的任何横断面都显示基本上相同的截面积。

利用本发明的流动池的系统包括一种反射方式分光光度计和泵，上述分光光度计相对于流动池设置，而上述泵用于泵送液体样品穿过流动池。分光光度计是使询问辐射对准穿过样品室流动的液体，并与从液体反射的询问辐射相对应，以便产生代表液体性质的电信号。

按照本发明还有另一个方面，流动池具有在其中形成的液体供应通道和液体排出通道。液体供应通道、样品室和液体排出通道协同工作，以便限定穿过流动池的液体流动路线。液体供应通道、样品室和液体排出通道这样加工成一定形状，以便在沿着流体流动路线的任何位置处基本上与液体流动路线垂直的平面中所取的任何横断面都显示基本上相同的截面积。

利用本发明的流动池的系统包括一种反射方式分光光度计和泵，上述分光光度计相对于流动池设置，而上述泵用于泵送液体样品穿过流动池。分光光度计是使询问辐射对准穿过样品室流动的液体，并与从液体反射的询问辐射相对应，以便产生代表液体性质的电信号。

按照本发明的另一个可供选择的实施例，流动池的盖具有在其中形成的加压流体流入通路和加压流体流出通路。流入和流出通路各都与空气腔连通。流入和流出通路加工成一定尺寸，以便使加压流体如加压空气这样穿过空气腔，以便在使用时，通过空气腔中的加压流体保持隔板和窗口之间的间隔开的关系。空气腔中加压流体的压力按照穿过流动池流动的液体的压力确定。

按照另一方面，本发明可以取探头的形式实施，所述探头利用预定波长下的询问辐射测量测试液的性质。探头包括一外壳件，所述外壳件具有安装在其第一端处的窗口，询问辐射可透过所述窗口。可透过辐射的隔板成间隔的关系安装到窗口上。隔板在其上具有第一表面

和第二表面，同时隔板的第一表面面对窗口。隔板这样设置，以便隔板的第一表面与窗口协同工作，来在它们之间限定一空气腔。隔板和窗口之间的间距是这样，以便防止从设置成与隔板的第二表面接触的液体反射的辐射渐消失地结合到窗口中，因此反射的辐射是在隔板中而不是在窗口中经历全内反射。

附图简介

本发明从下面参照附图所作的详细说明将更充分理解，所述附图形成本发明的一部分，和其中：

图 1 是现有技术的在流动池的窗口和与流动池的窗口接触的液体之间的界面处光学效应的格式化示图；

图 2 是用于测量液体颜色性质的流动池的优选实施例的完全用剖面表示的部件分解侧视图；

图 3 是图 2 的流动池的基底沿着其观察线 3-3 所取的平面图；

图 4 是整个以剖面示出本发明的流动池的详细情况，和尤其是隔板成间隔开关系安装在流动池的基底和盖之间的放大侧视图；

图 5 是沿着图 2 中观察线 5-5 所取的装配图 2 的流动池的盖的窗口的内表面平面图；

图 6 是类似图 5 的平面图，示出图 2 的流动池的盖的窗口的内表面，并示出设置在窗口上的结节构造阵列；

图 7 是整个用剖面表示沿着图 6 中剖面线 7-7 所取的侧视图；

图 8，9，10 和 11 是沿着图 3 和 4 中相应编号的剖面线所取的剖视图，示出流体穿过流动池的流动路线的配置；

图 12 是包括按照本发明所述的流动池的测量系统的示意图；

图 13A 和 13B 是与图 1 类似的格式化视图，示出在本发明的流动池内发生的光学相互作用；

图 14 是示出本发明的流动池的可供选择的实施例的放大侧视图，其中流动池具有在其中形成的加压流体流入通路和加压流体流出通路；

图 15A 是本发明的探头实施方案的侧视图；而图 15B 是图 15A 的探头的端部的放大图；和

图 16 是实例样品 1 当用实例中所讨论的每种仪器测量时反射度与

波长的关系曲线图。

发明详细说明

在整个下面详细说明中，同样的标号涉及所有附图中同样的元件。应该理解，在不同图中所示的本发明的不同结构和操作的详细情况在形式上都已格式化，同时某时部分进行了放大或扩大，全都是为了图示方便和理解容易。

图 2 是流动池的优选实施例整个剖面的部件分解侧视图，所述流动池一般标号 10 表示，用于测量湿的液体如油漆当它在压力下流过流动池时的颜色性质。测量是用预定波长范围内的询问辐射通过分光光度计 118（图 12：比如，用反射方式操作）进行。合适的询问波长范围是 400-700 纳米。基准轴线 10A 贯穿流动池 10。应该理解，尽管本文说明是测量液体油漆的一个或多个颜色性质，但流动池 10 有利的是可用来测量流过该池的任何液态或气态流体物料的其它性质。

流动池 10 包括封闭式外壳，所述封闭式外壳由可接合的第一和第二外壳构件 14，16 形成。在图 2 所示的安排中，第一外壳构件 14 限定流动池 10 的基底，而第二外壳构件 16 限定一活动盖。两外壳构件的其中之一，在优选的情况下通常是盖 16，具有一安装于其中的窗口 20。窗口 20 在光学上是询问辐射可透过的。待分析的液体穿过基底 14 加到流动池 10 中。然而，应该理解，如果希望的话，上述各部件的安排可以颠倒过来，在这种情况下窗口将设置在基底中，而液体穿过盖加入。

基底 14 包括主体部分 14B，所述主体部分 14B 用不锈钢或任何合适的可与测量其颜色性质的液体相容的可供选择的稳定材料机加工制成。液体供应通道 18 和液体排出通道 19 贯穿基底 14 的主体部分 14B。每个通道 18，19 都有贯穿它的各自轴线 18A，19A。相应的液体供应通道 18 和液体排出通道 19 的相应轴线 18A，19A 相对于基准轴线 10A 限定一相应的角 18L，19L（图 1）。角 18L，19L 位于 30°-45° 范围内。

如从图 2 和 3 可以看出的，主体 14B 围绕其周边形成浮凸（relieved），以便限定一具有外螺纹 14T 的安装凸耳 14S（图 2）。直立的密封唇边 14L 在基底 14 的顶部表面上形成，并封闭一液体流动区

域, 所述液体流动区域一般用标号 14F 表示(图 3)。液体流动区域 14F 包括液体测量表面 14M 和相关的过渡表面 14I、14J。

测量表面 14M 一般是垂直于轴线 10A 定向的平表面。测量表面 14M 占据液体流动区域 14F 的主要部分。在优选的情况下, 测量表面 14M 可以由陶瓷插件 14C(图 2)露出的上表面限定, 所述陶瓷插件 14C 胶接到凹槽 14R 中, 所述凹槽 14R 在主体 14B 的表面上形成。陶瓷具有一玻璃状表面(优选的是颜色为白色), 所述玻璃状表面具有反射率为大于 85%。

过渡表面 14I, 14J 分别从测量表面 14M 的相对的边缘朝液体供应通道 18 和液体排出通道 19 的口 18M、19M 方向倾斜。

基底 14 扩孔, 以便接收相应的液体供应管接头和液体排出管接头 18F, 19F。管接头 18F, 19F 容纳相应的供应管线和排出管线 110, 112(图 12), 因而流动池 10 可以连接到液体流动回路中。

在优选实施方案中, 过渡表面 14I、14J、测量表面 14M、液体供应通道 18 和液体排出通道 19 二者的内表面、及密封唇 14L 全都涂装有一薄层含氟聚合物材料 26(图 4)。薄层 26 优选的是具有一均匀厚度约为 0.002-0.005 英寸(0.0051-0.0127 cm)。任何合适的含氟聚合物材料都可以使用, 唯一条件是至少薄层 26 叠加陶瓷插件 14c(如果设置的话)的相当大部分表面的那部分 26'是透光的。用于薄层 26 的合适含氟聚合物材料是由 E.I. du Pont de Nemours and Company, Inc.制造, 并作为 Teflon[®] Silverstone 销售。透光层 26'(如果使用的话)可以由 E.I. du Pont de Nemours and Company, Inc.制造, 并作为 Teflon[®] AF 销售的含氟聚合物材料实施。

在结构上, 如图 2 和 4 所示, 盖 16 包括外边缘 30 和环形支承环 32。支承环 32 容纳一般是圆盘形透明窗口 20。

边缘 30 包括环形圆盘部分 30D, 从所述圆盘部分 30D 悬垂凸缘 30F。在凸缘 30F 的内圆周表面上设置螺纹 30T。

支承环 32 的主体部分 32B 具有一向内延伸的唇边 32L(亦即, 朝轴线 10A 方向延伸)和向外延伸的密封肩 32S。主体部分 32B 在唇边 32L 下方的表面限定一环形支承面 32M。

窗口 20 包括主体部分 20B, 所述主体部分 20B 具有一般分别平行的外表面和内表面 20E, 20I。窗口 20 可以用石英、蓝宝石、或者合成

材料如熔凝石英、熔凝硅石或硼硅酸盐制成。这些材料具有折射率相当于约 1.50。这个折射率接近制造液体油漆时所用的溶剂的折射率，所述液体油漆的颜色性质可以用流动池 10 测量。窗口 20 的周边边界表面 20P 成形为与支承环 32 上的支承表面 32M 匹配。

边缘 30 上的螺纹 30T 加工成一定尺寸，以便接合安装凸耳 14M 上的外周边螺纹 14T，因此盖 16 可以活动式连接到基底 14 上。当盖 16 拧到基底 14 上时，将窗口 20 支承在合适位置，同时叠加液体测量表面 14M。

如图 4 中最佳示出的，当把盖 16 装配和连接到基底 14 上时，窗口 20 这样被支承环 32 可伸缩地容纳，以便窗口 20 的周边边界表面 20P 配合贴着支承环 32 上的支承表面 32M。窗口 20 的外表面 20E 面对支承环 32 的唇边 32L 的下表面。窗口 20 的厚度 20E 和支承表面 32M 的高度这样选定，以便在窗口 20 的外表面 20E 和唇边 32L 的下表面之间限定一余隙空间 40。当把盖 16 拧到基底 14 上时，空间 40 使窗口 20 断裂的可能性减至最小。边缘 30 的圆盘部分 30D 加工成一定尺寸，以便当盖 16 拧到基底 14 上时，叠加并贴着支承环 32 上的密封盖 32S 起作用。主体部分 32 和圆盘部分 30D 之间的环形间隙有助于在边缘 30 和支承环 32 之间不存在粘结的情况下将边缘 30 拧到凸耳 14S 上。

当基底 14 和盖 16 完全接合时，窗口 20 的内表面 20I 和基底 14 的顶部表面协同工作，以便限定封闭的内部体积 48。

按照本发明，一般用标号 50 表示的透明隔板 50 成间隔开的关系安装在流动池 12 内窗口 20 和基底 14 之间。隔板 50 用来将封闭的内部体积 48 细分成空腔 54（图 4）和液体样品室 58。

或许如图 4 中最佳示出的，隔板 50 通过安装肩 32S 贴着安装唇边 14L 的夹紧作用保持在流动池 10 内合适位置。如果希望的话，为了进一步保证这个环形界面的密封整体性，可以在隔板 50 和唇边 14L 之间设置一密封垫 60。

隔板 50 的主体部分 50P 可以用任何合适的材料制成，所述材料在光学上可透过预定波长下的询问辐射，且实际上能将加压流动的液体限制在液体样品室 58 内。隔板具有折射率约为 (1.3) - (1.7)。实际上，隔板由柔软的聚合物材料如含氟聚合物或聚酯制成。如果隔板用含氟聚合物之外的材料制成，则如果希望的话，隔板可以涂装光学上

透明的含氟聚合物材料薄层 50L, 如用于涂层 26 的一部分 26' 的含氟聚合物材料。薄层 50L 的折射率接近隔板 50 的主体部分 50P 的折射率。

隔板 50 在其上具有第一表面 50A 和相对的第二表面 50B。窗口 20 的内表面 20I 同支承环 32 上一部分配合表面 32M 一起与隔板 50 的第一表面 50A 协同工作, 以便限定空隙 54。空腔 54 限定一邻近窗口 20 的内表面 20I 的区域, 所述区域能容纳一种其折射率与隔板和窗口的折射率不同 (约为 0.2) 的材料。

如本文更充分说明的, 隔板与窗口 20 的厚度尺寸相比是较薄的构件。实际上, 隔板具有厚度 “t” (也见图 13A, 13B) 是在 0.005-0.010 英寸 (0.0127-0.0254 cm) 的范围内。

在最简单的实施方案中, 空腔 54 与大气连通, 以便在使用时, 空腔内的物料是空气。因此, 如果流动池在敞开的大气中工作, 则空气将是设置在窗口 20 的两侧上的物料, 且对入射辐射的反射作用最小。然而, 假定适应任何折射作用, 则在空腔 54 内设置一种与流动池中所用大气不同的材料属于本发明的实施方案内。应该理解, 流动池可以在与周围空气不同的氛围中工作。

在隔板 50 紧固在合适位置情况下, 在隔板 50 的第二表面 50B 与内表面 20I 之间限定一空隙或间隙。隔板 50 的第二表面 50B 和窗口 20 之间 (朝平行于轴线 10A 的方向上测得) 的间隙的尺寸用标号 54D 表示。尺寸 54D 的大小是重要的。由于本文关于图 13A 和 13B 更充分说明的原因, 间隙 (朝平行于基准轴线 10A 方向测得) 的尺寸 54D 应至少不小于用来询问待测试液体样品辐射的最大波长的 3 倍。作为例子, 如果询问辐射的最大波长是 700 纳米, 则尺寸 54D 应在 2.1-3 微米范围内。

液体样品室 58 限定在隔板 50 和基底 54 上面对设置的液体流动区 14F 之间。唇边 14L 的内表面用作样品室 58 的周边边界。液体样品室 58 把液体样品限制为在压力下, 沿着从液体供应通道 18 延伸的流动路线 62, 穿过样品室 58 流到液体排出通道 19。液体样品从供应通道 18 的口 18M, 经由入口过渡区 64I、经由测量区 64M、和经由出口过渡区 64J (图 14) 流动到排出通道 19 的口 19M。入口过渡区 64I 限定在过渡表面 14I 和隔板 50 的表面 50B 之间。出口过渡区 64J 限定在过渡表面 14J 和隔板 50 的表面 50B 之间。

测量区 64M (在平行于基准轴线 10A 的方向上测得) 的尺寸 64D 加工成一定大小, 以便当液体在测量表面 14M 的上方通过时保持层流。通常, 这个尺寸 64D 约为 0.010 英寸 (0.0254 cm)。

在优选实施例方案中, 通过在空气腔 54 内设置一个或多个间隔元件保持隔板 50 的第二表面 50B 和窗口 20 的内表面 20I 之间的间隙的尺寸 50D 而同时防止隔板 50 的挠曲或弯曲, 上述间隔元件一般用标号 68 表示。间隔元件 68 优选的是可以在窗口 20 的主体部分 20B 的内表面上整体形成。另外在本发明的设想范围内, 各间隔元件可以在隔板 50 的表面 50B 上形成, 或者用别的方法实际上限定在空气腔 54 内, 而不附接到窗口或隔板二者上。

在图 3, 4 和 5 所示的实施例中, 间隔元件 68 取杆状件 68P 的形式, 所述杆状件 68P 在窗口 20 的主体的内表面上整体形成。杆状件 68P 具有一般是平整的端部。间隔元件 68P 从内表面 20I 伸入空气腔 54 一定距离, 所述距离足够保持空气腔 54 的预定间隙尺寸。因此, 按照间隙的最小尺寸 54D, 间隔件 68P 的轴向长度尺寸为至少 2.1-3 微米。

除了保持空气腔 54 的尺寸 54D 之外, 杆状件 68P 的阵列还防止隔板的挠曲或弯曲, 因此用来在整个测量区 64M 中液体样品 58 的光程长恒定 (应该注意, 在图 4 中, 把杆状件 68P 的平整端部示出为与隔板 50 稍微间隔开仅是用于图示清楚的目的)。

如图 5 中最佳示出的, 杆状件 68P 它们的横断面一般是圆形, 具有平均直径为约 1 密耳 (0.001 英寸) [25 微米]。每个杆状件 68P 都与相邻的杆状件分开一平均距离 68D 为不小于杆状件的横向尺寸 (比如, 直径) 大约 10 倍。

在图 6 和 7 所示的可供选择的实施例中, 间隔元件 68 取一般是圆形粒状结节 68N 的形式。每个结节 68N 是一般圆的构造, 具有平均直径为约 1 密耳 (0.001 英寸) [25 微米] 和高度尺寸与间隙的最小尺寸 54D 一致。每个结节 68N 都与相邻结节分开一平均距离为不小于粒子的平均横向尺寸 (比如, 直径) 的 10 倍。

无论是以杆状件 68P 的形式还是以结节 68N 的形式实施, 间隔元件 68 都不应覆盖窗口 20 的内表面 20I 的面积的大于 3%-10%。优选的是, 间隔元件 68 应覆盖不大于表面 20I 的约 5%。间隔元件 68 可以形成规整的形式 (如杆状件 68P 的情况下所示) 或者随机设置的阵列 (如

结节 68N 的情况下所示)。

杆状件 68P 或结节 68N 优选的是用光刻技术在窗口的主体上形成。一般,光刻技术包括在窗口 20 的内表面上沉积一层聚合物光刻胶材料。将具有规整或随机构造的图案的光掩膜铺放在光刻胶上。例如,光掩膜可以通过用喷墨打印机透明软片的一侧上的结节表面形成,上述喷墨打印机透明软片可以 Hewlett Packard Inc. 购买,并以 HP C3834A 型 Premium Inkjet Transparency Film 作为光掩膜的模板销售。光刻胶在掩膜处于合适位置情况下暴露于光辐射下,同时在聚合物层中产生聚合区和非聚合区。图案中的不想要的材料用化学方法从光致聚合层中溶解,同时留下产生的间隔元件的图案。

在一种特定的制造技术中,使用于窗口的熔凝石英圆盘在湿法清洗岗位中经受经过修改的“RCA 式”清洗,以便除去有机物和金属污染物。“RCA 清洗”是由 RCA 公司开发研究出的工业标准,用于除去晶片中的污染物。石英圆盘浸入 65°C 浴槽中 10 分钟,所述浴槽含 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 的比例为 1:1:6。在圆盘用去离子水漂洗 10 分钟之后,将它浸入含 95% H_2SO_4 的槽中 10 分钟。用去离子水漂洗 15 分钟和用氮气吹干。然后将圆盘真空脱水,并在干燥的氮气气氛中加热和冷却,以便准备薄膜沉积。

柱状间隔元件用光刻胶和照相工具形成。合适的光刻胶是从 Microchem Incorporated, Newton, Massachusetts 作为 NANOTM SU-8 2000 Negative Tone photoresist 购买的那种。这种环氧树脂基光刻胶可以在不同粘度下使用,用于旋涂不同的厚度范围。主要是,调节溶剂(环戊醇)的百分率以便达到正确的粘度。这种光刻胶含有光引发剂和增感剂,所述增感剂“拨入”到 365 nm I-线紫外光。

利用旋涂器如从 Headway Research, Inc., Garland, Texas 购买的那种,将光刻胶涂布到圆盘的平面上。旋涂条件由所希望的间隔元件的高度决定。光刻胶分别在 65°C 和 95°C 的温度下用两级热板烘烤进行软烘烤。烘烤时间与光刻胶的厚度有关。

然后将经过冷却的圆盘在 UV 曝光设备如购自 Optical Associates Inc., San Jose, California 以 OAI HybralignTM Series 500 Mask Alignment and Exposure System 出售的设备上成像。UV 是 365 nm I-UV 线。功率电平为 5 mW/cm²; 曝光时间与光刻胶厚度有关。

接着进行曝光后的烘烤。这是分别在 65℃ 和 95℃ 的两级烘烤。烘烤时间与光刻胶厚度有关。让圆盘缓慢冷却，并在 SU8 显影剂中进行浸入显影。所述 SU8 显影剂购自 Microchem Incorporated。这种显影剂是溶剂，即 PGMEA（聚乙二醇单乙醚乙酸酯）。

在检验之后，将形成图形的圆盘在实验室烘箱中进行硬烘烤。直线升温到 175℃，保温 2 小时，并直线降到室温。

间隔元件也可以用任何其它合适的微型制造法在窗口的表面上形成。

在可供选择的实施例中，间隔元件可以在隔板的第二表面上整体形成。例如，如果利用喷墨打印机透明胶片的聚酯基片材（具有从前表面中剥离的任何胶粘剂涂层）来提供隔板，则片材的相对表面可以显示出结节状表面，所述结节状表面足以保持隔板与窗口的间距。喷墨打印机透明胶片购自 Hewlett-Packard Inc. 并以 HP C3834A 型 Premium Inkjet Transparency Film 销售，所述透明胶片适用于这个目的。

在还有另一个可供选择的实施例中，间隔元件可以设置在空腔 54 内，所述空腔 54 既不附接到窗口上也不附接到隔板上。

为了保持液体穿过样品室 58 的层流，重要的是当液体沿着流动路线 62 前进时不使流动中断。

为此，液体供应通道 18、液体排出通道 19、入口过渡区 64I、测量区 64M、和出口过渡区 64J 全都这样成形，以便在沿着液体流动路线的任何位置处基本上垂直于液体流动路线的平面中所采取的任何横断面都显示基本上是同样的面积。

这种构造在图 8-11 所示的系列立视图中示出。这些不同视图示出液体供应通道 18 在流动池的主体 14B 内（图 8）、在液体供应通道 18 的口 18M 处（图 9）、在入口过渡区 64I 中（图 10）、和在测量区 64M 中（图 11）的配置。因为流动池 10 的构造对称，所以流动路线 62 在出口过渡区 64J 中、在液体排出通道 19 的口 19M 处、和在液体排出通道 19 中的配置分别与图 10、图 9 和图 8 中所示的位置相同。

在优选的情况下，液体供应通道 18 和液体排出通道 19 各都形成基本上是贯穿主体 14B 的圆孔。因此，贯穿通道（比如，图 8）的横断面是圆形形状。由于流动池 10 的几何形状，所以在相应通道 18、

19 的口 18M、19M 处、在过渡区 64I、64J 中、和在测量区 64M 中的横断面基本上是矩形形状（比如图 9-11）。流动池的几何形状是这样，以使这些横断面的面积基本上相等。因此，当沿着流动路线 62 泵送液体时，液体不会遭遇流动不连续性。

另外，在本发明的设想内，液体供应通道 18 和液体排出通道 19 各都可以可供选择地成形为矩形形状。在这种安排中，每个通道都可以由彼此面对的成对基本上是平面壁形成。在至少一对彼此面对的平面壁中的壁在通道的长度上朝通道轴线方向会聚，以便在沿着通道轴线的每个点处每个垂直于通道轴线的平面中都保持均匀的横截面积。

图 12 是按照本发明所述的流动池 10 当在分光光度系统中使用时的示意图，所述分光光度系统一般用标号 100 表示，用于测量加压流动的流体的性质。流体可以是任何希望查明和监测其性质的液态或气态流体。在本讨论中，假定是查明和监测液体颜料或冲淡剂（tint）的颜色性质。

液体材料的各成分计量加入容器 102 中，并通过由搅拌桨叶 104 所产生的混合作用结合。液体材料用泵 108 打循环穿过由管道环路 106 所限定的循环流动路线。不用泵，可以用加压流体（比如，加压空气）沿着流动路线 106 除去闭合容器中的液体。流动路线可以有一个或多个安装开口 108A、108B，所述安装开口 108A、108B 沿着流动路线设置在预定位置处用于待说明的目的。

在一种安排中，流动池 10 通过入口连接管线 110 的出口连接管线 112 连接到循环环路 106 中。连接管线 110、112 分别被设置在流动池 10 中的管接头 18F、19F 接收（图 1）。可以设置相应的压力传感器 114、116，以便监测连接管线 110、112 中压力。

随着液体穿过液体样品室 64 流动，所述液体被分光光度计 118 询问。分光光度计工作，以便直接询问朝向穿过流动池的样品室流动的流体的辐射，并对从流体反射的询问辐射作出响应，以便产生代表其性质的电信号。如果希望的话，分光光度计可以用一种方式安装成利用 3 个测量的方向，如转让给本发明的受让人的美国专利 4 479 718（Alman）中所公开的。

所用的具体分光光度计与液体样品测量的性质有关。对含有有效颜料的液体的颜色测量，优选的分光光度计可以用这种方式安装，以

便将几个（两个或多个）检测器设置成与镜反射的射线成多个相应的角度。每个检测器设置在下述位置之一处：

1) 在由照明射线和镜反射射线所限定的平面（以后简称之为照明平面）内；或

2) 在上述平面外与上述平面成多个相应的方位方向，和与样品穿过样品流动室流动的平面成多个相应预定的倾斜角。

在后一种情况下，分光光度计是测角分光光度计。作为前一种情况的例子，在测量含金属颜料的液体时，可以利用如上所述在3个测量方向处有检测器的分光光度计，如转让给本发明的受让人的美国专利4 479 718（Alman）所公开的。

进一步的颜色信息可以通过将本文所述的流动池10这样定向以便可以进行测量得到，其中穿过流动池的流动方向与上述照明平面成任何任意的方位角倾斜。

还假定分光光度计118已经通过合适的离线校准手续或是通过询问测量板（如果设置一个的话）的表面进行了校准。

图13A是类似于图1的射线示意图，图13A示出本发明的流动池的光运行。在预定波长下的询问辐射的入射射线R朝窗口20的内表面20E的方向传播。窗口20的材料折射率大于流动池周围的介质的折射率。在投射到表面20E上时，窗口上方的介质和窗口材料之间折射率的不一致产生一折射射线R'。折射射线R'穿过窗口传播，直到它遇到窗口的内表面20I。当射线从窗口出射时，窗口的材料和空腔内的材料之间折射率的不一致再次引起射线折射。为了使折射效应减至最小，优选的是介质M和空腔54内的材料相同（比如周围空气）。因而最终折射的射线用与射线R相同的相对于轴线10A的倾斜角朝隔板50方向传播。

射线R穿过空腔54朝隔板50的表面50A方向传播。射线R被隔板50的材料折射。折射的射线R''出射表面50B，并与样品室58中的液体材料相互作用。

如果射线R''遇到液体中的颜料粒子或其它散射实体，则射线R''将镜式反射和扩散式散射，与图1中反射体部位X处发生的相互作用相同。镜式反射的辐射将出射隔板的上表面50A，并穿过空腔54朝窗口20方向传播。

如果空腔 54 的尺寸加工成一定大小，以便防止扩散式散射的辐射短暂地结合到窗口 2 中，则扩散式散射的辐射将经历在隔板中全内反射。由于隔板的厚度“t”（相对于窗口的厚度），所以沿着隔板的平面有足够的侧向距离 D 用于内部反射的辐射令人满意地经历相当大量的二次散射。使辐射以一小于隔板和空间之间界面的临界角的角度重新散射的可能性增加。因此，加强了全内反射能的较大部分出射窗口 20 的可能性。

合适地选择窗口 20 和隔板 50 之间的间隙的尺寸来防止隔板中的光暂结合到窗中，因此增加了将由检测器得到扩散式散射的辐射的量。窗口和隔板必须保持分开足够的距离 $54D$ ，以便防止隔板内发生的全内反射受抑。该称作受抑全内反射的效应实际上是在隔板中全内反射的电场泄漏到窗口材料中，并且当两种具有相同折射率的材料密切接触时发生，达到这样的程度，以致它们相应的并置表面分开一距离小于辐射透入较稀薄介质的深度 l （在这种情况下是隔板和窗口之间的间隙）的距离，或者是损耗波幅在较稀薄的介质中降到它的值的 $1/e$ 所需要的距离。该透入深度“ l ”取决于下述关系式：

$$l = \frac{\lambda \cos \theta_u}{2\pi n_{\text{间隙}} \sqrt{\left[\left(\frac{n_{\text{隔板}}}{n_{\text{间隙}}} \right) \sin \theta_u \right]^2 - 1}}$$

式中：

λ 是光的最大波长；

$n_{\text{隔板}}$ 是隔板的折射率；

$n_{\text{间隙}}$ 是隔板和窗口之间的间隙的折射率，和

θ_u 是隔板内全内反射光射线相对于隔板和间隙之间的界面的垂线的入射角。

用于保证在被较稀薄的介质分开的两个浓密介质之间保持足够的距离以防止受抑全内反射的一般法则是将两个浓密介质分开-尺寸 $54D$ 不小于最大询问波长的 3 倍。

现在转向隔板 50 的厚度尺寸“t”，重要的是该厚度尺寸十分薄。为了回答应该多薄的问题，重要的是记住为什么其折射率与待测量的

材料的折射率接近的较厚窗口使光线中断,以致检测器错误表示材料的真实颜色的问题,如果没有窗口存在,或者如果是观察材料的自由表面,则会看到上述情况。如上面图 1 的讨论方面所述,原因是:

1) 一部分光线穿过窗口的边缘跑出,因此当用检测器看时物体的亮度减小,因为一部分辐射决不会到达该物体,和

2) 窗口由于使来自窗口边缘的散射偏离而发光,因此升高了所检测的反射光谱的本底或基线。

如果隔板插在窗口和待测量的材料之间,或者如果在隔板内,用某种方式防止光线从检测器的视场 F 跑出,则减轻了这两种现象,如图 13A 所示。在下面讨论中,假定检测器的视场 F 的侧向尺寸小于隔板的侧向尺寸 D_p 。

为了完成这点,同时确定测量的材料中一部分扩散式散射光在隔板内遭受全内反射,必须保证在隔板内任何规定的散射射线重新出射之前所横过的侧向距离 D 如图 13 所示小于 $F/2$ 。

参见图 13B,应该注意,由于上述射线可以在表面 50B 与待测量的材料接触的不同点处以不同的角度 θ_{u1} 、 θ_{u2} 、等等或者通式 θ_{ui} 散射,所以由扩散式散射和全内反射射线所横过的总距离 D 包括若干段 d_1 , d_2 等,或者通式 d_i 。如上所述,角度 θ_{ui} 是射线在角方向上散射的散射角,所述散射角大于相对于通常用于表面 50A 处隔板/空气腔界面的系统的临界角 θ_c ,因为假定所考虑的射线是全内反射。现在把 θ_c , 亦即用于隔板/空气腔界面的临界角定义如下:

$$\sin \theta_c = \frac{n_{\text{间隙}}}{n_{\text{隔板}}} \quad \theta_c \leq \theta_{ui} \leq \pi/2$$

如果射线在隔板内产生 m 次反射,它们除第 m 次反射之外每次反射都是全内反射,因为第 m 次反射穿过隔板 50 的上表面 50A 再次出射,所以在横向方向上沿着隔板的侧向尺寸行进的总距离 D 由下式给出:

$$D = d_1 + d_2 + \dots + d_m = \sum_{i=1}^m d_i$$

从几何学上考虑, d_i 一直到但不包括 d_m 的范围内可以由隔板厚度尺寸 t 和散射角 θ_{ui} 计算为:

$$d_i = 2t \tan \theta_{ui}$$

假定在第 m 次反射之后, 射线穿过表面 50A 再出射, 因此 d_m 具有最小值为 0, 而最大值由下式给出:

$$d_{m\max} = t \tan \theta_c$$

因此, 隔板厚度的标准现在可以设定为:

$$D = \left(2t \sum_{i=1}^{m-1} \tan \theta_{ui} \right) + t \tan \theta_m \leq F/2$$

或

$$t \leq \frac{F/2}{\left(2 \sum_{i=1}^{m-1} \tan \theta_{ui} \right) + \tan \theta_m}$$

假定视场 F 由分光光度计制造厂家设定, 则隔板的最大厚度 t 可以通过使不等式右侧保持最小求得, 因此, 使上述公式分母最大。显然, 如果所有 θ_{ui} 至 $\pi/2$, 和 $\theta_m = \theta_c$, 则分母趋向无穷大, 而 t 接近 0, 这就是说, 自由表面测量将捕集所有可能的光线。

然而, 实际上, 如果希望将样品装在闭合系统中, 问题可能是希望捕集的扩散式散射光百分率的情况。假定镜式散射光在第一次散射碰撞之后将从表面 50A 再次出射, 因为它的散射角为 θ_r , 所以在隔板中的折射角按定义小于 θ_c 。

因此, 对扩散式散射光来说, 如果假定测量的样品是 Lambertian 散射体, 并因此所有散射角都是等概率的, 而在接近最坏的情况下, 其中每次与表面 50B 的散射碰撞的最大侧向距离 d ; 由于内反射/散射射线而受到损失, 因此, 从实用观点来看, 设定 θ_{ui} 全都等于它们最大

可能值 $\pi/2$ 的高百分率，其中最大可能叫做 $\theta_{u\max}$ ，并设定 $\theta_m=\theta_c$ ，以使用于上述“t”的不等式的分母最大，但没有接近无限大。因而用于“t”的公式变成：

$$t \leq \frac{F/2}{\left(2 \sum_{i=1}^{m-1} \tan \theta_{u\max}\right) + \tan \theta_c} = \frac{F/2}{(2(m-1)\tan \theta_{u\max} + \tan \theta_c)}$$

或者，利用临界角的定义：

$$t \leq \frac{F/2}{\left(2(m-1)\tan\left(p \frac{\pi}{2}\right) + \tan\left(\sin^{-1} \frac{n_{\text{间隙}}}{n_{\text{隔板}}}\right)\right)}$$

式中，p 是接近 90%-100%的百分率。

为了确定在上述公式中使用什么 m 值，亦即在隔板内散射的次数，必须考虑射线一旦在边界 50B 处与散射中心形成碰撞散射成大于临界角的角度几率与上述射线散射成小于临界角的角度几率的比值。另外，如果假定测量的材料是 Lambertian 散射体，则扩散散射将是各向异性，因此所有角度都是同等可能。因此，情况正是那样，即对散射中心 i 处的隔板/空气腔界面来说，射线散射成大于临界角的角度几率 $P(\theta_{ui} \geq \theta_c)$ 由下式给出：

$$P(\theta_{ui} \geq \theta_c) = \frac{\int_{\theta_c}^{\pi/2} d\theta}{\int_0^{\pi/2} d\theta} = \frac{\left(\frac{\pi}{2} - \theta_c\right)}{\frac{\pi}{2}} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_c\right)$$

同样，如上所述射线散射成小于临界角的角度几率 $P(\theta_{ui} \leq \theta_c)$ 是：

$$P(\theta_{ui} \leq \theta_c) = \frac{\int_0^{\theta_c} d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta} = \frac{\theta_c}{\frac{\pi}{2}} = \frac{2}{\pi}(\theta_c)$$

因此，在 m 次散射事件之后于隔板的表面 50A 处光射线出射的几率是下述几率的累计组合的几率：

- 1) 对 $m-1$ 次散射事件射线散射成大于临界角的角度几率，和
 - 2) 对第 m 次散射事件射线散射成小于临界角的角度几率，
- 或者用数学公式表示：

$$P_m(\theta_{um} \leq \theta_c) = \sum_{i=1}^m P(\theta_{ui} \leq \theta_c) [P(\theta_{ui} \geq \theta_c)]^{i-1}$$

或者

$$P_m(\theta_{um} \leq \theta_c) = \frac{2}{\pi} \theta_c \sum_{i=1}^m \left[\frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_c \right) \right]^{i-1} = \frac{2}{\pi} \theta_c \sum_{i=1}^m \left[\frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_c \right) \right]^{i-1}$$

进行求和，然后将公式简化为：

$$P_m(\theta_{um} \leq \theta_c) = \frac{2}{\pi} \theta_c \frac{\left[1 - \left[\frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_c \right) \right]^m \right]}{\left[1 - \left[\frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_c \right) \right] \right]}$$

倘若光的所希望的百分率 $P_m(\theta_{um} \leq \theta_c)$ 已知，亦即在 m 次散射事件之后再出射并由检测器收集，则该公式可以反演以便解出 m 。我们有：

$$m = \frac{\log \left\{ 1 - \frac{P_m(\theta_{um} \leq \theta_c) \left[1 - \frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_c \right) \right]}{\frac{2}{\pi} \theta_c} \right\}}{\log \left\{ \frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \theta_c \right) \right\}}$$

然后从这些公式,通过作某些假设,可以估计隔板的最大厚度“t”。例如,如果首先假定间隙包括空气,则 $n_{\text{间隙}}=1$ 。另外,如果假定聚酯材料用于隔板,则 $n_{\text{隔板}}=1.65$, 和 θ_c 然后变成 37.3° 。最后,如果希望收集 90% 的光线,则 $P_m=0.9$, 而 m , 即为达到这一目的所需的反射的次数, 变成:

$$m = \frac{\log \left\{ 1 - \frac{0.9 \left[1 - \frac{52.69}{90} \right]}{\frac{37.31}{90}} \right\}}{\log \left\{ \frac{52.69}{90} \right\}} = 4.3$$

此处应该知道,以 $2/\pi$ 开始的一些系数实际上是角度的比值,且此处各角度已转换成以度($^\circ$)为单位。反射分光光度计的常用视场为 $F=0.5''$ 。另外假定,在每个反射事件处,散射角是每个反射事件所横过的最大侧向距离的 $p/2$ 的 90%, 然后将这个结果代入上面用于 t 的公式, 并得到:

$$t \leq \frac{0.5''/2}{2(4.3-1)\tan(0.9 \times 90^\circ) + \tan(37.31^\circ)} = 0.00589''$$

图 14 还示出按照本发明所述的流动池的另一个可供选择的实施例。在这个实施例中,盖具有至少一个加压流体流入通路 70 和至少一个加压流体流出通路 72。流入通路和流出通路各与空气腔 54 连通。

泵 80 在流体回路中分别与流入通路和流出通路 70,72 二者连接。泵 80 由泵控制器 82 控制。控制器 82 按照连接管线 110, 112 (图 11) 中如压力传感器 114, 116 所监测的压力值发出泵控制信号。

流入和流出通路 70, 72 分别加工成一定尺寸, 以使加压流体这样通过空气腔 54, 以便在使用中, 保持隔板和窗口之间的间隔开的关系。

还应该理解, 在该实施例的可供选择的方案中, 窗口可以省去, 而分光光度计的透镜可以有效地用作空气腔 54 的上边界。在这种情况下, 提供合适的手段以便将光度计安装到流动池的主体上。

与上述流动池相比, 本发明也可以取探头设备 150 的形式实施。

如图 15A 和 15B 所示, 按照本发明这方面所述的探头 150 包括外壳件 154, 所述外壳件 154 具有安装在其第一端处的窗口 20, 该窗口 20 可使询问辐射透过。外壳 154 优选的是取一般的细长的管状件的形式。外壳的横断面可以采取任何方便的配置。外壳的外部在一部分长度上如标号 159 处形成螺纹, 因而探头 150 可以安装在安装开口 108A, 108B 内 (图 12)。其它一些合适的安装安排也可以使用。

询问辐射通过一个或多个光纤束 156A-156D 传导向窗口和反射从窗口出射的辐射 (在图中, 光纤 156D 贯穿外壳 154 的中心, 而光纤 156A-156C 围绕外壳的内部排列, 另一些合适的安排也可以使用)。每个光纤都可以用合适的夹具 158 固定在外壳 154 内。可以设置一些用于将辐射传导到窗口和从窗口传导的可供选择的装置, 如内部镜面。

询问辐射可透过的隔板 50 安装在外壳 154 的端部处与窗口 20 成间隔开的关系。隔板 50 具有在其上的第一表面和第二表面。隔板 50 的第一表面 50A 与窗口 20 面对并协同工作, 以便在它们之间限定一空腔 54。隔板 50 和窗口 20 之间的间距是这样, 以便防止从液体反射的辐射渐消失地结合到窗口 20 中, 上述液体设置成与隔板的第二表面 50B 接触, 因此所反射的辐射在隔板 50 中而不是在窗口中经历全内反射。

在使用中, 再参见图 12, 探头 150 可以用外螺纹 159 安装到开口 108A 和/或 108B (或流动路线内任何其它方便位置处)。如在流动池的情况中那样, 来自合适光源的询问辐射传导向窗口。入射辐射传导

到反射型分光光度计。

实例

通过按照本发明所述的流动池所提供的光线中断方面的预防及色度和颜色灵敏度方面的改进可以从下面实例理解。

样品 1 是有机冲淡剂，所述有机冲淡剂从 E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington Delaware 购买，如冲淡剂 853J，有机冲淡剂与适量的白色混合基料混合，以便提供全光谱信息。样品 2 是同样有机冲淡剂掺有 0.32% 不饱和的黑色色料，所述黑色色料可从 E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington Delaware 购买，如冲淡剂 806J。

利用 3 种仪器即参考仪器，现有技术对照仪器、和本发明的仪器中的每一种对两种液体样品即样品 1 和样品 2 进行反射度与波长的关系曲线测量。

参考仪器是一种转盘系统，一般如德国专利 DE 25 25 701 中所述。液体样品 1 和 2 用有槽的容器分开涂布到转盘的表面和自由表面上，并进行反射度测量。选定从这个仪器进行的反射度测量作为参考标准，因为它们最接近显示如人眼所看到的样品的颜色外观。湿法自由表面测量接近用本申请的背景部分中所述的干法自由表面测量技术所采用的那些。

现有技术对照仪器是一种一般如美国专利 4 511 251 (Falcoff 等) 中所述的闭合式流动池系统。泵送液体样品 1 和 2 穿过流动池。由于流动池的构造，每个样品都随着样品通过流动池而与流动池的窗口密切接触。

本发明的仪器是具有按照本发明所述的隔板的闭合式流动池，基本上如本文所述和如图 2-7 中所示。

对每种仪器来说，每种液体样品的反射度都用 MA90BR 型分光光度计进行测量，所述 MA90BR 型分光光度计购自 X-Rite, Incorporated, Grandville, Michigan。

每组测量用的 CIELab76 值 L, a, b 都用反射光谱进行计算。色度 (C^*_{ab}) 用 CIELab76 下述形式体系进行计算：($C^*_{ab} = [a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$)。

还计算用每种仪器对样品 1 和 2 测得的反射度值之间的变化 ΔL , Δa 和 Δb 。

所有测得和计算的结果都在下表中列出。当用每种仪器测量时的

反射度与波长关系曲线图在图 16 中示意示出。

表

nm	参考 仪器	参考 仪器	现有技术 对照仪器	现有技术 对照仪器	本发明 仪器	本发明 仪器
	样品1	样品2	样品1	样品2	样品1	样品2
400	0.0953	0.0953	0.1504	0.1507	0.1239	0.1244
410	0.1059	0.1058	0.1662	0.1665	0.1330	0.1337
420	0.1094	0.1094	0.1719	0.1720	0.1354	0.1358
430	0.1112	0.1112	0.1738	0.1736	0.1363	0.1366
440	0.1123	0.1123	0.1744	0.1742	0.1366	0.1372
450	0.1122	0.1121	0.1749	0.1747	0.1361	0.1366
460	0.1119	0.1120	0.1733	0.1734	0.1351	0.1357
470	0.1121	0.1122	0.1726	0.1726	0.1346	0.1354
480	0.1126	0.1128	0.1734	0.1731	0.1347	0.1354
490	0.1143	0.1143	0.1750	0.1748	0.1355	0.1361
500	0.1169	0.1168	0.1773	0.1772	0.1375	0.1380
510	0.1208	0.1208	0.1816	0.1813	0.1412	0.1419
520	0.1282	0.1283	0.1905	0.1899	0.1478	0.1487
530	0.1406	0.1409	0.2046	0.2040	0.1596	0.1604
540	0.1586	0.1586	0.2232	0.2230	0.1760	0.1766
550	0.1852	0.1852	0.2520	0.2514	0.2004	0.2010
560	0.2301	0.2298	0.2990	0.2976	0.2417	0.2425
570	0.3013	0.3002	0.3693	0.3676	0.3078	0.3085
580	0.3971	0.3937	0.4579	0.4542	0.3991	0.3980
590	0.5135	0.5042	0.5593	0.5529	0.5155	0.5087
600	0.6307	0.6143	0.6543	0.6434	0.6377	0.6221
610	0.7301	0.7057	0.7335	0.7146	0.7410	0.7141
620	0.7977	0.7644	0.7853	0.7580	0.8049	0.7697
630	0.8390	0.7929	0.8093	0.7786	0.8364	0.7976
640	0.8645	0.8075	0.8178	0.7856	0.8510	0.8106
650	0.8797	0.8172	0.8227	0.7894	0.8584	0.8169
660	0.8908	0.8254	0.8260	0.7915	0.8626	0.8204
670	0.8989	0.8341	0.8287	0.7927	0.8649	0.8222
680	0.9065	0.8425	0.8308	0.7931	0.8667	0.8235
690	0.9160	0.8499	0.8319	0.7927	0.8695	0.8256
700	0.9273	0.8574	0.8325	0.7918	0.8731	0.8283
L	62.12	61.57	66.23	65.86	63.16	62.75
a	43.79	42.13	35.86	34.81	41.78	40.25
b	38.18	37.24	30.09	29.47	33.61	32.76
Chr	58.10	56.23	46.81	45.61	53.62	51.90
ΔL		-0.55		-0.37		-0.41
Δa		-1.66		-1.05		-1.52
Δb		-0.95		-0.62		-0.85

讨论 在测量光谱的蓝色区（400-500 nm）中，现有技术对照与参考仪器和本发明的仪器相比，显示升高的反射度值。相反，在测量光谱的红色区（600-700 nm）中，由现有技术对照仪器所产生的值低于参考仪器和本发明的仪器二者的值。在蓝色光谱区中增加的反射度基线和红色光谱区中减小的反射度峰值可以认为应归因于来自窗口

的光能的中断和损失，如背景技术中所述。

参考仪器的色度值为 58.10，而现有技术对照仪器的色度值为 46.81，及本发明仪器的色度值为 53.62。参见上表，用现有技术对照仪器和本发明的仪器测得的色度之间的差值为 11.29。用本发明的仪器和参考仪器测得的色度之间的差值为 4.48。改进可以通过采取两个差值之间的差值来量度，所述差值为 6.81。因此，相对改进仅为 $6.81/11.29$ ，或 $\sim 60\%$ 。因此，本发明仪器提供优于现有技术对照仪器的有效改进。

变化 Δa 和 Δb 的对照揭示出，与现有技术对照仪器相比，本发明仪器还提供好得多的颜色灵敏度。

参考仪器记录样品 1 和样品 2 之间的变化 Δa 和 Δb 分别为 -1.66 和 -0.95。现有技术仪器记录 Δa 为 -1.05 和 Δb 为 -0.62，而本发明的仪器记录的 Δa 为 -1.52 和 Δb 为 -0.85。为了确定本发明仪器和现有技术仪器的灵敏度，仅需要计算现有技术仪器和本发明的仪器二者占参考仪器所记录的总变化的百分率。这可以通过对每种仪器形成与参考仪器的 Δa 和 Δb 的比值做到。就是，

Δa 现有技术仪器 $1.05/1.66=63\%$

本发明仪器 $1.52/1.66=91\%$

Δb 现有技术仪器 $0.62/0.95=66\%$

本发明仪器 $0.85/0.95=89\%$

对 Δa 和 Δb 二者来说，本发明仪器记录对自由表面测量的颜色变化的灵敏度约为 90%，而现有技术对照仪器显示它们灵敏度分别是在 63% 和 66% 之下。

从上述情况可知，本发明的流动池提供优于现有技术系统的相当大的优点。

本发明避免了当流动池的窗口与待测试的液体密切接触时所存在的问题。通过使用隔板来限制加压液体样品，所述薄板足够薄以便减轻光线的中断和伴随的色度损失，本发明有利于通过反射光谱法进行湿的液体在闭合系统中的颜色测量，所述颜色测量令人满意地产生一致的结果，并有把握地预言湿法读数也与干法中的标准匹配。

在隔板后面间隔元件或加压流体的存在提供足够的强度。以便防

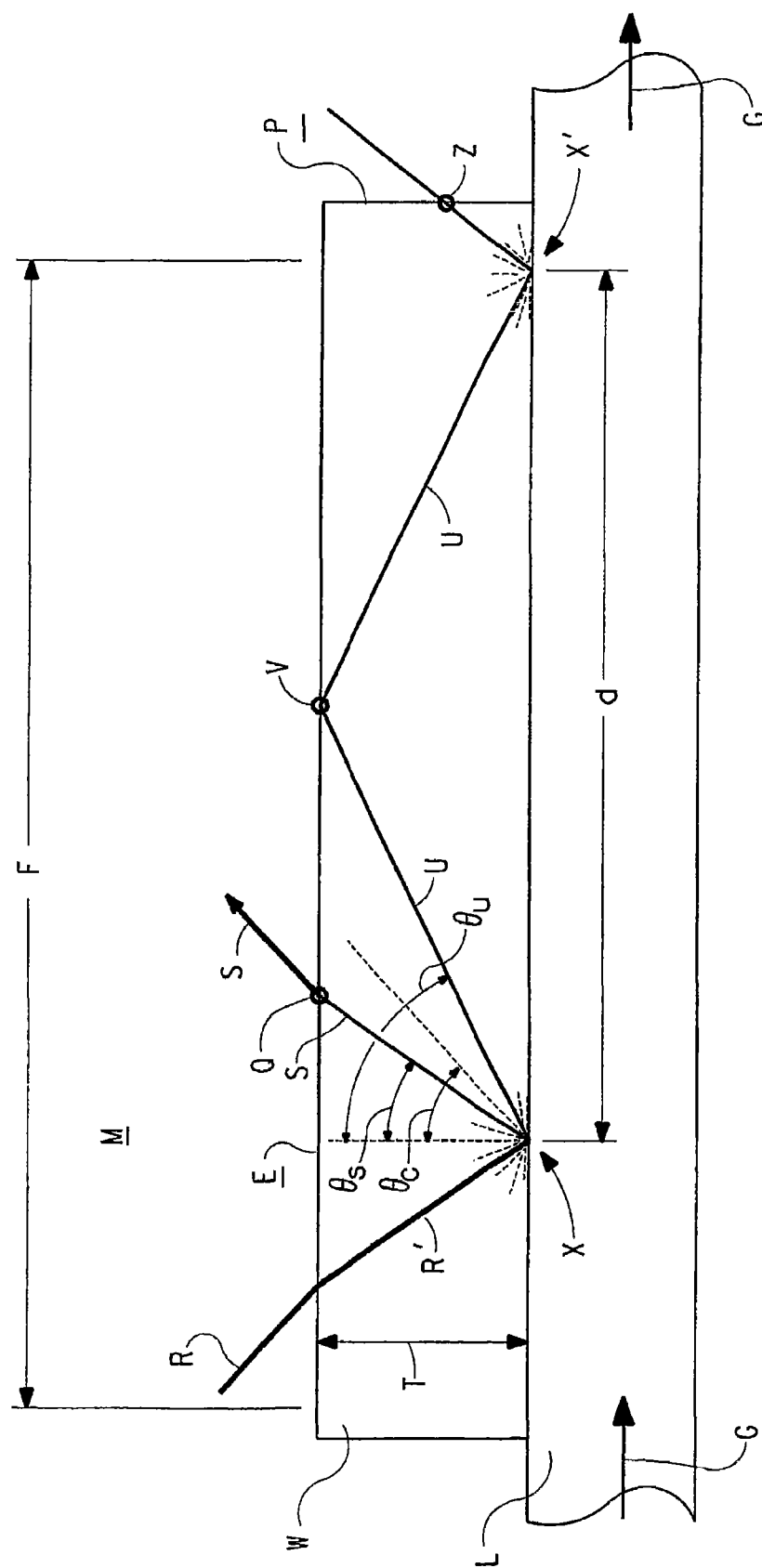
止当样品是在压力之下时可能发生的弯曲。因此，本发明解决了因注意使用有窗口的系统而产生的强度（厚度）与色度损失的表面上矛盾的问题。

通过提供含氟聚合物材料的涂层，流动池能快速地（在 1-2 分钟内）清洁，以便测量的周期时间与生产过程变化相比极小。

由于本发明的流动池实施例或探头实施例可以插在加压液体的流动路线中，所以测试样品的输送可以快速而方便地完成。这使颜色测量能更快地进行。

而且，由于流动池或探头可以在闭合系统的范围内工作，所以流动池和探头可以在可能包含爆炸性气氛的环境中放置在设备底面上。

该领域的技术人员利用如上所述本发明的技术可以对本发明进行许多修改。这些修改可以认为都属于如所附权利要求所述本发明的考虑范围内。



1

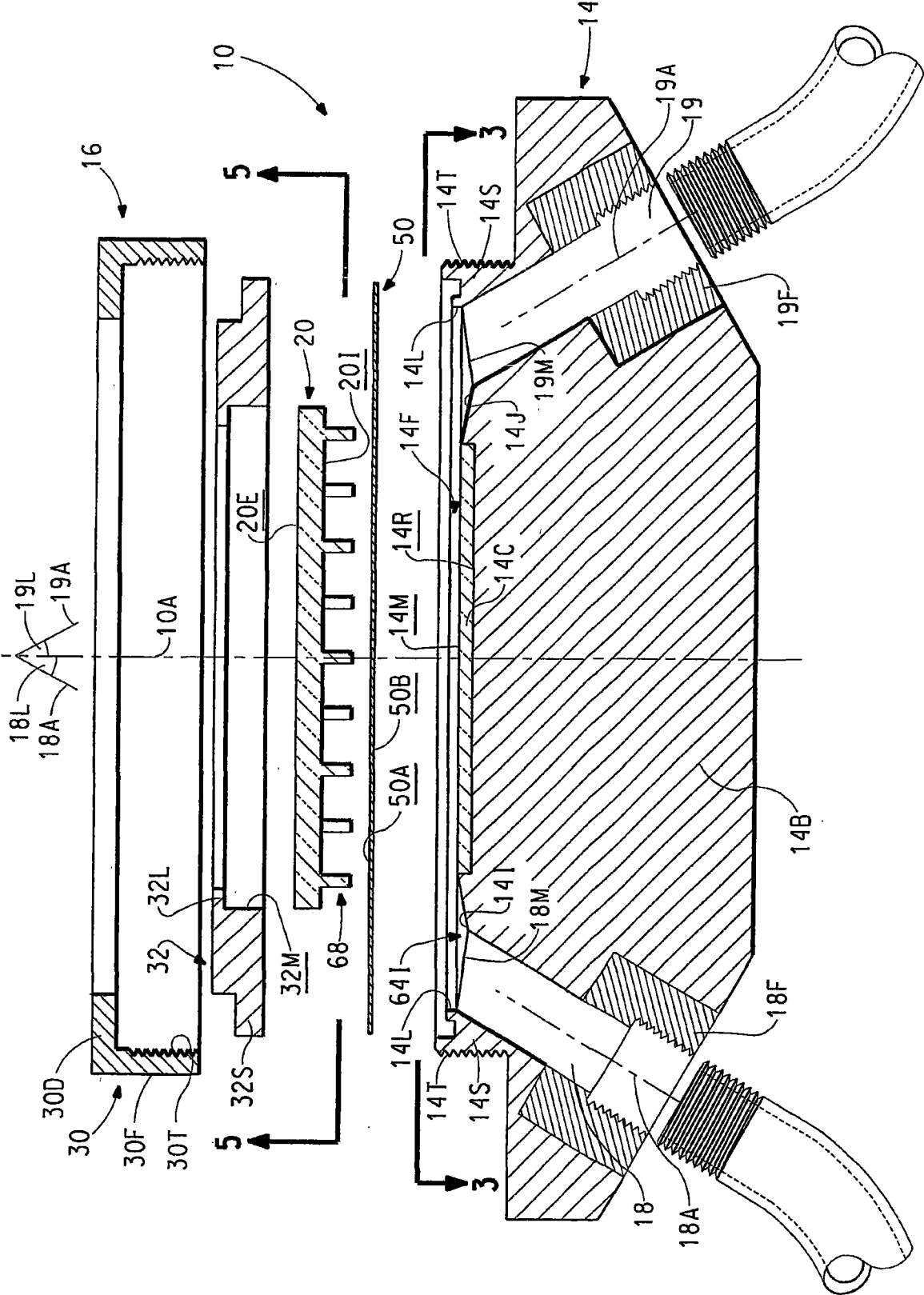


图 2

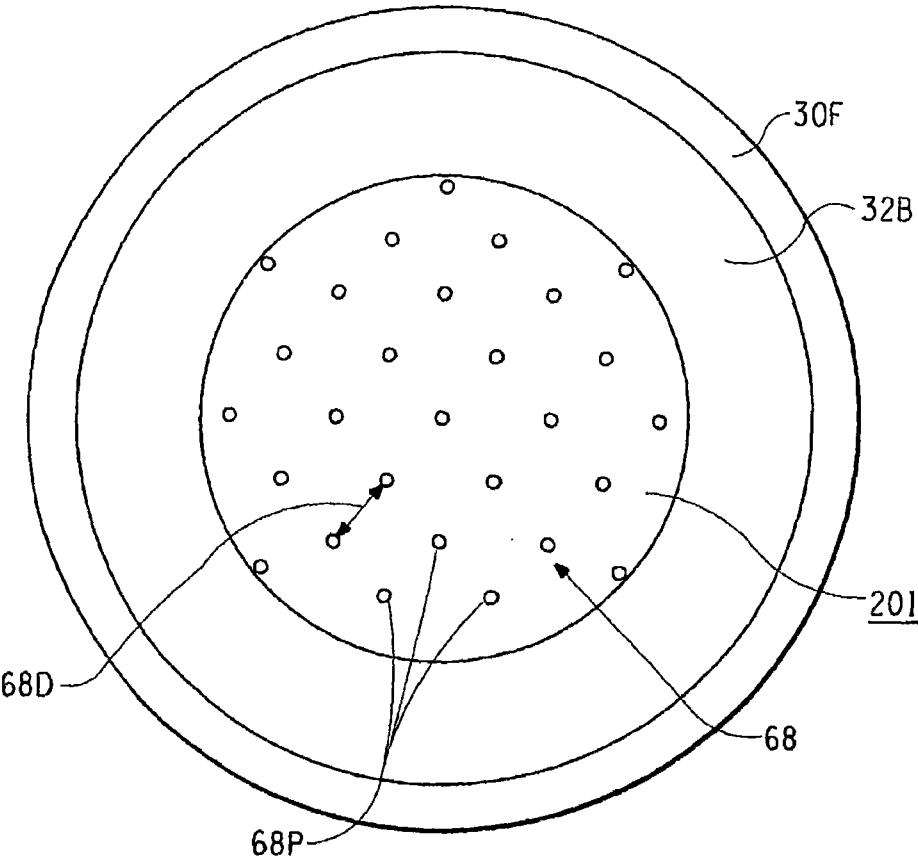


图 5

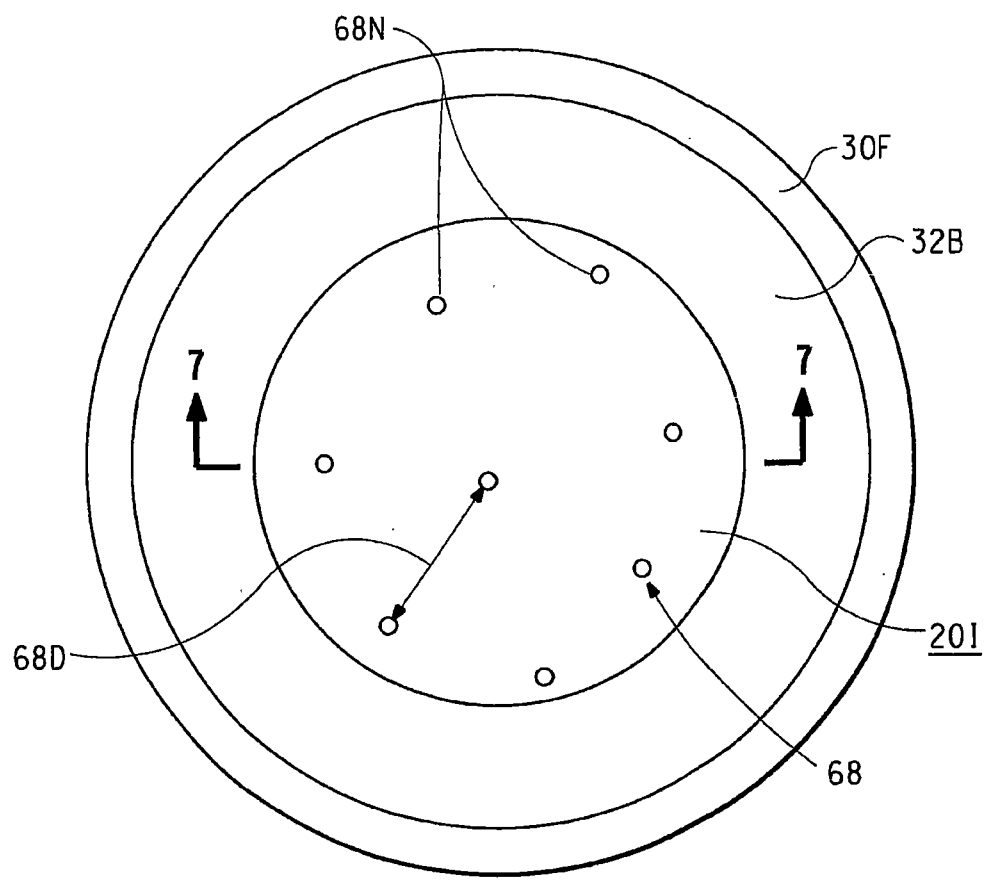


图 6

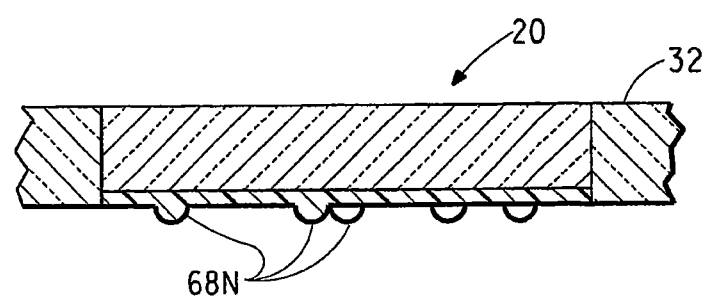


图 7

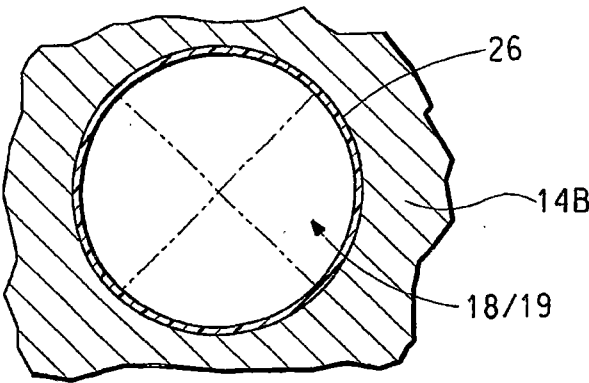


图 8

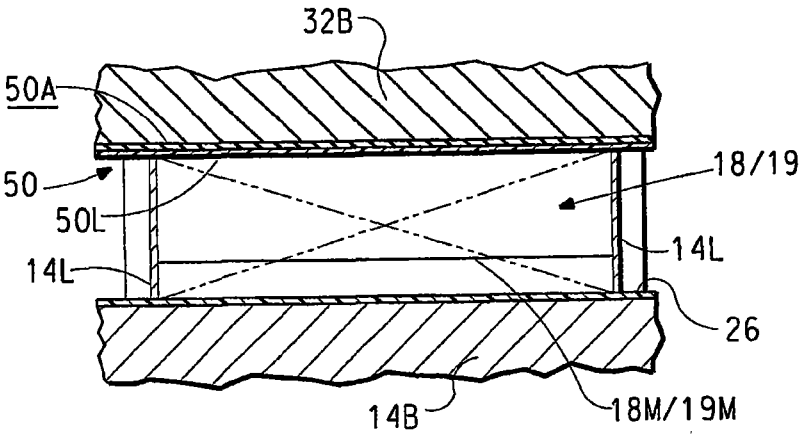


图 9

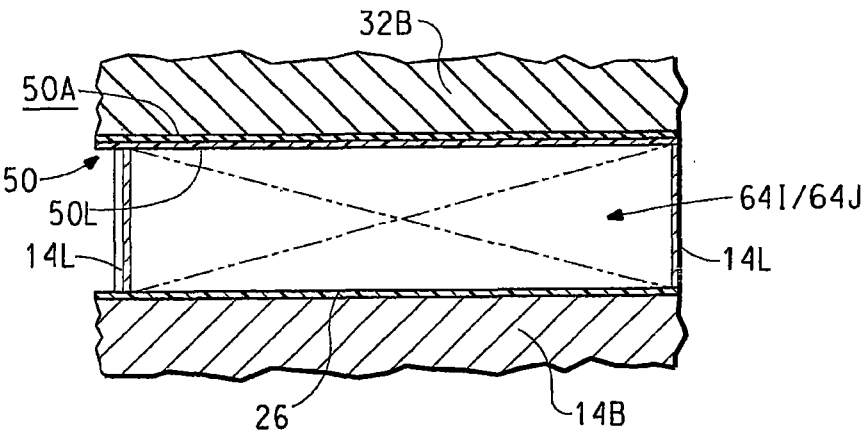


图 10

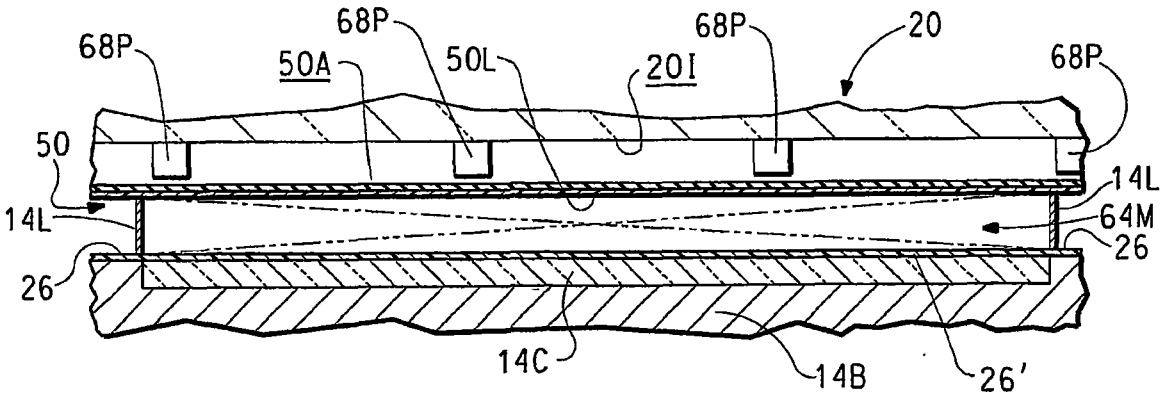


图 11

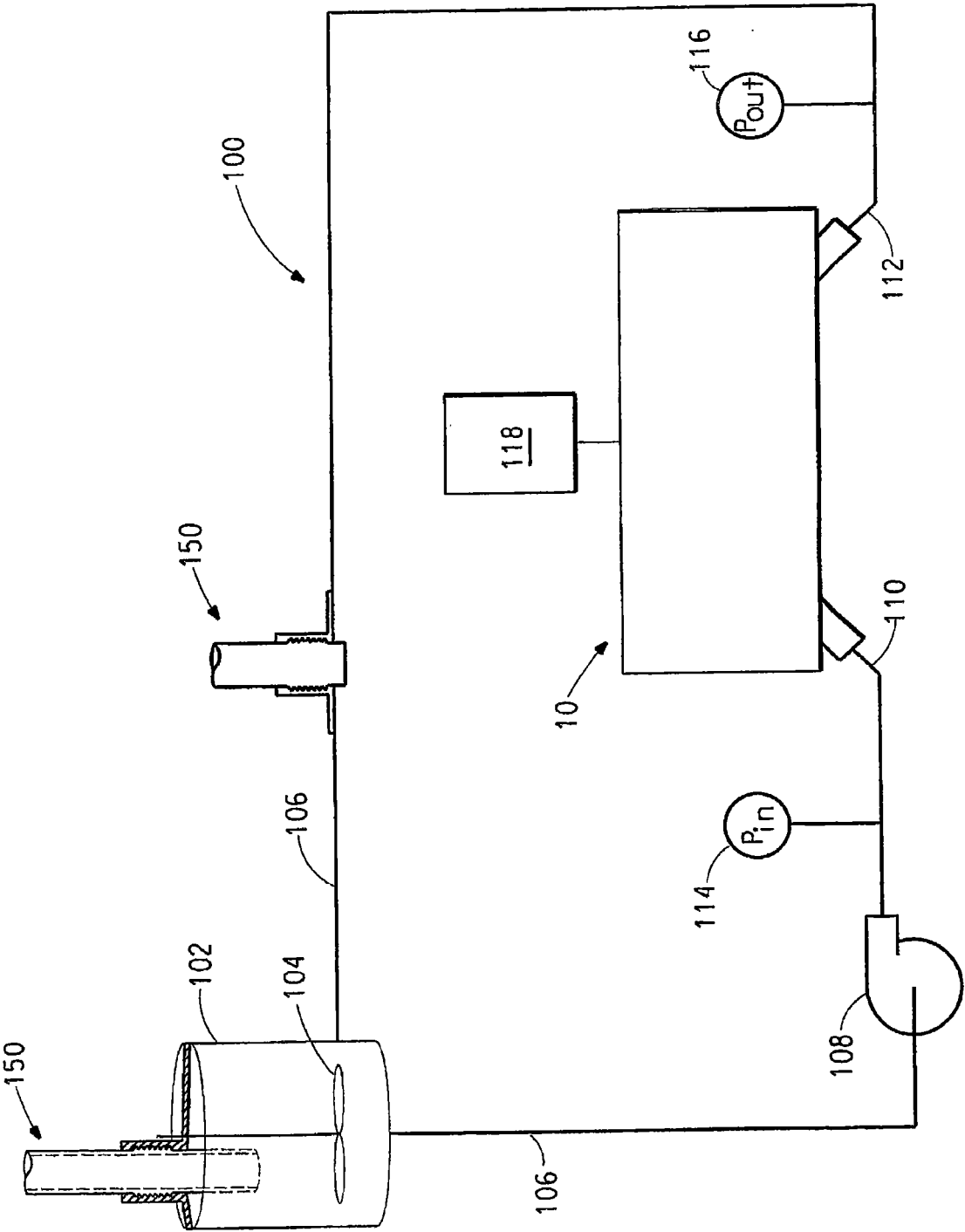


图 12

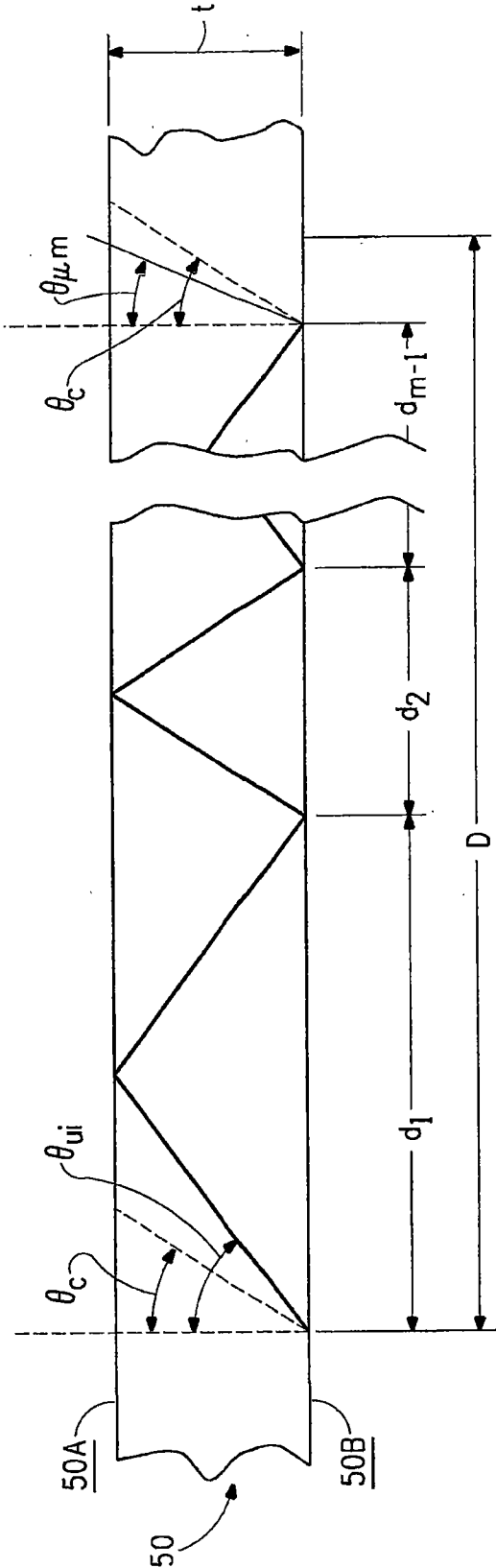


图 13B

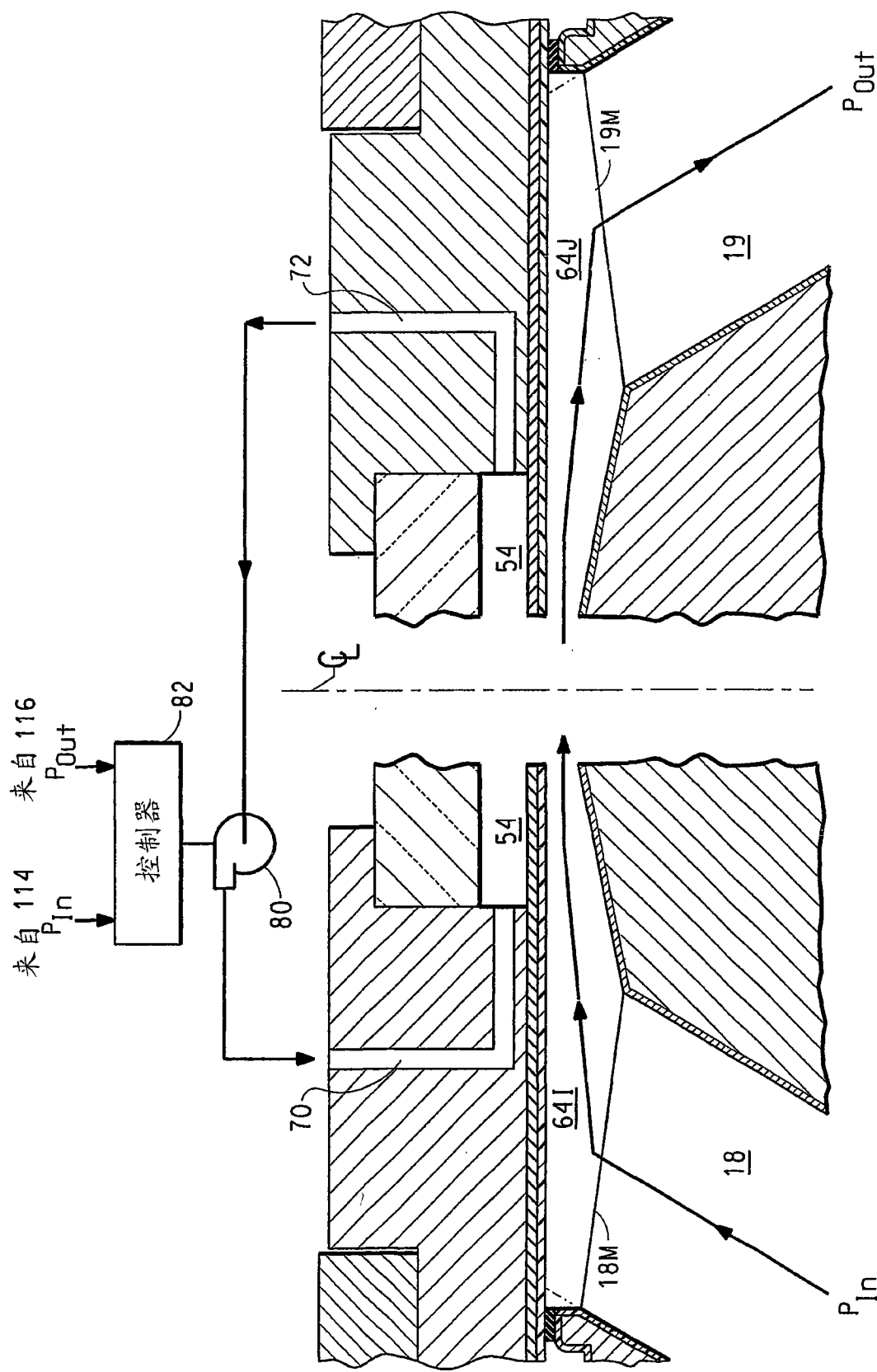


图 14

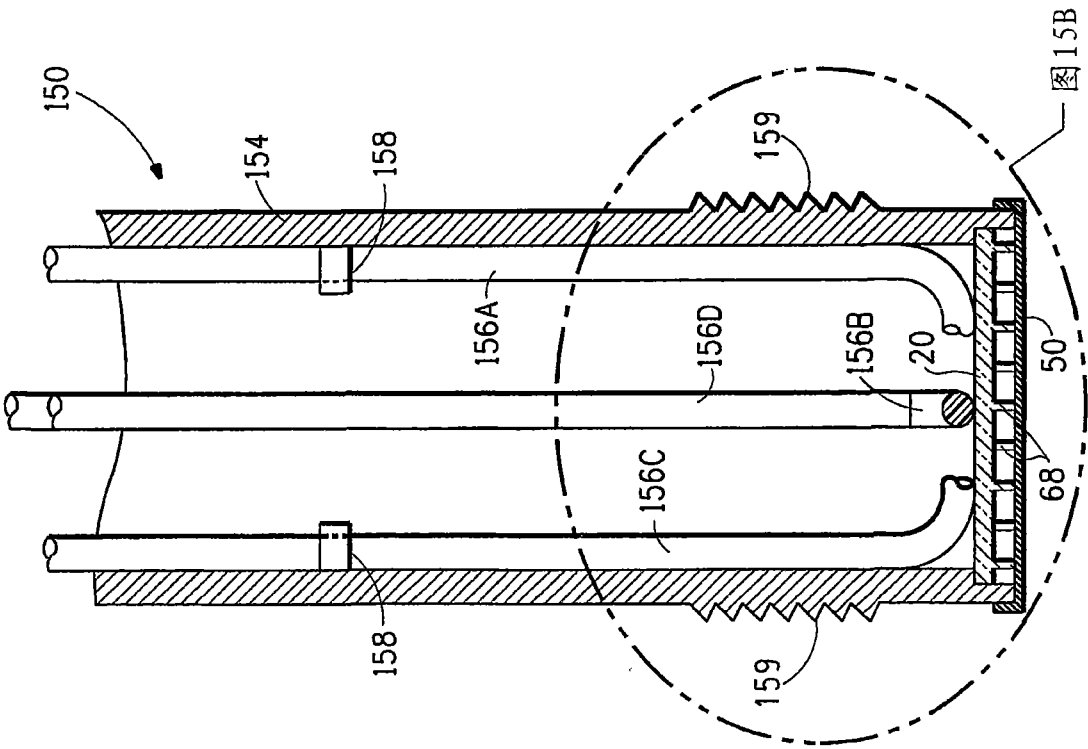


图 15A

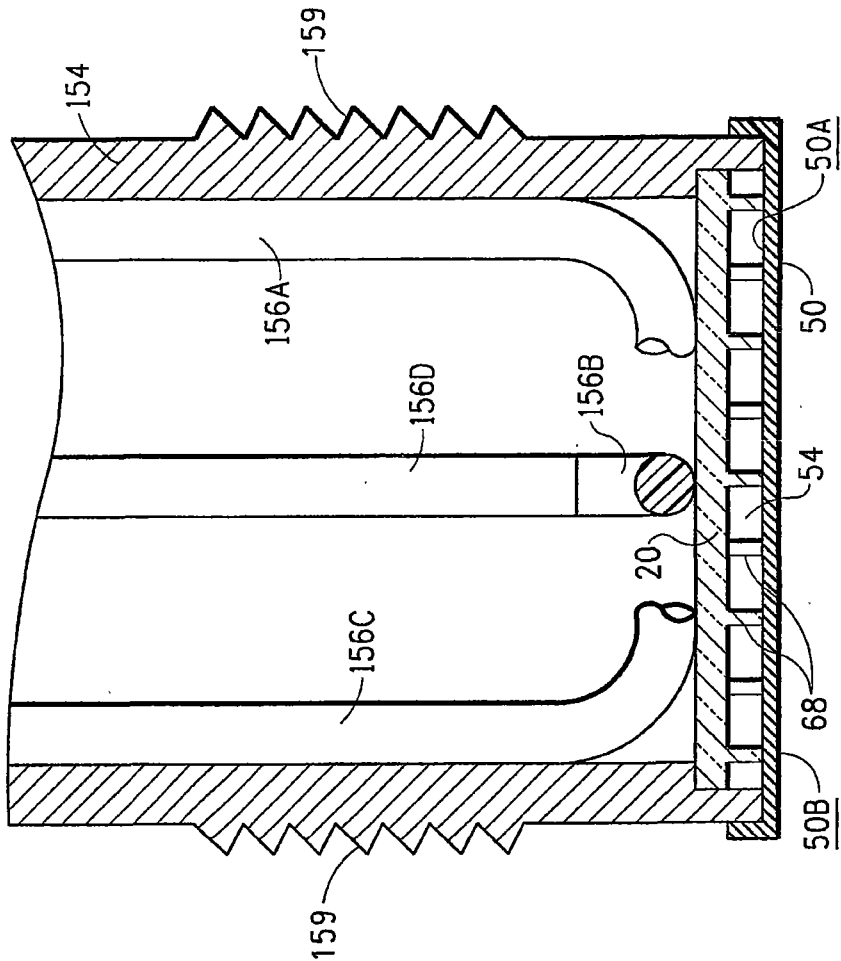


图 15B

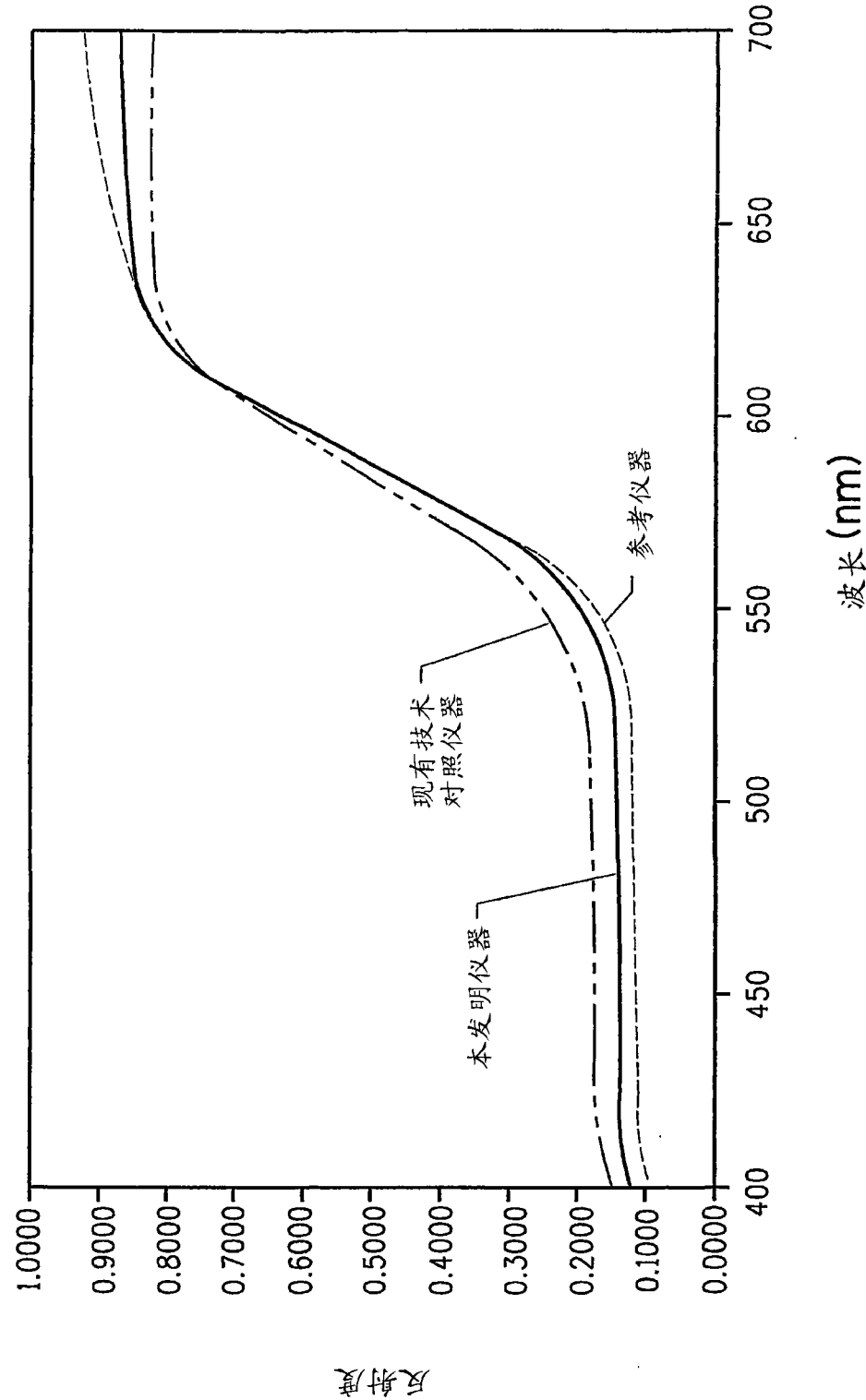


图 16