

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 880919 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **880919**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
G01N 13/04

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date **26.02.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **26.02.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **28.08.1988**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

27.02.1987 DE P_3706361.8

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Forschungszentrum Jülich GmbH, Postfach 1913 5170 Jülich, Germany, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Steudle, Ernst, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Böling, Gerd, Germany, SAKSA, (DE)

3 •Zillikens, Josef, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Osmoosikennojen avulla tapahtuva liuotinaineeseen liuenneiden aineiden pitoisuuden määrittämenetelmä.

Förfarande med hjälp av osmotiska celler för bestämning av halten av sådana ämnen som är lösta i ett lösningsmedel.

Osmoosikennojen avulla tapahtuva liuotinaineeseen liuenneiden aineiden pitoisuuden määrittäminen

Keksintö koskee menetelmää määrittää liuotinaineeseen liuenneiden aineiden pitoisuuksia mahdollisimman jäykän seinämän omaavan osmoosikennon avulla osmoosikennossa olevan hydrostaattisen paineen mittaamiseksi painemittauslaitteen ja liuotusaineelle mahdollisimman suuren johtavuuden omaavan ja mahdollisimman suuren aineen pidätyskyvyn omaavan kalvon avulla, jonka kautta osmoosikennossa oleva osmometriliuos saatetaan kosketukseen ainepitoisuudeltaan tutkittavan aineen kanssa, jonka jälkeen seuraavaksi, käyttäen sopivaa, kalvon kautta osmometriliuoksen kanssa kosketukseen saatettua liuosta sekä sopivaa osmometriliuosta asetetaan työpaine P_0 ja havainnoidaan se, minkä jälkeen liuoksen tutkittavaan liuokseen vaihtamisen jälkeen määritetään läpäisemättömän aineen tai aineiden ja läpäisevän aineen pitoisuus tutkittavassa liuoksessa.

Keksintö koskee edelleen laitetta liuotinaineeseen liuenneen aineen määrittystä varten patenttivaatimuksen 3 menetelmän suorittamiseksi käyttäen yhtä astiaa ja ainakin yhtä mittauspäättä, joka koostuu mittauslaitteella varustetusta osmoosikennosta, jossa on jäykkä metallinen tai muovinen seinämä ja suljettavat osmometriliuoksen sisään- ja ulostuloputket, ja jonka kalvolla on suuri kimmokerroin ja riittävän suuri pidätyskyky tutkittavassa liuoksessa olevalle aineelle, jolloin osmoosikennon tilavuuden suhde kalvon pinta-alaan on korkeintaan 0,2 mm, ja jolloin säiliön sisätilaan on laitettu kalvoon rajoittuva mittauspää tai -päitä, ja jolloin säiliö on valinnan mukaan täytettävissä työpaineen P_0 säätöliuoksella, tutkittavalla liuoksella ja joissain tapauksissa vakausliuoksella.

Edellä oleva menetelmä ja laitteet ovat tunnettuja julkaisusta DE-OS 35 25 668. Ne toimivat liuoksessa olevien aineiden määrittämisessä silloin, kun liuoksessa on kaksi tai useampia aineita (toinen kalvon suhteen sen läpäisevä, ja yksi tai useampia sitä läpäisemättömiä aineita).

Julkaisusta DE-OS 35 25 668 tunnetaan menettelytapa (menetelmä Ia) mitata riittävällä nopeudella osmoosikennossa olevan tutkittavan liuoksen puhtaaseen liuokseen vaihtamisella näin asettuva minimipaine $P_{\min}$ sekä sitä seuraavalla paineen nousulla asettuva loppupaine P_E , jolloin vakausarvojen mittauksen jälkeen läpäisemättömän aineen tai aineiden pitoisuus tutkittavassa liuoksessa ilmoitetaan paine-erosta $P_O - P_E$, ja liuoksessa olevien läpäisevien aineiden pitoisuus erosta $P_E - P_{\min}$. Tällöin voidaan menetellä myös niin, että ilmoitetaan läpäisemättömien (C_{imp}) aineiden ja läpäisevien (C_s) aineiden määrä tutkittavassa liuoksessa vakaamalla mittausjärjestelmä liuosten avulla, jotka sisältävät läpäisemättömiä ja läpäiseviä aineita erilaisina tunnettuina pitoisuuksina, jolloin läpäisevien aineosien määrityksessä on huomioitava, että vakausliuokset sisältävät läpäisemättöntä ainetta suunnilleen samanlaisen pitoisuuden kuin tutkittava liuos, jolloin läpäisevän aineen pitoisuus saadaan käyrästä $(P_E - P_{\min}) = f(C_s)$, ja läpäisemättömien aineiden pitoisuus käyrästä $(P_O - P_E) = g(C_{\text{imp}})$. $(P_O - P_E) = g(C_{\text{imp}})$ kuvaa jokaisessa tapauksessa suoraa, kun taas $(P_E - P_{\min}) = f(C_{\text{imp}})$ voi poiketa suorasta muodosta, koska $t_{\min}$ riippuu sekoitussuhteesta $\sigma_s \cdot C_s / C_{\text{imp}}$.

Julkaisusta DE - OS 35 25 668 tunnetaan edelleen menettelytapa (menetelmä Ib), jossa tutkittavan liuoksen sellaiseen liuottimeen vaihtamisen jälkeen, jolla ilmoitetaan osmoosikennoon säätyvä minimipaine $P_{\min}$, aika $t_{\min}$, jonka sisällä minimipaine $P_{\min}$ säätyy, nopeusvakio k_s minimipainetta seuraavalle eksponentiaaliselle paineen nousulle ja paineen nou-

sua seuraava säätyvä loppupaine, ja tämän jälkeen lasketaan läpäisevän aineen pitoisuus C_s^0 yhtälöstä

$$P_E - P_{\min} = \sigma_s \cdot RT \cdot C_s^0 \cdot \exp(-k_s \cdot t_{\min}), \quad (1)$$

jossa $R = 8,31434 \text{ J/K mooli}$,

$T = \text{absoluuttinen lämpötila,}$

ja $\sigma_s = s:n \text{ heijastuskerroin,}$

ja läpäisemättömän aineen tai aineiden pitoisuus (C_{imp}^0) lasketaan yhtälöstä

$$P_O - P_E = RT \cdot C_{\text{imp}}^0 \quad (2)$$

Tunnettua menetelmää käytettäessä käytetään mahdollisimman jäykkää osmoosikennoa, so. osmoosikennoa, jonka seinät ja kalvo ovat jäykkiä, niin että osmoosikennon tilavuuden muutokset ovat menetelmää käytettäessä huomaamattoman pieniä. Tätä menetelmää käytettäessä ovat voimassa yhtälöt 1 ja 2.

Kuitenkin siinä tapauksessa, etteivät kenno ja kalvo ole riittävän jäykkiä, ja määrittelyn suorituksen yhteydessä ilmeneviä tilavuuden muutoksia ei voi jättää huomioon ottamatta, mitataan tätä varten tarkoitettulla laitteella tilavuuskimmo-kerroin ϵ , jonka jälkeen läpäisevän aineen pitoisuus C_s^0 saadaan yhtälöstä

$$P_E - P_{\min} = \frac{\epsilon}{\epsilon + RT \cdot C_{\text{imp}}^0} \cdot \sigma_s \cdot RT \cdot C_s^0 \cdot \exp(-k_s \cdot t_{\min}) \quad (3)$$

ja läpäisemättömän aineen pitoisuus C_{imp}^0 yhtälöstä

$$P_O - P_E = \frac{\epsilon}{\epsilon + RT \cdot C_{\text{imp}}^0} RT \cdot C_{\text{imp}}^0 \quad (4)$$

Menettelytavoissa Ia ja Ib käytettävällä kalvolla on oltava

mahdollisimman suuri läpäisevyys liuottimelle ja riittävän suuri pidätyskyky liuenneille aineille. Kalvon aineiden pidätyskyky on riittävän suuri silloin, kun läpäisevän aineen vaihto kalvon läpi puhtaan liuottimen kalvon läpi tapahtuvaan vaihtoon verrattuna on hidastunut siten, että puhtaan liuottimen vaihtojakson aikana läpäisevän aineen vaihto on vain vähäistä, ja kun tämän lisäksi läpäisemättömän aineen vaihto kalvon läpi verrattuna läpäisevän aineen vaihtoon on niin hidastunut, ettei läpäisevän aineen vaihdon aikana tapahdu minäänlaista merkittävää läpäisemättömän aineen vaihtoa, so. kun läpäisevän aineen nopeusvakio k_g on riittävän suuri läpäisemättömään aineeseen nähden, ja kun läpäisemätön aine ei tutkimuksen aikana käytännössä pääse kalvon läpi. Tämä tarkoittaa toisaalta, että aine on määrättyllä kalvolla katsottava läpäiseväksi, jos se menetelmää käytettäessä viivyyttyy puhtaaseen liuottimeen verrattuna, mutta menee kuitenkin läpäisemättömään aineeseen verrattuna riittävän nopeasti kalvon läpi. Vastaavasti on aine katsottava läpäisemättömäksi silloin, jos se ei menetelmää käytettäessä käytännöllisesti läpäise kalvoa. Tässä mielessä voi aine myös olla käytännöllisesti läpäisemätön, vaikka heijastuskerroin $\sigma_g < 1$, kun sen läpäisevyys (so. k_g) kalvossa on riittävän pieni.

Tunnetussa menetelmässä käytetään osmoosikennon työpaineen P_0 säädössä sellaista osmometriliuosta jossa on läpäisemätöntä ainetta, niin että osmoosikennoon kehittyy työpaine P_0 kalvoon kohdistuvan osmoottisen paine-eron johdosta.

Tutkittavan liuoksen vaihdon liuottimeen täytyy tapahtua hyvin nopeasti verrattuna puhtaan liuottimen kalvon läpi virtauksen puoliaikaan, joka voi olla sekunttien luokkaa.

Tunnetun vaihtoehtoisen menettelytavan Ib suorituksessa on ensimmäiseen suoritustapaan Ia verrattuna ilmoitettava lisäksi aika $t_{\min}$ molempien liuosten vaihtotapahtuman (liuottimien vaihtuminen tutkittavaan liuokseen) alusta vähimmäispaineen $P_{\min}$ säätymiseen saakka, sekä minimipainetta seuraavan

paineennousun nopeusvakio k_g , joka on läpäisevän aineen kalvon läpäisyn seuraus. Ennen menettelytavan Ib suorittamista on sitäpaitsi määrättävä tunnetulla tavalla heijastuskerroin σ , joka on määrättyllä kalvolla ja määrättyllä liuottimella aina vakio.

Julkaisusta DE-OS 35 25 668 tunnetaan tämän lisäksi menetelmäksi II kutsuttu menetelmä, joka koostuu menetelmistä IIa ja IIb. Tässä tunnetussa menetelmässä mitataan liuottimen tutkittavaan liuokseen vaihtumisen jälkeen osmoosikennon paineen alenemasta paine/aikakäyrän alkukaltevuus $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{t=0}$, ja ilmoitetaan saatu tulos

$$X_1 = \sigma_1 \cdot C_1 + \sigma_2 \cdot C_2 \quad (6)$$

joko vakausarvojen tai yhtälön

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{t=0} = \frac{A_0 \cdot L_p \cdot \epsilon \cdot RT}{V_0} (\sigma_1 \cdot C_1 + \sigma_2 \cdot C_2) \quad (5)$$

avulla.

Siinä ovat

- A_0 kalvon tehollinen pinta-ala,
- V_0 osmoosikennon tilavuus,
- L_p kalvon hydraulinen johtokyky,
- ϵ osmoosikennon tilavuusjoustomoduuli,
- $R = 8,31434 \text{ J/K mooli}$
- T = absoluuttinen lämpötila,
- σ_1 = aineen heijastuskerroin,
- C_1 = aineen 1 pitoisuus,
- σ_2 = aineen 2 heijastuskerroin,
- C_2 = aineen 2 pitoisuus.

Menetelmävaihtoehtoon IIa mukaisesti tehdään samanaikaisesti kuvatun menetelmän tuloksen X_1 ilmoittamiseksi toinen mittaus

toisella, aineille toisen pidätyskyvyn omaavalla kalvolla, jolloin ilmoitetaan seuraava tulos

$$X_2 = \sigma'_1.C_1 + \sigma'_2.C_2 \quad (7)$$

ja samassa yhteydessä lasketaan kummankin ilmoitetun tuloksen X_1 ja X_2 avulla kummankin aineiden pitoisuudet. Menetelmävaihtoehtoon IIb mukaisesti suoritetaan toinen mittaus toisen osmoosikennon avulla joko menetelmän Ia tai Ib mukaisesti, jolloin käytetään sellaisen pidätyskyvyn omaava kalvoa, että käytetty kalvo on toiseen aineeseen nähden läpäisevä ja toiseen aineeseen nähden läpäisemätön, ja jolloin riittää, että ilmoitetaan vain läpäisevän aineen tai läpäisemättömän aineen pitoisuus, ja kummankin aineen pitoisuus lasketaan käyttämällä tulosta X_1 .

Menetelmävaihtoehtoon IIa suorittamista varten, jonka avulla määritetään tulos X_1 ja sen kanssa yhtäaikaaisesti tulos X_2 on varmistuttava, että osmoosikentöjen aikavakiot ovat riittävän pieniä. Riittävän pieni tarkoittaa esimerkiksi, että kun on tarkkailtava läpisekaantumistapahtumaa, on läpisekaantumistapahtuman aikavakio riittävän suuri osmoosikennosta tapahtuvaan sekoittumistapahtumaan verrattuna. Näin on silloin, kun osmoosikennon K-arvot

$$K = \frac{A_o.Lp.\epsilon.RT}{V_o} \quad (8)$$

ovat riittävän suuria. Koska tekijöissä

$$\frac{A_o}{V_o}$$

LP ja ϵ on kyseessä osmoosikennon tai sen kalvon rakenteesta V riippuvat arvot, voi tämä tapahtua sopivien osmoosikentöjen valinnalla. Toisaalta pitää suoran paine/aikakäyrän kulun,

joka syntyy väkevyysmuutoksen perusteella, olla riittävän pitkä verrattuna mittausjärjestelmässä kahden liuoksen vaihdon johdosta syntyvän sekafaasin kesto.

Heijastuskertoimet σ_1 ja σ_2 on määritettävä ennakolta. σ_1 :n tai σ_2 :n määrittämiseksi verrataan alkukulmaa, jonka aine 1 tai aine 2 saa aikaan tunnettuun pitoisuuteen siihen kulmaan, joka saadaan lisättäessä (tunnetussa pitoisuudessa) läpäisemättöä ainetta.

Menetelmämuunnelmassa Ila on kummankin osmoosikennon kalvot valittava siten, että arvot σ_1 ja σ'_1 tai σ_2 ja σ'_2 erottuvat tarpeeksi toisistaan.

Tietylle osmoosikennolle määritetään vakioarvo K tarkoituksenmukaisimmin vakaamalla.

Liuosten vaihtumisen yhteydessä säiliössä tai putkistossa ilmenevä lyhytaikainen sekoittuminen voi johtaa siihen, että paineen alkupienenemä osmoosikennossa on määritetty epätarkasti. Vasta sitten kun liuokset ovat vaihtuneet täysin, säätyy sen paine/aikakäyrän suora kulku, josta sitten menetelmää II sovellettaessa määritetään alkukulma.

Menetelmämuunnelma Ila mahdollistaa kummankin aineen nopeamman määrittymisen kuin menetelmät Ia ja Ib, koska viimeksimainituissa on odotettava koko painekäyrän syntymistä loppuarvon P_E saamiseen saakka. Sitä vastoin on menetelmän Ila (kuin myös IIb) suorittamista varten tarpeen kaksi osmoosikennoa, kun menetelmän Ia tai Ib suorittamiseen sitä vastoin riittää kumpaankin yksi ainoa osmoosikkenno.

Myös menetelmän IIb mukaan, jossa paine-eron $(P_E - P_{\min})$ tai $(P_O - P_E)$ mittaamiseksi tapahtuu rinnakkaismittaukset, on aineen pitoisuuden nopeampi määrittäminen mahdollista siinä tapauksessa, että toisen aineen pitoisuus on vakio, ja pitää mitata vain toisen aineen pitoisuus.

Luonnollisesti voidaan silloin, kun ei ensisijaisesti ole määritettävä aineen pitoisuutta, vaan kyseeseen tulee säiliössä tai putkessa olevan liuoksen pitoisuuden muutoksen ajankohdan määrittäminen, menetellä menetelmän II mukaisesti ilman rinnakkaismittausta, so. määritetään osmoottisen paineen alenema vain yhdessä osmoosikennossa. Tällä tavoin voidaan osmoosikenno sijoittaa tarkkailu- tai varoituslaitteeksi.

Aineiden pitoisuuksien määrittämisen käyttötapauksia ovat erityisesti pienimolekyylisten, läpäisevien aineiden määrittäminen suurimolekyylisten, läpäisemättömien aineiden määrittämisen ohella. Eräs käyttötapaus on esimerkiksi (läpäisevän) alkoholin ja (läpäisemättömän) sokerin määrittäminen alkoholikäymisen aikana. Tällaisella määrittämisellä on merkitystä sekä alkoholijuomien valmistukselle että teollisuusalkoholin valmistukselle. Tunnetut käyttötavat ovat käyttökelpoisia myös ihmisveren alkoholipitoisuuden määrittämisessä.

Muita käyttötapauksia ovat orgaanisten liuottimien vesiliuosten määrittäminen (esim. etanoli, metanoli, propanoli, esterit, eetteri, asetonit ym.) sellaisina kuin ne erkanevat määrätystä kemiallisista menetelmistä. Toinen käyttöalue kemiallisessa teollisuudessa on liuotinainejäänteiden, suolojen ja muiden haitta-aineiden määrittäminen jätevesissä.

Tunnettuja menettelytapoja voidaan käyttää myös dialyysiprosessien tarkkailussa. Eräs tunnetun menetelmän II erityinen käyttötapaus on liuoksen vaihtumisen nopea tunnistaminen sellaisena kuin se esiintyy esimerkiksi panimossa tai muilla ravintoaineteollisuuden aloilla puhdistusaineen (esim. vesijohdoveden) ja tuotteen (esim. oluen) vaihtumisen välillä.

Liuoksen vaihtumisen ajankohdan nopean havaitsemisen johdosta tietyssä paikassa voidaan tuotteiden häviöt rajata pieniksi. Menetelmälle II voi edelleen olla käyttöä yhden ainoan osmoosikennon muodossa varoitusjärjestelmänä esimerkiksi säiliöis-

sä, putkistoissa jne nopeasti tapahtuvien pitoisuuksien muutosten havaitsemisen johdosta.

Tunnettu menetelmä tarjoaa täten käyttötapojen moninaisuuden, jolloin varjopuolena kuitenkin on, että suuret ainepitoisuudet ovat mitattavissa vain suhteellisen rajoitetulla tarkkuudella.

Keksinnön tarkoituksena on parantaa tunnettua menetelmää siten, että voidaan määrittää myös suurina pitoisuuksina esiintyvät aineet suurella, esimerkiksi noin 0,01:n painoprosentin luokkaa olevalla tarkkuudella.

Tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti siten, että aineen tarkkaa määritystä varten liuos osmometriliuosta ja vertailuliuosta varten valitaan siten, että työpaineen P_0 säätämiseksi osmometriliuos ei sisällä vertailuliuokseen nähden suurempaa läpäisemättömän aineen pitoisuutta kuin 80 mOsm, ja että osmometriliuos sisältää määritettäviä aineita, jolloin osmometriliuoksen ja tutkittavan liuoksen ainepitoisuuksien ero ei kuitenkaan ylitä 50 mOsm:a, ja että tutkittavan liuoksen aineiden kokonaispitoisuus määritetään huomioimalla osmometriliuoksessa oleva ainepitoisuus.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä suoritetaan tunnetusta menetelmästä poiketen läpäisevien ja läpäisemättömien aineiden osmoottisen paineen eromittauksia, jolloin painemittaukseen voidaan käyttää erittäin herkkiä paineen ilmaisimia. Kun vertailuliuos jo sisältää aineita, joiden pitoisuus on määrätävä, tutkittavan liuoksen pitoisuuteen verrattavia määriä, nousevat kalvon molemminpuoliset ainepitoisuudet osmoottisesti osmoottiselta vaikutukseltaan toisiaan vastaan, ja kenno "näkee" tavallaan vain sen ylittävät aineen pitoisuuserot. Työpaineen P_0 absoluuttinen taso saadaan näillä edellytyksillä kennon sisältämän läpäisemättömän osmoosiaineen lisäpitoisuudesta.

Menettelytavoilla Ia ja Ib keksinnön mukaista toimenpidettä suoritettaessa antaa $P_O - P_E$ väkevyyseron (läpäisemättömän tai läpäisemättömien aineiden pitoisuuden, $P_O - P_{min}$ läpäisevän aineen väkevyyseron). Ottamalla huomioon kulloinkin valitseva ainepitoisuus vertailuliuksessa on tästä ilmoitettavissa aineen kokonaispitoisuus suurella tarkkuudella.

Eräässä tunnetun menettelytavan I muunnelmassa voidaan

$$\frac{dp:n}{dt}$$

muutoksesta minimissä määrittää $P_O - P_E$. Myös tämän menettelytavan suorituksessa voidaan keksinnönmukaisia toimenpiteitä käyttämällä parantaa $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{min:n}$ tarkkuutta.

Menettelytavan Iia mukaisesti ilmoitetaan erotusväkevyydet alkukulmasta $\left(\frac{dP}{dt}\right)_{t=0}$. Lisättäessä kahta vertailuliusta, joi-

den väkevyyssuhteet läpäisevästä aineesta läpäisemättömään aineeseen ovat erilaiset, on väkevyydet määritettävissä kahdella alkukulman mittauksella, jolloin heijastuskertoimet on määritettävä sitä ennen.

Eräs erityisen edullinen keksinnön mukainen menetelmämuunnos muodostuu siitä, että liuksessa olevien aineiden pienempien muutosten määrittämisessä käytetään vertailuliuksena liuosta, jolla on haluttu arvo, ja että käytetään halutun ainepitoisuuden omaavaa liuosta ja lisäksi osmometriliuksena ylimäärän läpäisemätöntä ainetta sisältävää liuosta.

Tämä menetelmävaihtoehto tarjoaa erityisesti menettelytavan Iia, so. pitoisuuksien alkukulman määrittäminen pohjalta mahdollisuuden havaita ja säätää säiliöissä, putkissa ja vastavissa olevien liuosten (esimerkiksi myös jätevesissä olevien) pitoisuuksia nopeasti, jos vertailuliuksena tällöin käytetään halutun arvon omaavaa liuosta.

Keksinnönmukaista menetelmää käytettäessä ovat vertailuliuoksen tutkittavaan liuokseen vaihdon yhteydessä esiintyvät ohimenevät paineenvaihtelut vastaavasti pieniä, niin että voidaan käyttää korkealla laukaisevaa paineenmuuttajaa.

Tarkka mittaus vaatii kuitenkin näillä edellytyksillä riittävää lämpötilavakiota mittauksen aikana. Erityisesti siinä tapauksessa, että määritettävä vaihtelu aineen pitoisuudessa on 20 mOsm:n alapuolella, on liuoksen lämpötila mittauspaikalla pidettävä vakiona.

Paitsi jo mainituissa käyttötapauksissa voidaan keksinnön mukaista menetelmää soveltaa yleisesti jonkin aineen pienten pitoisuuksien määrittämiseen suurten vierasainepitoisuuksien määrittämisen ohella, kuten esimerkiksi veren alkoholin määrittämisessä. Muita käyttöjä ovat pitoisuuksien hienosäädöt kemiallisen ja lääketieteellisuuden eri alueilla, kuten myös bioteknologiassa ja ravintoaineteollisuudessa.

Keksinnönmukaisten eri menettelytapojen suoritukseen on sovelias laite, jossa on vähintään yksi säiliö ja yksi mittauspää (mittauspää a), joka koostuu painemittauslaitteella varustetusta osmoosikennosta, jolla on jäykkä metallinen tai muovinen seinämä, ja jonka kalvolla on mahdollisimman suuri kimmoduuli, mahdollisimman suuri läpäisykyky liuotinaineelle ja riittävän suuri pidätyskyky tutkittavassa liuoksessa oleville aineille. Osmoosikennon tilavuuden suhde kalvon teholliseen pinta-alaan on korkeintaan 0,2 mm. Mittauspää tai -pääät ovat astiaan upotettavia, jolloin säiliö on vaihtoehtoisesti täytettävissä säätöliuoksella (vertailuliuoksella) työpaineen P_0 säätämiseksi tutkittavan liuoksen tai vakausliuoksen kanssa. Tämä laite on keksinnön mukaisesti tunnettu laitteesta, joka toimii liuosten lämpötilojen vakiona pitäjänä mittauspaikalla. Yksinkertaisimmassa tapauksessa se voi olla termostaatti, jolla mittauspaikka saadaan lämpösäädetyksi tilaksi.

Eräässä keksinnönmukaisen laitteen tarkoituksenmukaisessa rakennemuodossa on osmoosikenno varustettu siihen liitettävillä osmometriliuoksen sisään- sekä ulostulojohdoilla.

Tämän lisäksi on erilaisten keksinnön mukaisten menettelytapojen käyttöä varten sopiva laitteisto, jossa on ainakin yksi mittauspää (mittauspää b) ja akkumuloiva säiliö, jolloin mittauspää koostuu painemittauslaitteella varustetusta osmoosikennosta ja säiliöstä, jolloin osmoosikennolla on jäykkä metallinen tai muovinen seinämä, ja kennon kalvolla on mahdollisimman suuri läpäisykyky liuotinaineelle ja riittävän suuri pidätyskyky tutkittavassa liuoksessa oleville aineille. Osmoosikennon tilavuuden suhde kalvon teholliseen pinta-alaan on jälleen korkeintaan 0,2 mm. Säiliö on yhteydessä osmoosikennon mahdollisimman jäykkään kalvoon, ja se on varustettu liuoksen (vertailuliuoksen) sisään- ja ulostulojohdoilla työpaineen P_0 säätämiseksi tutkittavalle liuokselle sekä tietyissä tapauksissa vakausliuokselle. Säiliön sisään- sekä ulostulojohdot sekä säiliön sisätila on muotoiltu siten, että se on mahdollisimman nopeasti täytettävissä siihen syötettävällä liuoksella.

Työpaineen P_0 säätöön tarkoitettun liuoksen syöttösäiliöt ovat yhteydessä mittauspään tai -päiden säiliön sisääntulojohtoon. Se on edelleen varustettu mittauspään tai -päiden astiaan yhteydessä olevaan, tutkittavaa liuosta sisältävään ottosäiliöön tai putkeen. Myös tämä laitteisto on keksinnön mukaisesti tunnettu laitteesta, joka toimii mittauskohdassa olevan liuoksen lämpötilan vakiona pitäjänä.

Laitteet voivat olla varustetut käytetyn mittauspään laadusta ja käytetystä toimintatavasta riippumattomasti, ja olla täten riippumattomia siitä, käytetäänkö yhtä vai kahta mittauspäättä, sekä ne voivat olla suunniteltuja käyttöpaikaltaan vaihdeltaviksi mittauslaitteiksi kuin myös laitoksen osaksi, esimerkiksi määrättyä prosessia suorittavan laitoksen, kuten alko-

holin käyttämislaitoksen osaksi. Tällöin voi olla tarkoituksenmukaista, että laite on varustettu laitteen itsetoimisen käytön ohjauslaitteella, jolloin säiliöön, johon mittauspää a on sijoitettu, lasketaan vuorotellen ennalta määrätyn väliajoin työpainetta P_0 määrittävä liuos ja tutkittava liuos.

Jos menettelytavan II suorittamiseen on suunniteltu kahta mittauspäätä, voidaan itsestään selvästi käyttää peräkkäin mittauspäättä a ja mittauspäättä b.

Edelleen on erittäin edullinen laite, joka on varustettu vielä yhdellä ohjaus ja/tai valvontalaitteella, joka ottaa vastaan mittauspään (a, b) tai -menettelytapaa II käytettäessä - mittauspäiden (a, a tai a, b tai b, b) lähtösignaalit, ja joka ohjaa ja/tai valvoo tapahtumia, jotka ovat toiminnallisuudessa riippuvuudessa tutkittavan liuoksen pitoisuudesta. Tapahtumien valvonnan ohella voidaan elektronisesti säätää tämänkaltaisten prosessien liuosten määrättyjä haluttuja aineväkevyyksiä (pitoisuuksia). Tämänkaltaisia prosesseja ovat esimerkiksi alkoholikäymisen edistyminen, jossa alkoholin (läpäisevä) pitoisuudesta ja sokerin (läpäisemätön) pitoisuudesta voidaan antaa lausunto käymisvaiheesta, tai liuotinainepitoisuuksien valvonta jätevesissä. Keksinön mukaista menetelmää käytettäessä voidaan väkevyyismäärityksissä luopua perinteisistä analyyseistä. Jakson aika, jona mittaus voidaan toistaa, riippuu menettelytapoja Ia ja Ib käytettäessä yhtäältä tutkimusajasta, joka voi olla muutamia minuutteja, ja toisaalta itse valvottavasta tapahtumasta. Tutkimusaika riippuu kalvon fysikaalisista ominaisuuksista (liuotinaineen ja liuenneiden aineiden läpäisykykyvystä), kuten myös mittauspään (a, b) ominaisuudesta (osmoosikennon tilavuus/pinta-alasuhteista; tilavuuskimmomoduulista), ja ne voidaan siten sovittaa mittaustehtävään.

Kuvioissa on esitetty kaaviollisesti keksinnönmukaisen mittauspään (a, b) sekä laitteen rakennemuotoja, ja niitä selitetään lähemmin jäljempänä. Ne kuvaavat:

Kuvio 1 mittauspää a, joka koostuu painemittauslaitteella varustetusta osmoosikennosta sekä säätökaralla varustetusta mikrometriruuvista,
 kuvio 2 mittauspäällä a varustettua laitetta, joka koostuu painemittauslaitteella varustetusta osmoosikennosta,
 kuvio 3 mittauspää b, joka koostuu osmoosikennosta ja kennoon rajoittuvasta säiliöstä,
 kuvio 4 kuvion 3 mukaisella mittauspäällä b varustettua, mitaustapahtuman itsetoimisella ohjauksella sekä prosessin ohjauksella varustettua laitetta,
 kuvio 5 osmoosikennossa mitaustapahtuman aikana tapahtuvaa paineen kulkua, ja kuviot 6-9 suoritusesimerkkien 1-3 (menetelmän Ia) vakauskäyriä.

Kuviossa 1 kuvattu mittauspää a koostuu kalvolla 2 varustetusta osmoosikennosta ja sähköistä signaalia lähettävällä paineenmuuttajalla varustetusta painemittauslaitteesta 3. Se on edelleen varustettu osmoosikennon 1 valvottua tilavuudenmuutosta valvovalla laitteella 4, joka koostuu säätökaralla varustetusta mikrometriruuvista, jonka avulla voidaan suorittaa osmoosikennon mitattava tilavuuden muutos. Tällä tarkoituksellisella tilavuudenmuutoksella, jonka seurauksena on paineen muutos osmoosikennossa, voidaan paineenmuuttajan avulla valvoa osmoosikennon jäykkyyttä tai ilmoittaa kennon kimmomoduuli.

Kuviossa 2 on kuviossa 1 esitetyn kaltaisella mittauspäällä a varustettu laite, joka koostuu osmoosikennosta 1 ja sen sisään laitetusta paineenmittauslaitteesta. Tätä rakennemuotoa ei ole varustettu laitteistolla säädettävää tilavuudenmuutosta varten.

Säiliöt 5 ja 6 on tarkoitettu vaihtoehtoisesti joko vertailuliuosta tai tutkittavaa liuosta varten. Kummassakin säiliössä olevat liuokset pidetään vakiolämpötilassa lämpötilansäätimen 7 avulla.

Säiliössä 6 olevaan liuokseen liuenneiden aineiden pitoisuuden määrittämistä varten upotetaan mittauspää ensin työpaineen P_0 määrittämiseksi säiliössä 5 olevaan vertailuliuokseen. Työpaineen P_0 säädön ja havaitsemisen jälkeen upotetaan mittauspää tutkittavaan liuokseen säiliöön 6, jolloin säätyy ensin minimipaine $P_{\min}$ ja sen jälkeen loppupaine P_E .

Vakausta varten käytetään säiliössä 6 tutkittavan liuoksen asemesta vakausliuosta.

Kuviossa 3 on kuvattu mittauspää b, jossa on osmoosikenno 1, kalvo 2 tukiristikkoineen 2a ja paineenmittauslaite 3, ja johon on integroitu liuoksen sijoittamista varten säiliö 8, joka koostuu teräksestä valmistetuista elementeistä 9 ja 10. Elementtiin 10 on sijoitettu lämpötilan vakiona pitämistä varten laite, joka koostuu kuparisesta lämmönvaihtolevystä 11, jonka sisällä säiliön 8 tuloputki kiertää silmukkamaisesti, kahdesta Peltier-elementistä 12 koostuvasta Peltier-parista, ja sen alla olevasta lämmönpoistajasta 13.

Työpaineen säätämiseksi johdetaan säiliön 8 läpi ensin avatun venttiilin V1 (venttiilit V2 ja V3 ovat suljettuina) kautta sopiva vertailuliuos, jolloin tämä liuos saatetaan kalvon 2 välityksellä kosketukseen osmoosikennossa olevan osmometri-liuoksen kanssa. Työpaineen P_0 säädön ja havainnoinnin jälkeen johdetaan tähän liittyen avatusta venttiilistä V2 (venttiilit V1 ja V3 ovat suljettuina) säiliöön 8 tutkittava liuos, jolloin säätyvät minimipaine $P_{\min}$ ja loppupaine P_E . Vakausta varten johdetaan säiliön 8 kautta venttiilin V3 läpi vakausliuos venttiilien V1 ja V2 ollessa suljettuina.

Kuvio 4 esittää kuvion 3 kaltaisella mittauspäällä b varustettua laitetta, joka on tarkoitettu johdossa 14 virtaavan liuoksen aineiden pitoisuuksien määrittämiseen. Venttiilit V4 ja V5, jotka vastaavat toiminnaltaan kuviossa 3 esitettyjä venttiilejä V1, V2 ja V3, on tehty kauko-ohjatuiksi sulkuventtiileiksi, jotka ovat sähköisesti yhteydessä ohjauslaitteen I kanssa. Tämän ohjauslaitteen I avulla johdetaan ennalta määrättyin aikavälein syöttösäiliöstä 15 venttiilien V4 ja V5 kautta (venttiilin V6 ollessa avoinna) säiliön 8 läpi vertailuliuosta työpaineen P_0 säätämiseksi, ja tämän jälkeen johdetaan tutkittava liuos johdosta 14 venttiilin V5 kautta (venttiilin V4 ollessa suljettuna) säiliöön 8. Ohjauslaitteen I avulla voidaan vakausliuoksen syöttö varastosäiliöstä 16 säiliöön 8 saada aikaan luonnollisesti pitemminkin aikavälein.

Kuten kuvio 4 edelleen ilmenee, ilmaistaan painemittauslaitteen 3 sähköiset lähtösignaalit osoitinlaitteella 17 ja ne vastaanotetaan ohjauslaitteeseen I. Prosessia ohjataan ilmoitetuista mittausarvoista riippuen ohjauslaitteella II, joka on sähköisesti yhteydessä ohjauslaitteeseen I.

Kuvio 5 osoittaa osmoosikennon tyypillisen painekäyrän vertailuliuoksen tutkittavaan liuokseen tai vakausliuokseen vaihtamisen jälkeen.

Suoritus-esimerkkejä

Käyttämällä kuviossa 3 esitetyn kaltaista mittauspäätä tutkittiin jäljempänä ilmoitettuja liuoksia. Mittauspään kotelo oli jaloterästä. Osmoosikennon tilavuuden suhde kalvon teholliseen pinta-alaan oli 0,1 mm. Kalvo oli epäsymmetrinen polyamidikalvo (käänteisosmoosikalvo), jonka erotusraja oli 50 daltonia. Tämä osmometrikalvo oli täysin läpäisemätön kaliumheksasynanoferraatille (II) ($K_4[Fe(CN)_6]$). Liuokset pidetään mittausta varten 25 °C:ssa.

Toimittiin menettelytavan Ia mukaisesti, jolla etsittyjen aineiden pitoisuudet saadaan vakausarvojen mukaan.

1. Lämpäisevän aineen (etanolin) pienen pitoisuuden määrittäminen suuren, käytännöllisesti lämpäisemättömän aineen (NaCl) pitoisuuden määrittämisen ohella.

Suorituseseimerkki Ia

Vakauskäyrän (kuvio 6) saamiseksi määritettiin jäljempänä ilmoitetut 5 vakausarvoa. Tällöin lähdettiin ensimmäistä vakausarvoa varten alkoholiosaa sisältämättömästä vertailuliuksesta (noin 300 mOsmoolia NaCl).

Osmometriliuos sisälsi 300 mOsmoolia NaCl + 63 mOsmoolia kaliumheksasyanoferraattia (II) ($K_4[Fe(CN)_6]$). Työpaine koho-
si $P_0 = 0,96$ baariin.

Vakausliuosten etanolipitoisuudet, jotka kaikki sisälsivät 300 mOsmoolia, oli valittu siten, että niiden erotus kulloisenkin vertailuliuksen etanolipitoisuuteen vastasi jäljempänä ilmoitettuja ΔC_S^0 -arvoja.

Vertailuliuksen vaihto vastaavaan vakausliuokseen antoi seuraavia tuloksia:

Alkoholipitoisuuden muutos C_S^0		Maksimimuutos osmometri- paineessa ($P_0 - P_{min}$)
(mM)	(o/oo)	(baaria)
22	1,01	0,192
46	2,11; 2,11	0,436; 0,404
66	3,03	0,620
-46	-2,11	-0,440

ΔC_S^0 :n sekä ($P_0 - P_{min}$):n negatiivinen arvo tarkoittaa, että

osmometriin sovellettiin seuraavaksi tasapainomenetelmää vakaus-etanoliliuosta vastaan, jona oli 46 mM etanolia, joka tässä yhteydessä vaihdettiin vertailuliuokseen (300 mOsmoolia NaCl) vakausliuoksena käytettäväksi.

Mittau tulokset ilmenevät kuviossa 6 esitetyssä vakauskäyrässä.

Ilmoitetun vakauskäyrän määrittämisen jälkeen suoritettiin samalla osmometriliuoksella erään myös 300 mOsmoolia sisältävän liuoksen etanolipitoisuuden määrittäminen, jonka etanolin sisänpunnitus oli 1,26 o/oo. Mitattu maksimaalinen 0,253 baariin paine antoi mitatuksi etanolipitoisuudeksi 1,27 o/oo.

Suoritus esimerkki 1b

Vakauskäyrän (kuvio 7) saamiseksi määritettiin neljä vakausarvoa.

Osmometriliuos: 300 mOsmoolia NaCl +

61 mOsmoolia ($K_4[Fe(CN)_6]$)

Työpaine: $P_0 = 0,66$ baaria

Vertailuliuos: Veriplasma, jonka osmoottinen paine oli 320,9 mOsmoolia.

Vakaus veriplasmalla eri alkoholipitoisuuksilla antoi:

Veriplasman alkoholipitoisuus (o/oo)	Paineen maksimimuutos (baaria)
0,5	0,118
1,0	0,240
2,0	0,528
2,1	0,536

Vakauskäyrästä (kuvio 7) saatiin plasmalle, jonka alkoholin sisäänpunnitus oli 1,45 o/oo etanolia, paineen maksimimuutoksella 0,380 baaria mitatuksi alkoholipitoisuudeksi 1,48 o/oo.

2. Erään läpäisemättömän aineen pienten pitoisuusmuutosten (heilahtelujen) määrittäminen käytännöllisesti läpäisemättömän aineen (NaCl) suurten pitoisuuksien rinnalla.

Suorituseseimerkki 2

Vertailuliuos: 300 mOsmoolia NaCl

Osmometriliuos: 300 mOsmoolia NaCl + 60 mOsmoolia
($K_4[Fe(CN)_6]$)

Työpainne: 0,95 baaria

Vertailuliuksen vaihto vakausliuokseen (300 mOsmoolia NaCl + ($K_4[Fe(CN)_6]$), jossa oli eri pitoisuuksia läpäisemätöntä ainetta ($K_4[Fe(CN)_6]$) antoi vakausarvot:

Vakausliuoksessa olevan ($K_4[Fe(CN)_6]$):n pitoi- suuden muutokset (mosmoolia)	Pysyvä muutos osmometrissä ($P_0 - P_E$) (baaria)
7	0,124
9,4	0,176
15,2	0,258
- 7	-0,112
- 9,4	-0,168
- 15,2	-0,257

Negatiiviset arvot kuvaavat muutosta vaihdettaessa vakausliuoksia vertailuliuokseen (300 mOsmoolia NaCl).

Näistä arvoista saatu vakauskäyrä (kuvio 8) antaa tällöin 0,141 baarin pysyvällä paineenmuutoksella liuokselle, joka 300 mOsmoolin NaCl:a ohella sisälsi 8,0 mOsmoolin sisäänpunnituksen NaCl:a, mitatun 8,1 mOsmoolin pitoisuuden.

3. Liuoksessa olevien läpäisevien aineiden tarkka määrittäminen

Suorituseseimerkki 3

Määrittäminen tapahtuu vertaamalla pitoisuudeltaan tarkasti tunnettuun vertailuliuokseen, jonka pitoisuus poikkeaa vain vähän määritettävän liuoksen pitoisuudesta.

Vertailuliuos: 38 paino-% etanolia vedessä

Osmometriliuos: 38 paino-% etanolia + 63 mOsmoolia
($K_4[Fe(CN)_6]$).

Tämä antaa työpaineen $P_0 = 0,95$ baaria.

Etanolin lisäys vertailuliuokseen tuottaa vakausliuoksia, jotka antavat osmometrissä seuraavia maksimaalisia paineenmuutoksia:

Vakausliuoksen alkoholi pitoisuus (painoprosenttia)	Osmometrin maksimaalinen paineenmuutos (baaria)
38,197	0,056
38,588	0,132
38,977	0,207

Vakauskäyrä (kuva 9) antaa etanolin vesiliuokselle (sisänpunnnitus 38,655 %) $P_0 - P_{min} = 0,142$ baarilla mitatun 38,654 %:n etanolipitoisuuden.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä määrittää liuotinaineeseen liuenneen aineen pitoisuus mahdollisimman jäykät seinämät omaavalla osmoosikennolla, jossa on painemittauslaite osmoosikennossa olevan hydrostaattisen paineen mittausta varten, ja mahdollisimman suuren läpäisykyvyn liuotinaineille ja riittävän suuren pidätyiskyvyn aineille omaava kalvo, jonka kautta osmoosikennossa oleva osmometriliuos saatetaan kosketukseen ainepitoisuudeltaan mitattavan liuoksen kanssa, jolloin käyttämällä ensin sopivaa, osmometriliuoksen kanssa kalvon kautta kosketuksen saatettua liuosta sekä sopivaa osmometriliuosta säädetään ja havaitaan työpaine P_0 , minkä jälkeen liuoksen tutkittavaan liuokseen vaihtamisen jälkeen osmoosikennoon säätyvän paineen kulusta määritetään läpäisemättömän aineen tai aineiden ja läpäisevän aineen pitoisuus tutkittavassa liuoksessa, **tunnettu** siitä, että aineen liuoksessa olevan tarkan pitoisuuden määrittämiseksi vertailuliuokseksi tuleva liuos ja osmometriliuos valitaan siten, että työpaineen P_0 säätämiseksi osmometriliuoksessa ei ole vertailuliuokseen verrattuna enempää läpäisemätöntä ainetta kuin 80 mOsmoolia, että osmometriliuos sisältää määritettäviä aineita, jolloin tutkittavan liuoksen aineiden pitoisuuksien ero osmometriliuoksen ainepitoisuuksiin ei ole 70 mOsmoolia enempää, ja että tutkittavassa liuoksessa olevien aineiden kokonaispitoisuus määritetään ottamalla huomioon osmometriliuoksessa olevien aineiden pitoisuus.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuoksessa olevien pienempien pitoisuuksien määrittystä varten, joilla on ennalta määrätty haluttu pitoisuus, käytetään vertailuliuoksena halutun pitoisuuden omaavaa liuosta, ja että osmometriliuoksena käytetään liuosta, jossa on haluttu pitoisuus ainetta ja lisäksi ylimäärä läpäisemätöntä ainetta.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alle 20 mOsm:n ainepitoisuuksien mittauksessa liuosten lämpötilat mittauspaikalla pidetään vakioina.

4. Laite liuotinaineeseen liuenneiden aineiden pitoisuuksien määrittämiseksi patenttivaatimuksen 3 menetelmän suorittamista varten, jolloin laitteessa on vähintään yksi säiliö ja vähintään yksi mittauspää, joka koostuu painemittauslaitteella varustetusta osmoosikennosta, jolla on jäykät metalli- tai muoviseinämät ja jonka kalvolla on mahdollisimman suuri kimmokerroin, mahdollisimman suuri läpäisykyky liuotinaineelle ja riittävän suuri pidätyskyky tutkittavassa liuoksessa oleville aineille, jolloin osmoosikennon tilavuuden suhde kalvon teholliseen pinta-alaan on korkeintaan 0,2 mm, ja jossa mittauspää- tai -päät ovat säiliöön upotettavia, ja jossa säiliö tai säiliöt on valinnaisesti täytettävissä liuoksella (vertailuliuoksella) työpaineen P_0 säätämiseksi, tai täytettävissä tutkittavalla liuoksella ja määrättyissä tapauksissa vakausliuoksella, **tunnettu** siitä, että se on varustettu laitteella, joka toimii mittauspaikalla olevien liuosten lämpötilan vakiona pitäjänä.

5. Laite liuotinaineeseen liuenneiden aineiden pitoisuuksien määrittämistä varten patenttivaatimuksen 3 menetelmän suorittamiseksi, joka laite on varustettu syöttösäiliöllä ja ainakin yhdellä mittauspäällä, joka koostuu painemittauslaitteella varustetusta osmoosikennosta, jolloin osmoosikennolla on jäykät, metalliset tai muoviset seinämät, ja kennon kalvolla on mahdollisimman suuri läpäisykyky liuotinaineelle ja riittävän suuri pidätyskyky tutkittavassa liuoksessa oleville aineille, jolloin osmoosikennon tilavuuden suhde kalvon teholliseen pinta-alaan on korkeintaan 0,2 mm, ja jolloin säiliö on mahdollisimman jäykän kalvon kautta yhteydessä osmoosikennoon, ja on varustettu sisäänmeno- ja ulostulojohdoilla työpaineen P_0 säätöliuosta (vertailuliuosta) ja tutkittavaa liuosta sekä joissain tapauksissa vakausliuosta varten, ja

säiliön sisäänmeno ja ulostulojohdot sekä säiliön sisätilat on muotoiltu siten, että siihen syötettävät liuokset ovat täytettävissä säiliöön mahdollisimman nopeasti jolloin työpaikkeen P_0 säätöliuoksen varastosäiliö on yhteydessä mittauspään tai -päiden säiliön syöttöjohtoon, ja on edelleen varustettu mittauspään tai -päiden säiliön syöttöjohtoon yhteydessä olevalla, tutkittavaa liuosta sisältävällä ottosäiliöllä tai putkijohdolla **tunnettu** siitä, että se on varustettu laitteella mittauspaikalla olevien liuosten lämpötilan vakiona pitämistä varten.

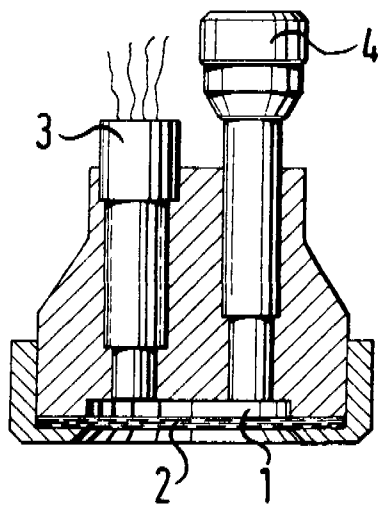
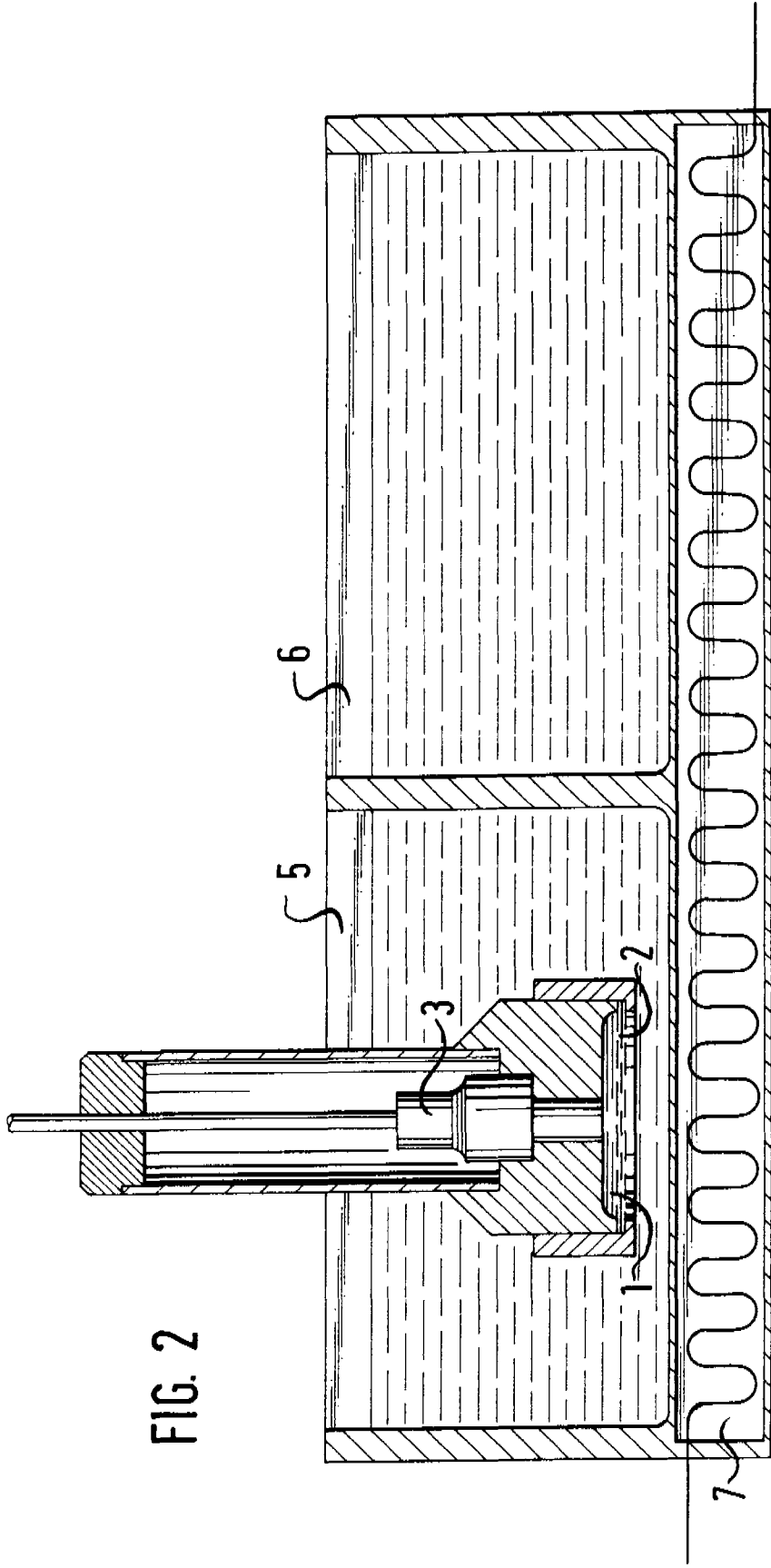


FIG. 1

FIG. 2



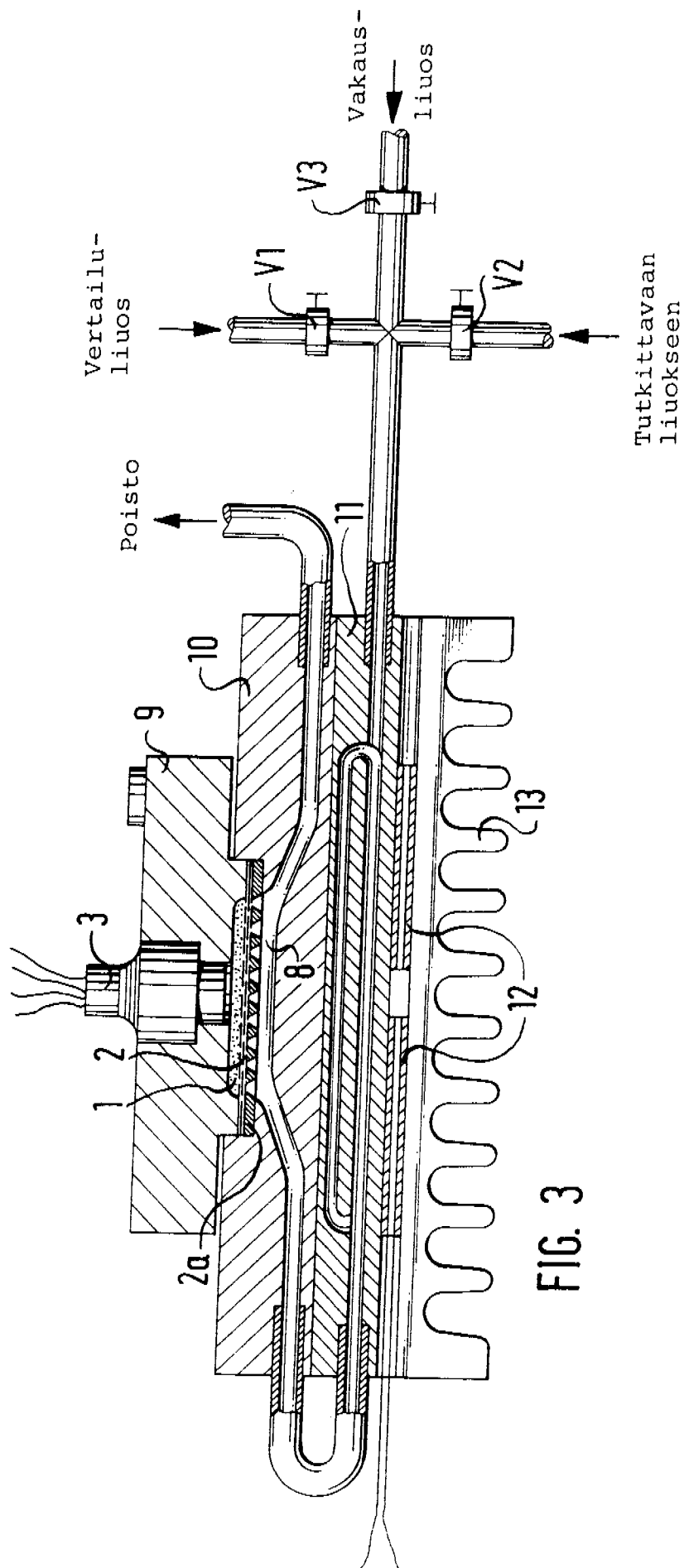


FIG. 3

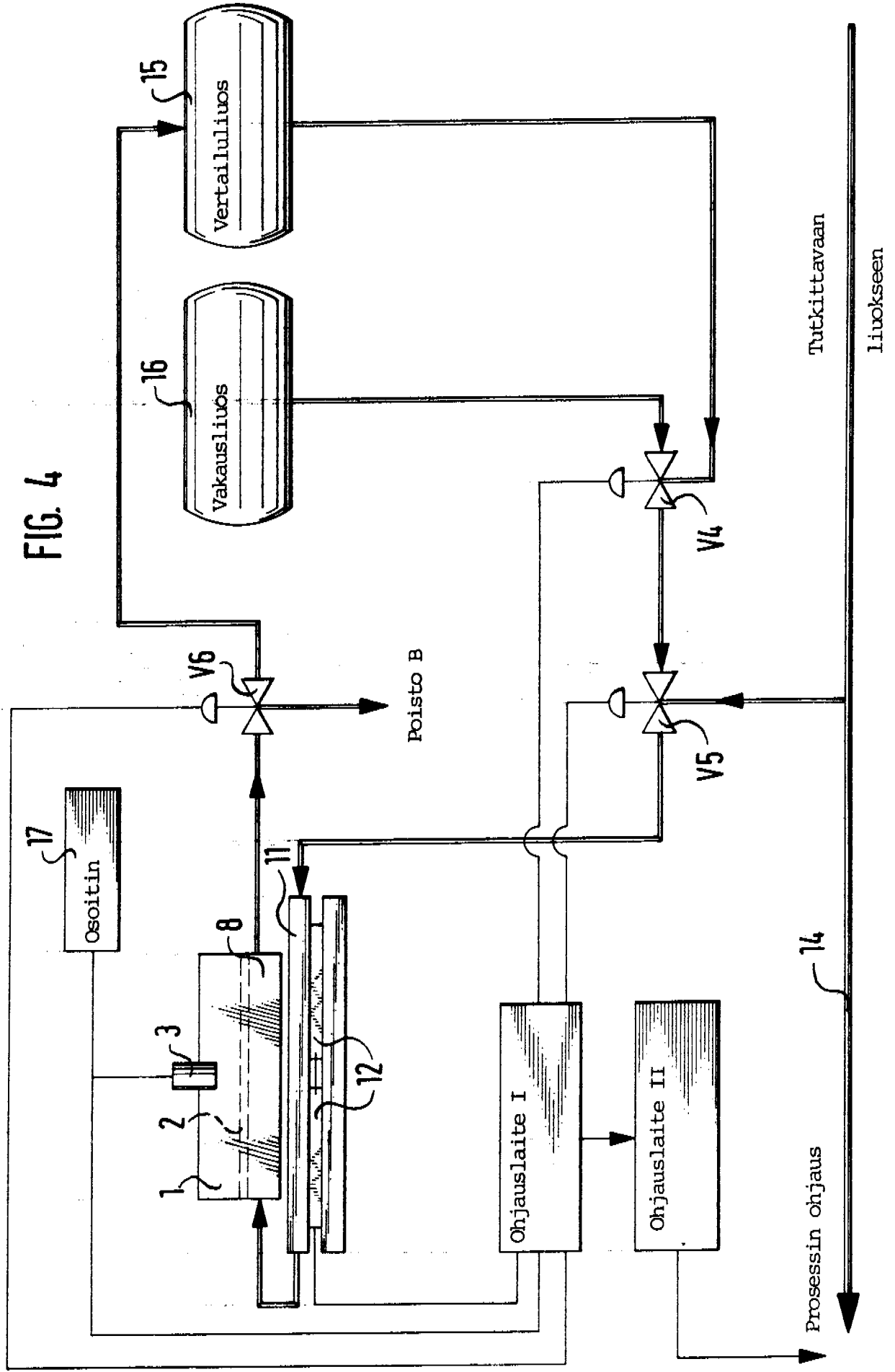


FIG. 4

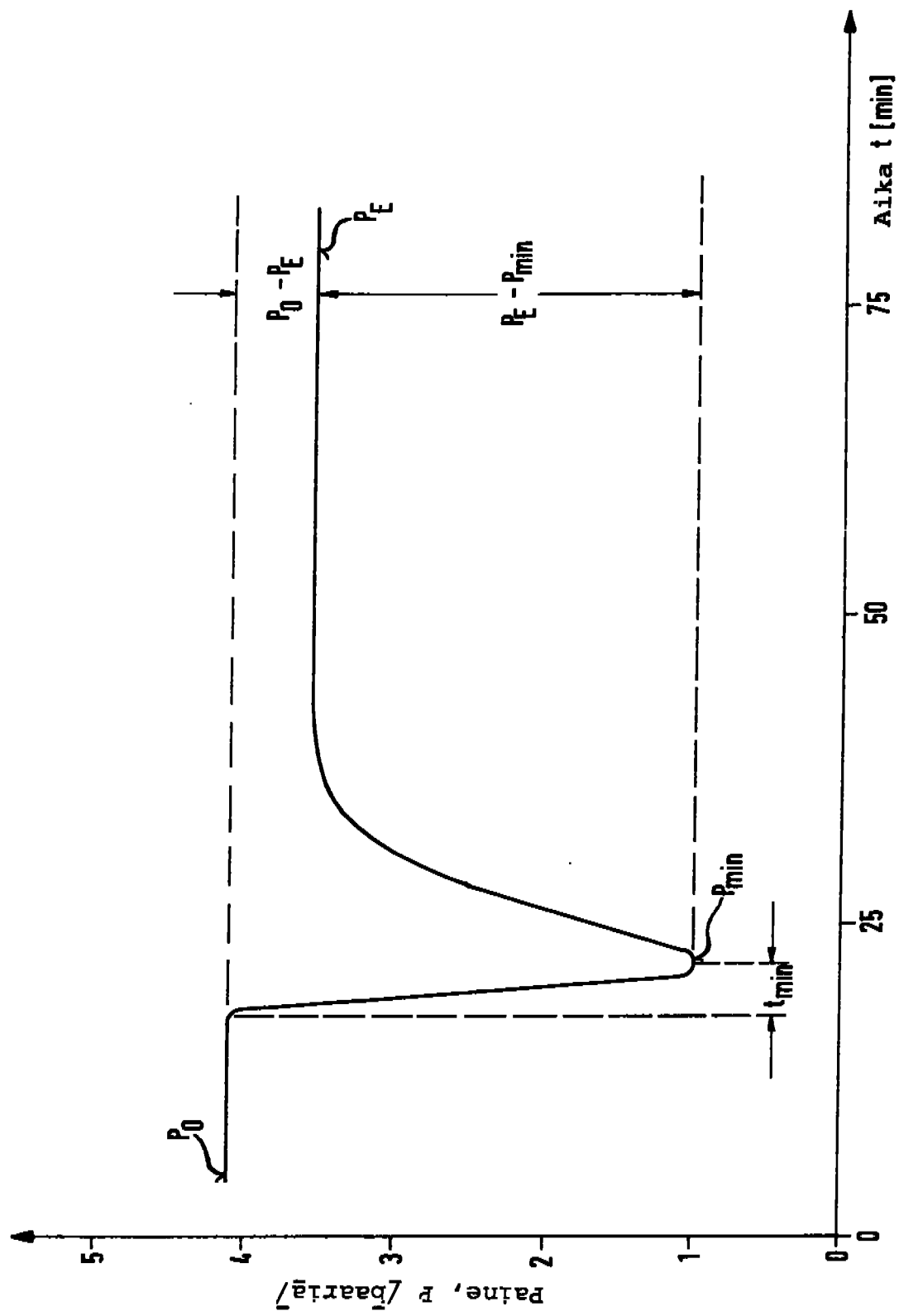


FIG. 5

FIG. 6

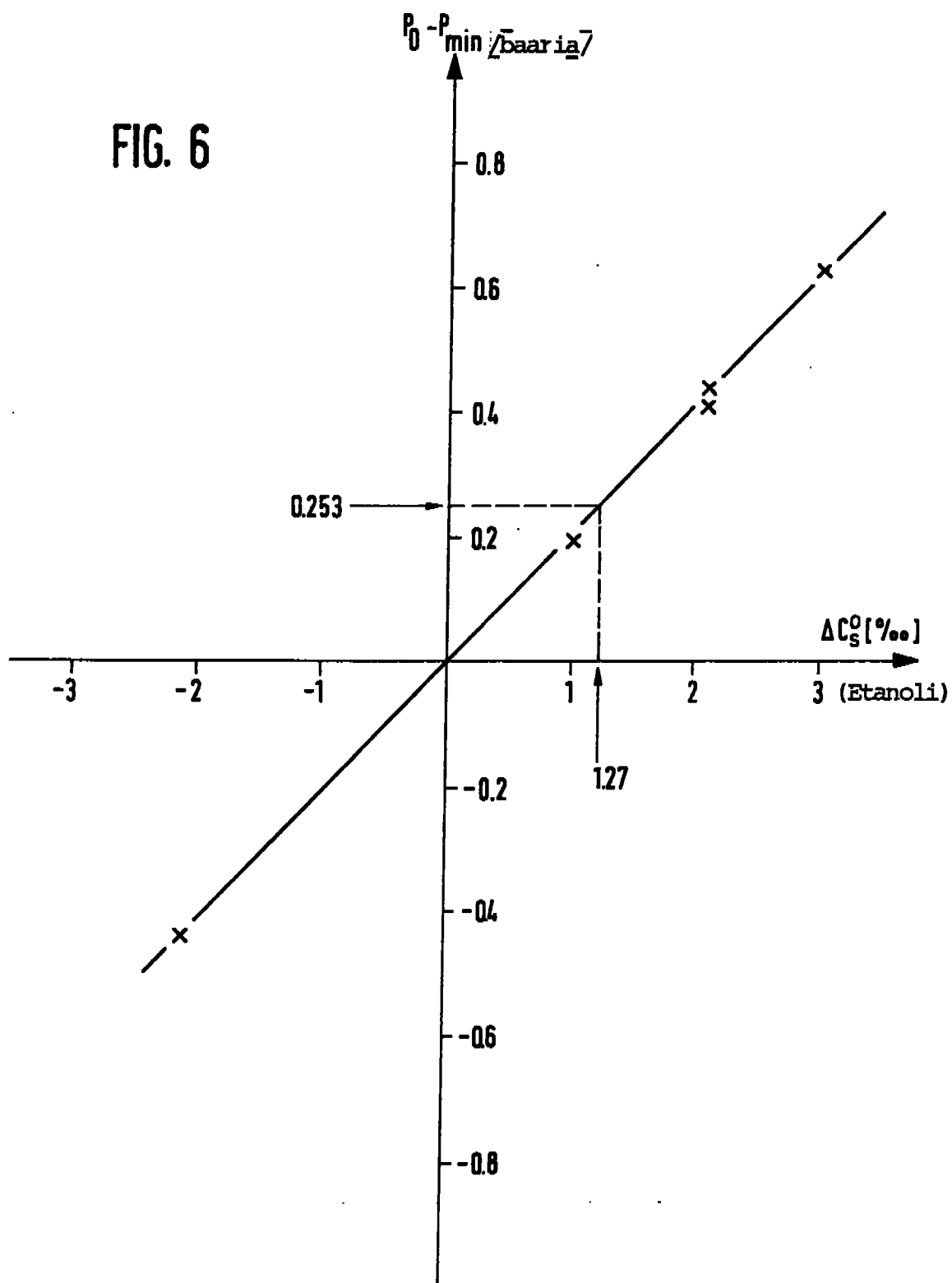


FIG. 7

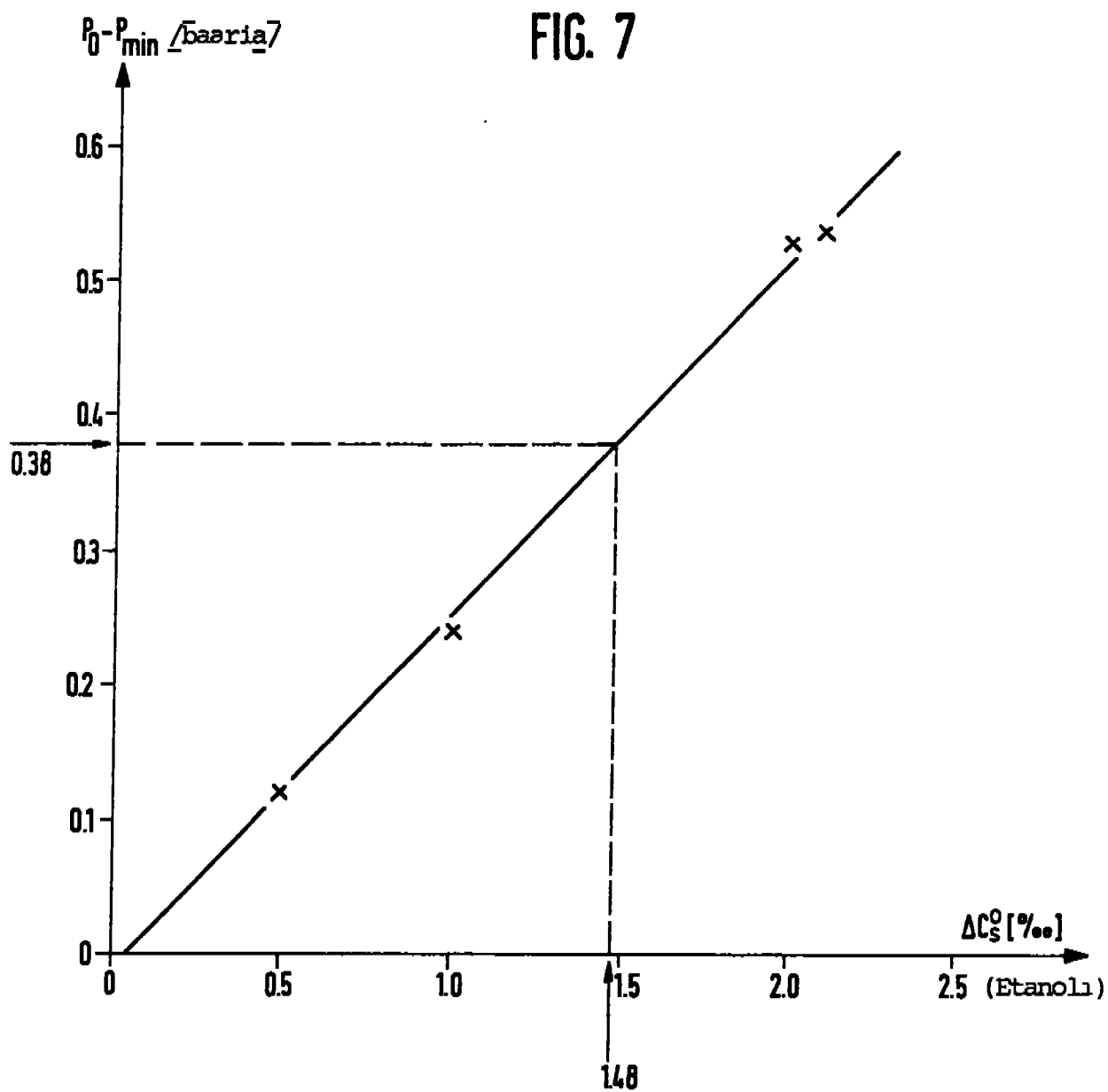


FIG. 8

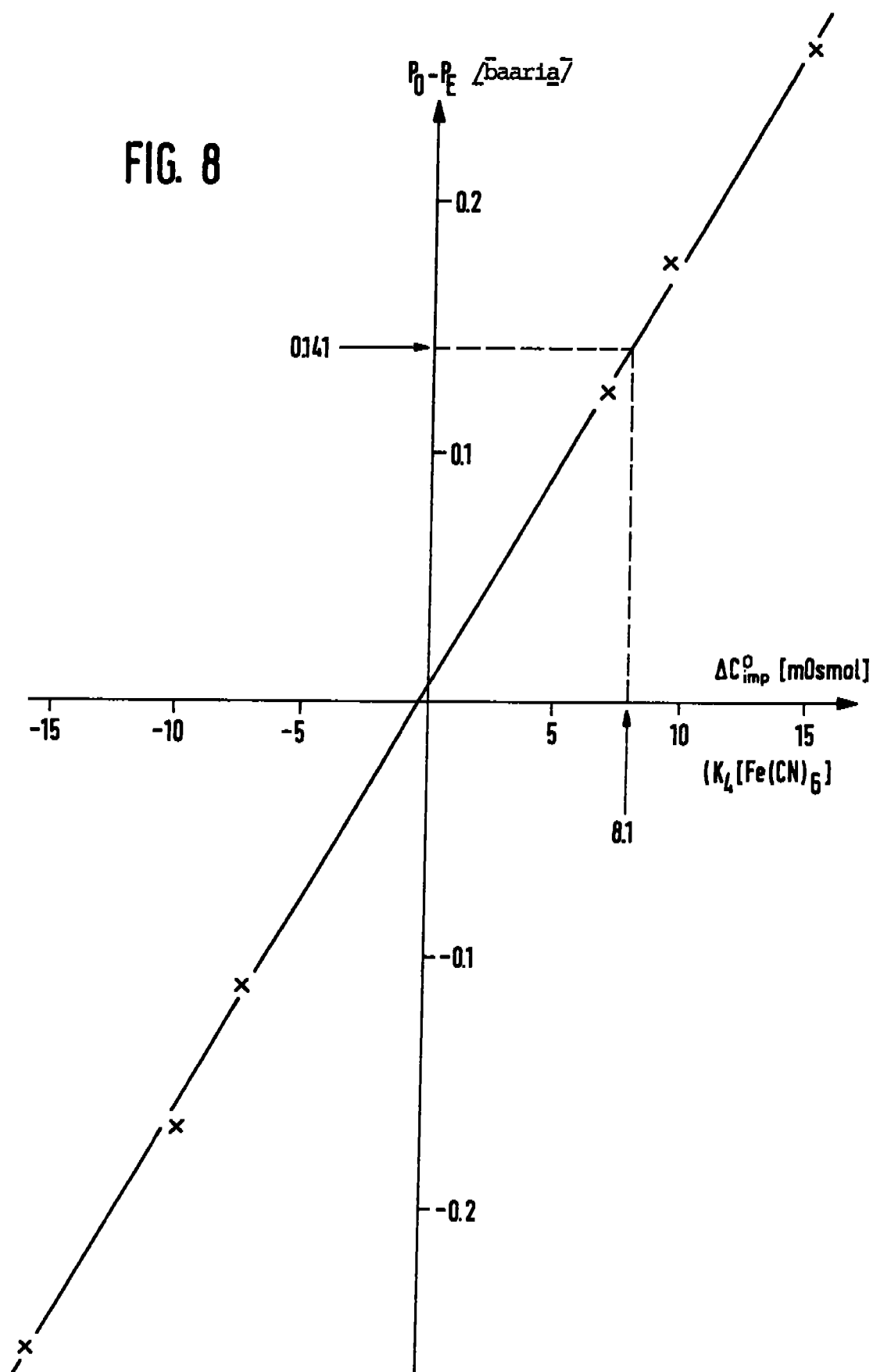


FIG. 9

