

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Patent
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(12) **PATENTSCHRIFT**
(11) **DD 238 450 B5**

(51) Int. Cl.⁵: **G 01 N 13/02**

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD G 01 N / 277 479 2	18.06.85	20.08.86	08.09.94

(30) Unionspriorität:

—

(72) Erfinder: Reinecke, Wolfgang, Dipl.-Ing. Dr., 13051 Berlin, DE
(73) Patentinhaber: gleich Erfinder

(54) Verfahren und Meßanordnung zur Bestimmung von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-OS 2 350 011 DD-PS 129 825 DD-PS 107 981

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Bestimmung von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen an der Phasengrenze flüssig-gasförmig oder flüssig-flüssig, auch bei Vorhandensein von Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe, wobei durch Reflexion eines oder mehrerer Lichtbündel an der zu untersuchenden Oberfläche bzw. Grenzfläche die Normalenrichtungen am Flüssigkeitsmeniskus, der sich an ebenen, senkrecht in die Flüssigkeit eingetauchten festen Wänden ausbildet, gemessen werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Messung der Reflexionswinkel direkt gegenüber der waagerechten Bezugsbasis, die durch die Flüssigkeitsoberfläche bzw. -grenzfläche außerhalb der Randzone gebildet wird, erfolgt und aus den Normalenrichtungen sowie den zugehörigen Abständen entsprechender Profilpunkte die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung bestimmt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Lichtbündel durch Parallelversetzung am Flüssigkeitsmeniskus entlang geführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abstände von Profilpunkten auf dem Flüssigkeitsmeniskus durch Messung der Parallelversetzung des Lichtbündels bestimmt werden.
4. Meßanordnung zur Durchführung des Verfahrens nach Punkt 1 bis 3, die eine Meßküvette mit der zu untersuchenden Flüssigkeit bzw. Flüssigkeiten, eine Lichtquelle und mindestens zwei lichtelektrische Empfänger aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Strahlengang zwischen der Lichtquelle und der Meßküvette eine der Lichtquelle angepaßte Optik, eine Fokussieroptik, ein optisches Element zur Parallelversetzung des Lichtbündels sowie eine Baugruppe zur Messung der Parallelversetzung und im Strahlengang des am Flüssigkeitsmeniskus reflektierten Lichtbündels zwei Winkelmeßbaugruppen angeordnet sind und daß zur Erfassung und Verarbeitung der Meßwerte eine elektronische Auswerteeinrichtung vorgesehen ist.
5. Anordnung nach Punkt 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das optische Element zur Parallelversetzung des Lichtbündels als rotierende planparallele Glasplatte ausgebildet ist.
6. Anordnung nach Punkt 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Messung der Parallelversetzung als Maß für den Abstand der Profilpunkte auf dem Flüssigkeitsmeniskus mittels Strahlenteiler und nachgeschaltetem lateral empfindlichen Empfänger erfolgt, wobei der Empfänger als Quadrantendiode, positionsempfindliche Vollflächendiode, CCD-Zeile oder CCD-Matrix ausgebildet ist.
7. Anordnung nach Punkt 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Messung der Parallelversetzung über den Drehwinkel der rotierenden planparallelen Glasplatte ein Frequenzmeßgerät vorgesehen ist.
8. Anordnung nach Punkt 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Messung der Parallelversetzung über den Drehwinkel der rotierenden planparallelen Glasplatte eine externe Winkelmeßeinrichtung vorgesehen ist.
9. Anordnung nach Punkt 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß jede Winkelmeßbaugruppe ein Objektiv aufweist, in dessen Brennebene ein lateral empfindlicher Empfänger angeordnet ist.
10. Anordnung nach Punkt 4 und 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Einstellung der wirksamen optischen Achse jeder Winkelmeßbaugruppe in die zu messende Reflexionsrichtung gegenüber der waagerechten Bezugsachse eine externe Winkelmeßeinrichtung, vorzugsweise bestehend aus Libelle und Teilkreis mit mikroskopischer Ablesung, vorgesehen ist.
11. Anordnung nach Punkt 4 und 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß alle Baugruppen stabil justiert sind und für die gesamte Meßanordnung eine Libelle zur Einstellung auf die waagerechte Bezugsachse vorgesehen ist.
12. Anordnung nach Punkt 4 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß als elektronische Auswerteeinrichtung ein Elektronikblock vorgesehen ist, der die aktuellen Meßwerte für die Parallelversetzung des einfallenden Lichtbündels unter Ausnutzung von Signalen der lateral empfindlichen Empfänger der Winkelmeßbaugruppen für die weitere Meßwertverarbeitung bereitstellt oder abspeichert.
13. Anordnung nach Punkt 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Abbildungsoptik spezielle Objektive, vorzugsweise Zylinderlinsensysteme, zur Verringerung des systematischen Asymmetriefehlers vorgesehen sind, durch die das Lichtbündel mit einer hinreichend großen Apertur in die Nähe der Meniskusoberfläche und auf die Empfänger der Winkelmeßbaugruppe abgebildet wird.
14. Anordnung nach Punkt 4 und 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Verringerung des systematischen Asymmetriefehlers für jede Reflexionsstellung das Lichtbündel getrennt fokussierbar ist.
15. Anordnung nach Punkt 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Messung der Grenzflächenspannung bzw. zur gleichzeitigen Messung von Oberflächen- und Grenzflächenspannung ein winkliges Meßelement in die Flüssigkeit der Meßküvette eingetaucht ist, um den senkrechten Einfall des Lichtbündels in das 1. Medium zu gewährleisten.
16. Anordnung nach Punkt 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß vorzugsweise zur Messung der Grenzflächenspannung bzw. zur gleichzeitigen Messung von Oberflächen- und Grenzflächenspannung die planparallele Wand der Meßküvette in die Meßanordnung mit einbezogen ist.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Meßanordnung zur Bestimmung von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen auf der Grundlage der optischen Reflexionsmethode. Damit ist es möglich, Grenzflächenspannungen an der Phasengrenze flüssig-gasförmig oder flüssig-flüssig berührungslos zu messen. Außerdem ist es die einzige Methode, die die gleichzeitige Bestimmung des Randwinkels gegen einen Festkörper gestattet. Die Grenzflächenspannung und der Randwinkel haben große theoretische und praktische Bedeutung bei allen grenzflächenphysikalischen und grenzflächenchemischen Prozessen. Es

können reine Flüssigkeiten, aber auch alle Arten von Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe untersucht werden, wobei nur geringe Meßlösungsmengen erforderlich sind. Weiterhin ist es möglich, Grenzflächenspannungen bei sehr hohen und tiefen Temperaturen, unterschiedlichen Drücken sowie unter Beteiligung aggressiver Medien zu messen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die optische Reflexionsmethode zur Messung von Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannungen wurde erstmals von Eötvös in „Wiedemanns Ann. Physik und Chemic“ 27 (1886) 448 beschrieben. Auf die zu messende Grenzfläche eines Flüssigkeitsmeniskus, der sich an ebenen, senkrecht in die Flüssigkeit eingetauchten festen Wänden ausbildet, fällt das Licht zweier Lichtquellen, die einen bestimmten Abstand zueinander haben. Die Einfallsebene ist mit der Profilebene des Meniskus identisch. Zur Messung werden zwei schmale Lichtbündel benutzt, die am Meniskus in horizontaler oder vertikaler Richtung reflektiert werden. Die vertikalen bzw. horizontalen Abstände der Bündel werden mit einem Kathetometer bzw. mit einem verschiebbaren Fernrohr gemessen. Die Neigung der Oberfläche in den zugehörigen Punkten läßt sich aus der Richtung der einfallenden Strahlen mit Hilfe des Reflexionsgesetzes bestimmen. Mit Hilfe der gewonnenen Meßwerte kann dann die Oberflächenspannung berechnet werden.

In „Annalen der Physik“, IV. Folge, Bd. 82, S. 963 ff. werden von Moser verbesserte Meßanordnungen für die Anwendung der Reflexionsmethode beschrieben. Die Richtungen der Lichtbündel werden aus der Geometrie der Anordnung mit einfachen Hilfsmitteln wie Holzmaßstab, Wasserwaage, Lot und Kathetometer bestimmt. Die Messung der vertikalen Abstände wird durch Parallelverschiebung des Kathetometers oder durch meßbares Heben und Senken der Flüssigkeitsoberfläche bei Eintauchen eines Zylinders in die Flüssigkeit durchgeführt. Zur Bestimmung des horizontalen Abstandes wurde ein Zeisscher Komparator eingesetzt. Schwierigkeiten bei der Einstellung des Beobachtungsmikroskops auf die reflektierten Bündel infolge ihrer inhomogenen Intensitätsverteilung sollen durch Anbringen einer horizontalen Spaltblende vor dem Mikroskop verringert werden. In „Colloid and Polymer Science“, 259 (1981) 11, 1129 wird von Schulze eine Meßanordnung beschrieben, bei der die Reflexionswinkel mit Hilfe eines Interferenzmikroskops gemessen werden. Die horizontale Verschiebung der Meßküvette erfolgt mittels eines Mikroskopisches, und zur Messung dient eine Feinmeßuhr. Weiterhin ist vorgesehen, ein optisches Meßlineal mit elektronischer Abtastung zu benutzen.

In der DD-PS 107981 (G01N, 13/00) wird ein Verfahren und eine Meßanordnung zur Bestimmung von Grenzflächenspannungen beschrieben, bei dem als Lichtquellen Laser eingesetzt werden und zur Bestimmung der Reflexionswinkel lichtelektrische Wandler vorgesehen sind. Bei den Messungen wird die Flüssigkeitsküvette in x-Richtung verschoben.

Alle vorstehend beschriebenen Meßanordnungen sowie deren Kombinationen eignen sich nicht für ein automatisches Meßverfahren, mit dem Grenzflächenspannungen im dynamischen Verlauf untersucht werden sollen. Das ist nicht möglich, weil zur Abstandsmessung der Profilpunkte translatorische Bewegungen entweder der Meßküvette oder der Meßeinrichtung erforderlich sind. Außerdem ist die Winkelbestimmung der reflektierten Bündel bis auf das Interferenzverfahren, welches jedoch nur kleine Winkel zu messen gestattet, von den geometrischen Abmessungen der jeweiligen Anordnung abhängig. Diese Größen lassen sich nur schwer und ungenau messen. Des weiteren gehen die Koordinaten des Reflexionspunktes auf der Meniskusoberfläche in die Rechnung ein, die jedoch unbekannt sind und vom Meßwert abhängen. Bei Messungen an der Phasengrenze flüssig-flüssig fällt dies besonders ins Gewicht, weil die Höhe der 2. Flüssigkeit zu berücksichtigen ist. All das trägt wesentlich zur Erhöhung der Meßunsicherheit bei. Die Intensitätsverteilung im Querschnitt des Bündels ist nach der Reflexion am Meniskus im wirksamen, ebenen Schnitt nicht mehr symmetrisch und verfälscht die Winkelmessung. Dieser verfahrensbedingte systematischer Meßfehler (Asymmetriefehler) hat seine Ursachen in den Abbildungsfehlern und ist ungenügend behoben. Weiterhin ist in der DD-PS 129825 (G01B, 11/24) eine Meßanordnung zur Erfassung diskreter Punkte von Meniskusprofilen beschrieben. Zur Abtastung wird ein drehbares reflektierendes optisches Element, z. B. ein Spiegel, verwendet, der ein Lichtbündel über das Profil führt. aus entsprechenden Meßgrößen und geometrischen Parametern der Meßanordnung werden Wertepaare des Meniskusprofils berechnet.

Bei der Bestimmung der Grenzflächenspannung wird dagegen nur der zur Lichteinfallrichtung parallele Abstand zweier Profilpunkte benötigt. Die Verwendung eines drehbaren Spiegels in der Anordnung hat den Nachteil, daß für das einfallende Bündel die Bestimmung des Einfallswinkels erforderlich wird und die Abstandsbestimmung von geometrischen Größen der Anordnung und den unbekannten Koordinaten des Profilpunktes abhängig ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Meßunsicherheit bei der Bestimmung von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen durch Verkleinerung des verfahrensbedingten systematischen Meßfehlers zu verringern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Meßanordnung zur Bestimmung von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen auf der Grundlage der optischen Reflexionsmethode anzugeben, bei der die Meßgrößen im dynamischen Prozeß bei weitgehender Automatisierung des Meßprozesses und der Meßwertverarbeitung erfaßt werden sollen. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Messung der Reflexionswinkel direkt gegenüber der waagerechten Bezugsbasis, die durch die Flüssigkeitsoberfläche bzw. -grenzfläche außerhalb der Randzone gebildet wird, erfolgt und aus den Normalenrichtungen sowie den zugehörigen Abständen entsprechender Profilpunkte die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung bestimmt wird. Dabei wird das für die Messung verwendete Lichtbündel durch Parallelversetzung am Flüssigkeitsmeniskus entlang geführt. Die Abstände von Profilpunkten auf den Flüssigkeitsmeniskus werden durch Messung der Parallelversetzung des Lichtbündels bestimmt.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine Meßanordnung vorgesehen, die eine Meßküvette mit der zu untersuchenden Flüssigkeit bzw. Flüssigkeiten, eine Lichtquelle und mindestens zwei lichtelektrische Empfänger aufweist, bei der erfindungsgemäß im Strahlengang zwischen der Lichtquelle und der Meßküvette eine der Lichtquelle angepaßte Optik, eine Fokussieroptik, ein optisches Element zur Parallelversetzung des Lichtbündels sowie eine Baugruppe zur Messung der Parallelversetzung angeordnet sind. Weiterhin sind im Strahlengang des am Flüssigkeitsmeniskus reflektierten Lichtbündels zwei Winkelmeßbaugruppen vorgesehen. Eine elektronische Auswerteinrichtung dient der Erfassung und Verarbeitung der Meßwerte. Das optische Element zur Parallelversetzung des Lichtbündels ist erfindungsgemäß als rotierende planparallele Glasplatte ausgebildet. Die Messung der Parallelversetzung als Maß für den Abstand der Profildpunkte auf dem Flüssigkeitsmeniskus erfolgt mittels Strahlenteiler und nachgeschalteten lateral empfindlichen Empfänger. Dabei kann der Empfänger als Quadrantendiode, positionsempfindliche Vollflächendiode, CCD-Zeile oder CCD-Matrix ausgebildet sein. Eine andere Möglichkeit besteht in der Messung der Parallelversetzung über den Drehwinkel der rotierenden planparallelen Glasplatte mittels eines Frequenzmeßgerätes. Es ist weiterhin möglich, die Messung der Parallelversetzung über den Drehwinkel der rotierenden planparallelen Glasplatte mit einer externen Winkelmeßeinrichtung vorzunehmen. Jede der im Strahlengang des am Flüssigkeitsmeniskus reflektierten Lichtbündels angeordneten Winkelmeßbaugruppen weist ein Objektiv auf, in dessen Brennebene ein lateral empfindlicher Empfänger angeordnet ist. Zur Einstellung der wirksamen optischen Achse jeder Winkelmeßbaugruppe in die zu messende Reflexionsrichtung gegenüber der waagerechten Bezugsachse ist eine externe Winkelmeßeinrichtung vorgesehen, die vorzugsweise aus einer Libelle und einem Teilkreis mit mikroskopischer Ablesung besteht. Es ist jedoch auch möglich, alle Baugruppen stabil zu justieren und für die gesamte Meßanordnung eine Libelle zur Einstellung auf die waagerechte Bezugsachse vorzusehen. Als elektronische Auswerteinrichtung ist eine Elektronikblock vorgesehen, der die aktuellen Meßwerte für die Parallelversetzung des einfallenden Lichtbündels unter Ausnutzung von Signalen der lateral empfindlichen Empfänger der Winkelmeßbaugruppen für die weitere Meßwertverarbeitung bereitstellt oder abspeichert. Als Abbildungsoptik sind erfindungsgemäß spezielle Objektive, vorzugsweise Zylinderlinsensysteme zur Verringerung des systematischen Asymmetriefehlers vorgesehen, durch die das Lichtbündel mit einer hinreichend großen Apertur in die Nähe der Meniskusoberfläche und auf die Empfänger der Winkelmeßbaugruppen abgebildet wird. Dabei kann das Lichtbündel zur Verringerung des systematischen Asymmetriefehlers für jede Reflexionsstellung auch getrennt fokussiert werden. Zur Messung der Grenzflächenspannung bzw. zur gleichzeitigen Messung von Oberflächen- und Grenzflächenspannung wird ein winkliges Meßelement in die Flüssigkeit der Meßküvette eingetaucht, um den senkrechten Einfall des Lichtbündels in das erste Medium zu gewährleisten. Vorzugsweise zur Messung der Grenzflächenspannung bzw. zur gleichzeitigen Messung von Oberflächen- und Grenzflächenspannung kann die planparallele Wand der Meßküvette mit in die Meßanordnung einbezogen werden.

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

In einer Küvette 1 (Fig. 1) befindet sich die Meßflüssigkeit 2. An der senkrecht in die Flüssigkeit eingetauchten ebenen Wand 3 bildet sich der zu untersuchende Flüssigkeitsmeniskus 4 aus. Das vom Laser 5 (Gas- oder Halbleiterlaser) ausgesandte Lichtbündel wird mit einem afokalen — oder Kondensor-System 6 aufgeweitet, durch den Spiegel 7 umgelenkt und mit einem speziellen optischen System (Fokussieroptik) 8 in die Nähe der Meniskusoberfläche fokussiert. Die nachgeschaltete rotierende planparallele Glasplatte 9 führt das Lichtbündel durch Parallelversetzung auf der Meniskusoberfläche entlang. Zur Vermeidung von Luftströmungen, die die Oberfläche der Meßflüssigkeit beeinflussen würden, ist es erforderlich, die rotierende Glasplatte 9 mit einem luftdichten Gehäuse zu umgeben, das Fenster für den Durchtritt des Lichtbündels besitzt. Nach dieser Glasplatte 9 wird mit einem Teilerwürfel 11 das Lichtbündel gleichzeitig auf einem lateral empfindlichen Empfänger 12 gelenkt. Das am Meniskus reflektierte Lichtbündel gelangt je nach Umdrehungsrichtung der Platte nacheinander in die beiden Öffnungen der Objektive der Winkelmeßbaugruppen 13; 14 die in einem bestimmten Winkelabstand über der Flüssigkeit angeordnet sind. Mit Hilfe der externen Winkelmeßeinrichtung z. B. Libelle mit Teilkreis und mikroskopischer Ablesung kann die wirksame optische Achse der Baugruppe genau in die zu messende Reflexionsrichtung eingestellt werden. Die Nullsignale an den positionsempfindlichen Empfängern der Winkelmeßbaugruppen 13; 14 steuern einen Elektronikblock 15, der dafür sorgt, daß die zu diesem Zeitpunkt gültigen Meßwerte x_1 ; x_2 erfaßt und abgespeichert werden. Die weitere Verarbeitung der Meßwerte bis hin zur Anzeige des Grenzflächenspannungswertes erfolgt über einen Microcomputer 16. Die Blende 10 nach der rotierenden Glasplatte 9 dient der Begrenzung des parallel versetzten Lichtbündels auf den Arbeitsbereich, um störende Reflexe und Falschlicht zu verringern. Die Korrektur und Apertur des Objektivs 8 sowie die Korrektur der Objektive der Winkelmeßbaugruppen 13; 14 und die axiale Lage des Fokus zum Meniskus 4 bestimmen die Intensitätsverteilung im reflektierten Bündel, dessen Schwerpunkt die positionsempfindlichen Empfänger messen. Die damit verbundene Unsicherheit der Reflexionswinkelmessung bestimmt im wesentlichen die Unsicherheit des Meßverfahrens. Um diese Meßunsicherheit so klein wie möglich zu machen, ist es erforderlich, für jede der beiden Reflexionswinkel eine getrennte Fokussierung durchzuführen. Eine mögliche Meßanordnung zeigt die Fig. 4. Über die Teilerplatte 20 und den Spiegel 19 gelangt das aufgeweitete Lichtbündel auf eine zweite Fokussieroptik 18, die ebenfalls axial verschiebbar angeordnet ist. Der Teilerwürfel 17 vereinigt beide Strahlengänge, die wie in Fig. 1 zur Meniskusoberfläche geführt werden. Dadurch ist es möglich, vor der Messung eine getrennte Fokussierung für die jeweilige Reflexionsrichtung vorzunehmen. Die Modulatoren 21 und 22 führen in Verbindung mit dem Elektronikblock eine Trennung der Signale herbei, so daß bei der Messung die entsprechende Zuordnung zur jeweiligen Reflexionsrichtung gegeben ist. Die Messung der Parallelversetzung des Bündels kann auch über die Drehwinkel der planparallelen Glasplatte 9 direkt erfolgen, so daß Teilerwürfel 11 und lateral empfindlicher Empfänger 12 entfallen könnten. Da zwischen Parallelversetzung und Drehwinkel in dem erforderlichen Arbeitsbereich keine ausreichende Linearität besteht, ist es erforderlich, die Meßwerte mit diesem bekannten systematischen Fehler zu korrigieren. Der Drehwinkel kann direkt über die Frequenz aber auch mit einem externen Meßverfahren gemessen werden, wobei die Impulssteuerung des Elektronikblocks 15 dem jeweiligen Meßverfahren

angepaßt werden muß. Die Meßanordnung ist für alle Varianten des Meßverfahrens anwendbar: Waagerechte und senkrechte Messung (Fig. 1) der Profilabstände sowie für jeden beliebigen Einfallswinkel. Bei der Bestimmung der Grenzflächenspannung an der Phasengrenze flüssig-flüssig oder bei gleichzeitiger Messung von Ober- und Grenzflächenspannung ist es sinnvoll, ein Element nach Fig. 2 zum Eintauchen in die Flüssigkeit zu benutzen oder die Küvettenwand nach Fig. 3 in die Meßanordnung mit einzubeziehen. Mit dem winkligen Element nach Figur 2 wird eine räumliche Trennung beider Menisken erreicht, damit der senkrechte Einfall des Lichtbündels in das 1. Medium ungehindert erfolgen kann. Wird die Küvettenwand mit einbezogen, muß sie hinreichend planparallel sein.

Durch den Echtzeitbetrieb ergeben sich weitere Vorteile

- Simultane Bestimmung des Vorrück- und Rückzugsrandwinkels
- Sofortige Messung und Herstellung der sauberen Meßoberfläche

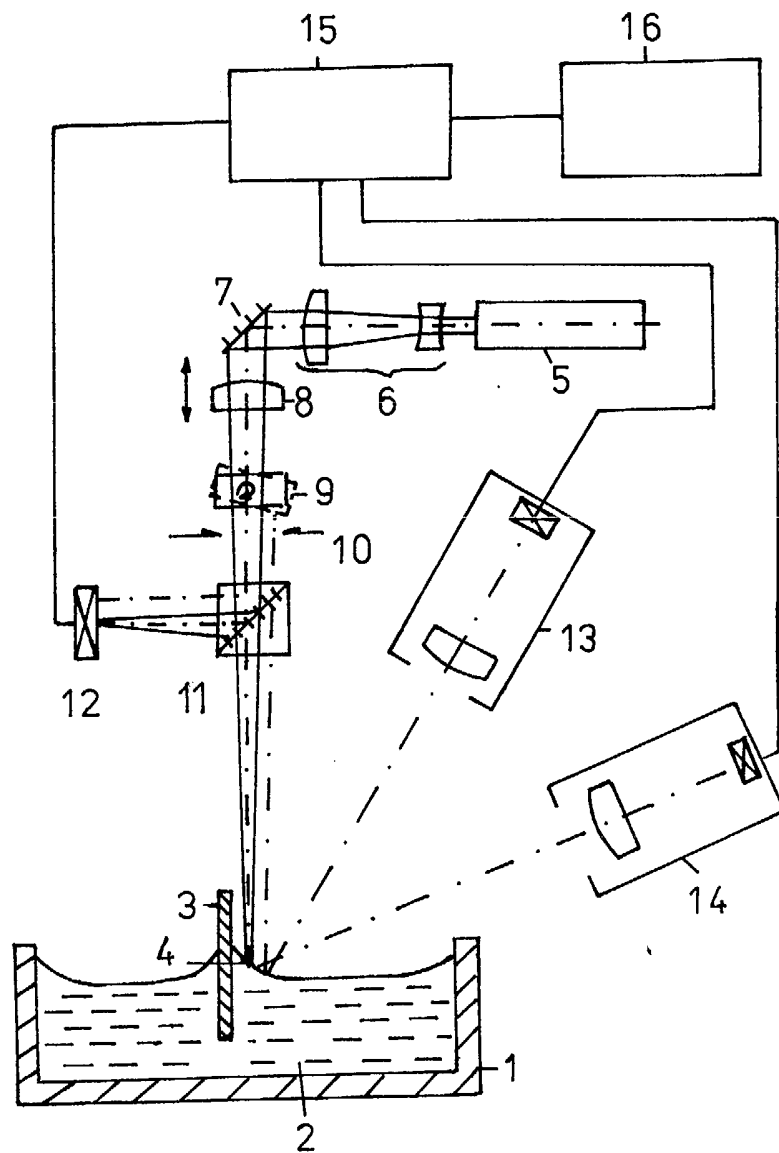


Fig.1

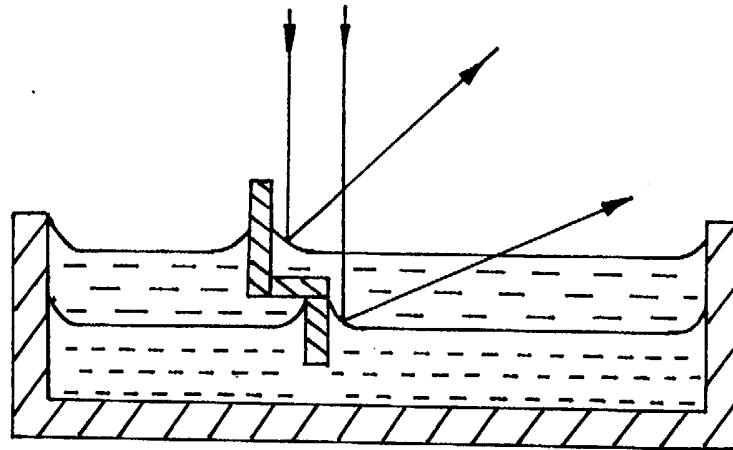


Fig. 2

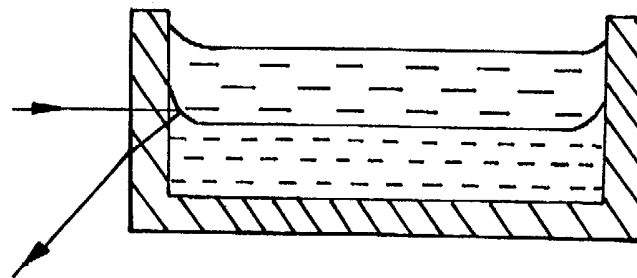


Fig. 3

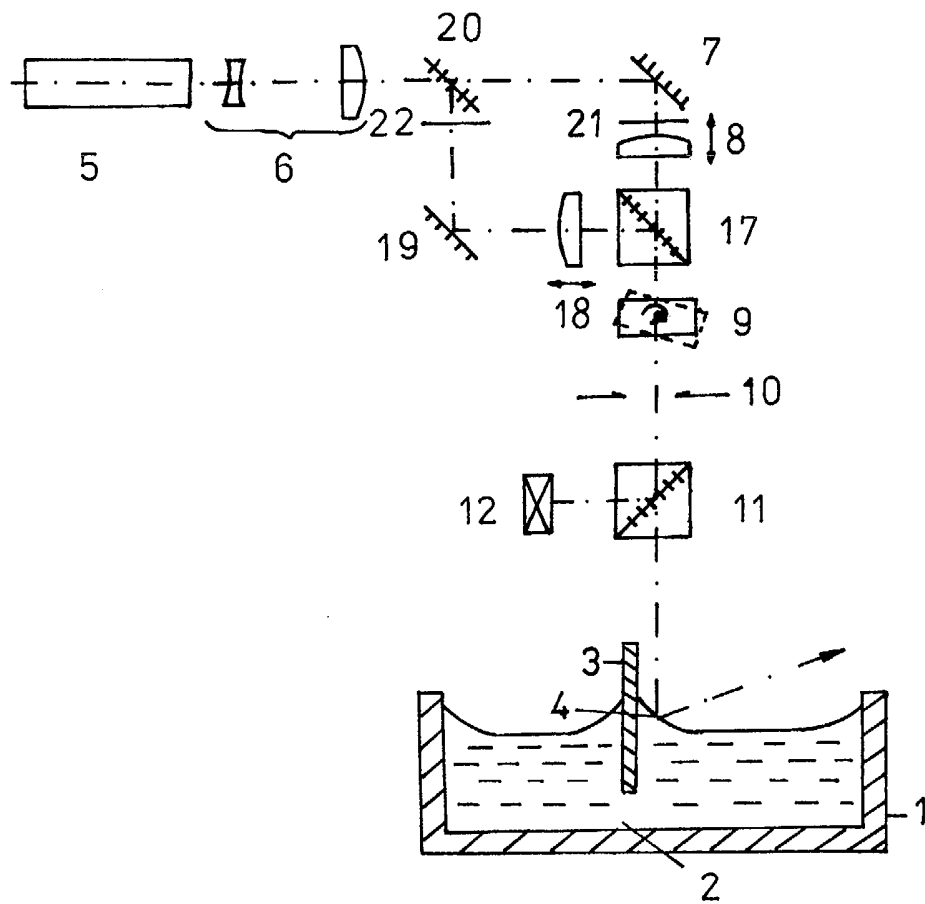


Fig. 4