



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **101622** (13) **C2**

(51) МПК

**G01N 21/17** (2006.01)

**G01N 21/03** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

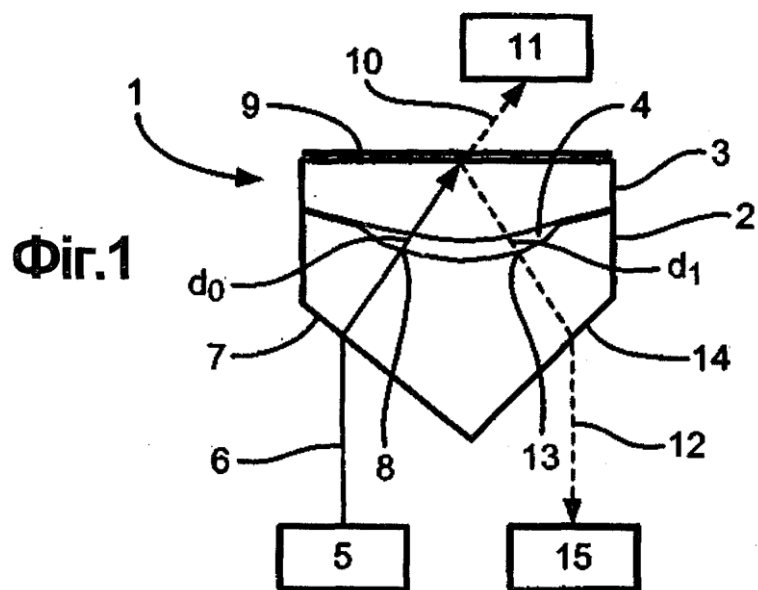
<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2010 01194</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Томсон Аласдар Айан (GB)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>04.07.2008</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>БП ОЙЛ ІНТЕРНЕШОНАЛ ЛІМІТЕД,</b> Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, United Kingdom (GB)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>25.04.2013</b>	<b>(74)</b> Представник:	<b>Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>07252720.3</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 6147351 A, 14.11.2000 US 5414508 A, 09.05.1995 US 6657718 B1, 02.12.2003 EP 1703272 A, 20.09.2006 DE 19848120 A1, 18.05.2000
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>06.07.2007</b>		
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>EP</b>		
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>26.04.2010, Бюл.№ 8</b>		
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>25.04.2013, Бюл.№ 8</b>		
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>PCT/GB2008/002319, 04.07.2008</b>		

**(54) СПОСІБ ОПТИЧНОГО АНАЛІЗУ ЗРАЗКА**

**(57) Реферат:**

У заявці описаний спосіб оптичного аналізу зразка, в якому одну або більше частот електромагнітного випромінювання (ЕМВ) направляють крізь зразок і на частково відбиваючу поверхню (9), яка пропускає й одночасно відбиває спрямоване на неї ЕМВ (6), відбите ЕМВ (12) направляється назад крізь зразок таким чином, що довжина шляху крізь зразок різна для пройденого ЕМВ (10) і відбитого ЕМВ (12), і як пройдене ЕМВ, так і відбите ЕМВ детектується одним або більше детекторами (11, 15), який характеризується тим, що оптичне поглинання зразка на одній або більше довжинах хвиль ЕМВ обчислюють за різницею між пройденим ЕМВ (10) і відбитим ЕМВ (12).

UA 101622 C2



Даний винахід відноситься до області оптичного аналізу, зокрема, до способу вдосконалення вирахування фону при оптичному аналізі й відповідному пристрою.

При виконанні оптичного аналізу зразка, необхідно врахувати вплив фону, наприклад, вплив оптичної кювети, що використовується для аналізу, і (або) наявності повітря або його компонентів, які можуть вплинути на характеристики поглинання на частоті або частотах електромагнітного випромінювання, що використовується при аналізі.

У спектральному аналізі, це може бути досягнуте за допомогою первісного зняття спектра фону під час відсутності зразка, з наступним знаходженням спектра при наявності зразка й вирахуванням першого з останнього. Однак проміжок часу, що пройшов між зняттям спектра фону й спектра зразка, може виявитися значним. За цей час природа фону може змінитися (наприклад, змінитися вміст вологи у навколишньому повітрі), через що якість компенсації фону погіршиться й будуть внесені спотворення в аналіз, що негативно вплине на точність вимірів.

Для того щоб вирішити проблему тимчасових змін фону, можуть бути використані двопробні схеми, в яких два пучки електромагнітного випромінювання одночасно направляються за роздільними шляхами, один із яких включає зразок, а в іншому зразок відсутній. Характеристики поглинання зразка обчислюються порівнянням величин поглинання/відбиття на шляху, що не містить зразок, і шляху, що містить зразок. Схема вимірювання такого типу також страждає недоліками, оскільки двопробне встановлення може бути громіздким, і фон, який створюється аналітичною оптичною кюветою, що містить зразок, який підлягає аналізу, не враховується й повинен вираховуватися окремо.

У GB 2431014 описана оптична кювета для взяття проб, що має ввігнуту порожнину, в яку розміщується рідкий зразок, і де кювета виконана з матеріалу, прозорого для оптичного випромінювання. В одному варіанті здійснення, відбиваюча поверхня використовується для відбиття випромінювання назад через зразок. Ця конфігурація, однак, не рятує від необхідності виконувати окремо вирахування фону.

В US 6147351 описаний спосіб аналізу газових сумішей, в якому кювета для аналізу газів включає частково відбиваючу поверхню, що відбиває частину випромінювання у напрямку одного детектора, пропускаючи частину випромінювання до іншого детектора. Вказується, що завдяки цьому забезпечується можливість розрахунку зіштовхувального розширення піків спектра.

У DE 19848120 описується схема, в якій кювета зі зразком містить з кожного кінця два частково проникні дзеркала, що змушує частину падаючого електромагнітного випромінювання (ЕМВ) рухатися через зразок туди й назад, поки воно не пройде й не буде продетектовано. Вказується, що завдяки цьому ефективно збільшується шлях проходження через зразок, що збільшує чутливість, при відсутності складних оптичних схем із дзеркалами й люками. Крім того, в US 5414508 описана кювета, що має частково відбиваючі стінки із двох сторін каналу зі зразком, завдяки чому поліпшується виявлення розведених зразків. Однак усе ще зберігається потреба у виконанні окремого вирахування фону у тому же приладі під час відсутності зразка.

Таким чином, потрібні вдосконалені пристрої й способи для одержання оптичного спектра зразка без необхідності виконання окремої операції вирахування фону.

У даному винаході запропонований спосіб оптичного аналізу зразка, в якому одну або більше частот електромагнітного випромінювання (ЕМВ) направляють крізь зразок і на частково відбиваючу поверхню, що пропускає й одночасно відбиває спрямоване на неї ЕМВ, відбите ЕМВ направляється назад крізь зразок таким чином, що довжина шляху крізь зразок різна для пройденого ЕМВ й відбитого ЕМВ, і як пройдене ЕМВ, так і відбите ЕМВ детектується (реєструється) одним або більше детекторами, який відрізняється тим, що оптичне поглинання зразка на одній або більше довжинах хвиль ЕМВ обчислюють за різницею між пройденим і відбитим ЕМВ. Даний винахід дозволяє одержати оптичний спектр зразка без необхідності використання двох окремих пучків електромагнітного випромінювання, або виконання окремих вимірів фону під час відсутності зразка. Таким чином, пристрій і спосіб даного винаходу дозволяють скоротити час, що використовується для аналізу, і вимагають менше складного встановлення у порівнянні з двопробним пристроєм. Інша перевага полягає в тому, що при вимірах, які проводяться при температурі вище або нижче температури навколишнього середовища, виробляється автоматичний облік впливу фону шляхом вимірювання розходження між пройденим і відбитим ЕМВ, що забезпечує поліпшену якість одержання спектрів зразка завдяки обліку впливу, наприклад, температурних відходів. Крім того, завдяки тому, що аналіз може бути виконаний швидше, зменшений вплив тимчасових змін фону.

У даному винаході, може бути використана оптична кювета, в якій спрямоване у неї електромагнітне випромінювання (ЕМВ) може проходити крізь аналізований зразок до досягнення частково відбиваючої поверхні. Частково відбиваюча поверхня, може як відбивати,

так і пропускати спрямоване на неї падаюче ЕМВ, при цьому відбите ЕМВ проходить назад крізь зразок і виходить з оптичної кювети. Оптична кювета може бути використана разом із двома ЕМВ детекторами таким чином, що як пройдене, так і відбите ЕМВ можуть бути незалежно продетектовані або одночасно, або з коротким інтервалом.

5 Оптична кювета виконана з матеріалу, або містить матеріал, який щонайменше частково прозорий для ЕМВ, що використовується для аналізу. Для вимірів у спектральних діапазонах УФ (ультрафіолетовий)/видимого світла й ближнього ІЧ (інфрачервоний) звичайно використовують кварц або кварцове скло, і для вимірів у ближньому ІЧ діапазоні також можуть використовуватися боросилікатне скло й сапфір. Для вимірів середнього ІЧ діапазону можуть використовуватися, наприклад, NaCl і CsI. В одному варіанті, корпус оптичної кювети цілком виконаний з матеріалу, що пропускає ЕМВ. В альтернативному варіанті, оптична кювета включає вікна, що забезпечують проходження падаючого, відбитого й пройденого ЕМВ в оптичну кювету й з неї.

15 Розходження між вимірами пропускання й відбиття полягає в тому, що відбите випромінювання проходить крізь зразок двічі, і тому має більш довгий шлях проходження у зразку у порівнянні з пройденим випромінюванням. Оскільки поглинання у зразку, як правило, значно сильніше, ніж фонове поглинання, поглинання, обумовлене зразком, можна відрізнити від фонового поглинання шляхом порівняння збільшених значень поглинання, обумовленого зразком, при вимірюванні відбитого ЕМВ, з відповідними вимірами пройденого ЕМВ. Оскільки фон, пов'язаний з відбитим і пройденим ЕМВ однаковий або близький, то різниця між результатами пройденого ЕМВ й відбитого ЕМВ показує характеристики оптичного поглинання зразка.

В одному варіанті здійснення винаходу, оптична кювета включає область або порожнину зразка. Для того щоб можна було помістити зразок у порожнину зразка, оптична кювета може бути складена з двох поділених частин, які, будучи з'єднаними, утворюють простір або порожнину, в якій міститься зразок. Частково відбиваюча поверхня оптичної кювети звичайно перебуває з протилежної сторони зразка, на який спрямоване падаюче ЕМВ. Для того щоб забезпечити проходження падаючого ЕМВ крізь зразок і на частково відбиваючу поверхню, форма оптичної кювети вибирається так, щоб переломлення падаючого ЕМВ відбувалося під необхідним кутом. В одному варіанті здійснення, частково відбиваюча поверхня може перебувати на поверхні області або порожнини зразка, у той час як в іншому варіанті здійснення вона може перебувати на зовнішній поверхні оптичної кювети.

В одному варіанті, порожнина зразка має у перетині серпоподібну форму, завдяки чому є області зразка з більшою або меншою товщиною й, отже, з різною довжиною шляху. Перевага використання порожнини зразка серпоподібної форми полягає в тому, що при цьому може бути скорочена довжина інтерференційних смуг при використанні лазерного джерела ЕМВ, або декількох довжин хвиль ЕМВ. Цей варіант переважніше, тому що інтерференційні смуги еталона погіршують якість спектра й знижують ефективність вирахування фону.

40 Оптична кювета може утворювати частину більшого оптичного пристрою, який, в одному варіанті здійснення, включає джерело ЕМВ й два детектори ЕМВ, один із яких використовується для детектування пройденого ЕМВ, а інший для детектування відбитого ЕМВ. Оптична кювета може бути пристосована для її стикування з існуючими фотометрами або спектрометрами, хоча властивості матеріалів, що використовуються для виготовлення оптичної кювети, наприклад, прозорість корпусу й характеристики відбиття частково відбиваючої поверхні, будуть визначатися однією або декількома хвилями ЕМВ, що використовуються для аналізу, які звичайно лежать у спектральних діапазонах середнього ІЧ, ближнього ІЧ або УФ/видимого світла. В одному варіанті здійснення, як джерело ЕМВ використовується перестроювальний діодний лазер.

Частково відбиваюча поверхня може являти собою покриття відбиваючого матеріалу, наприклад, металевої плівки. Для проведення вимірів у ближньому або середньому ІЧ спектральних діапазонах можуть бути, наприклад, використані покриття зі золота або алюмінію. Для застосування у діапазоні УФ/видимого світла найбільше підходять незабарвлені метали. В одному варіанті винаходу, властивості пропускання частково відбиваючого покриття вимагають, щоб це покриття було досить тонким для того, щоб не відбивати все падаюче ЕМВ. В альтернативному варіанті, частково відбиваюче покриття не є суцільним для того, щоб частина падаючого ЕМВ не попадала ні на який відбиваючий матеріал. В одному варіанті виконання, частково відбиваюча поверхня нанесена на одну грань або поверхню порожнини зразка, з боку порожнини зразка, протилежній тій, куди спрямоване падаюче ЕМВ.

Довжина шляху крізь зразок відбитого ЕМВ відрізняється від довжини шляху падаючого ЕМВ. Наприклад, там, де перетин порожнини зразка має однорідну ширину, наприклад,

квадратний або прямокутний перетин, довжина шляху у зразку відбитого ЕМВ буде вдвічі більше, ніж у пройденого ЕМВ. У випадку порожнини зразка, наприклад, із серпоподібним перетином, довжина шляху падаючого ЕМВ крізь зразок може бути модифікована або адаптована так, щоб випромінювання проходило крізь більше тонку, або більше товсту частину зразка, чим відбите ЕМВ. Ця модифікація, залежно від природи зразка й використовуваної довжини (довжин) хвиль ЕМВ, може бути проведена для досягнення найкращої якості спектра й зниження шуму. Таким чином, розходження між пройденим й відбитим спектрами пов'язане з підвищеним поглинанням у відбитому спектрі у порівнянні з пройденим спектром, і тому при вирахуванні одного спектра з іншого виходить спектр зразка, без необхідності виконання окремого вирахування фону. Однак, в альтернативному варіанті здійснення, ефективність, у частині якості спектра, вирахування фону може бути, при необхідності, поліпшена використанням методики комплексного хемометричного аналізу, відомого у рівні техніки.

Даний винахід підходить для використання у лазерній спектроскопії, наприклад, зі застосуванням перестроювального діодного лазера. Лазерна спектроскопія, як правило, має більшу точність і чутливість, у порівнянні з не лазерними методами, і тому більше підходить для виявлення й кількісного аналізу часток у розведених суміші.

Хоча ознаки кювети, наприклад порожнина зразка серпоподібної форми, можуть сприяти зменшенню прояву таких явищ, як інтерференційні смуги еталона, що часто виникають при використанні лазерних методів, ці прояви не обов'язково будуть усунуті повністю. Так, перевагою способу відповідно до даного винаходу є те, що небажані ефекти, часто пов'язані з лазерною спектроскопією, наприклад, поява інтерференційних смуг еталона або інших явищ, обумовлених багаторазовим відбиттям, поляризаційними або модовими ефектами, також можуть бути вирахувані з внеску, обумовленого зразком, при обчисленні різниці між відбитим і пройденим спектрами ЕМВ.

Відповідно до іншої особливості даного винаходу, запропонований спосіб оптичного аналізу зразка, при здійсненні якого:

(а) поміщають в оптичну кювету матеріал порівняння й направляють у неї декілька довжин хвиль електромагнітного випромінювання (ЕМВ), при цьому оптична кювета виконана з, або включає матеріал, прозорий для ЕМВ, що дозволяє проходити падаючому ЕМВ у кювету, взаємодіяти там з матеріалом порівняння, і дозволяє відбитому й (або) пройденому ЕМВ виходити з кювети для його детектування одним або більше детекторами,

(б) обчислюють, за даними, отриманими у кроці (а), оптичні властивості матеріалу порівняння й фону на основі розходжень між падаючим ЕМВ й відбитим і (або) пройденим ЕМВ, де фон враховує оптичні властивості оптичної кювети,

(в) обчислюють оптичні властивості фону шляхом видалення вкладу матеріалу порівняння з оптичних властивостей матеріалу порівняння + фону, обчислених на кроці (б), і при здійсненні якого спочатку або потім також:

(г) поміщають в оптичну кювету зразок і направляють у неї декілька довжин хвиль електромагнітного випромінювання (ЕМВ),

(д) обчислюють оптичні властивості зразка й фону на основі отриманих на кроці (г) розходжень між падаючим ЕМВ й відбитим і (або) пройденим ЕМВ,

причому оптичні властивості зразка обчислюються шляхом вирахування оптичних властивостей фону, обчислених на кроці (в), з оптичних властивостей зразка + фону, обчислених на кроці (д), який відрізняється тим, що різниця у коефіцієнті переломлення матеріалу порівняння й матеріалу оптичної кювети, прозорого для ЕМВ, менше 10 %.

Для того, щоб видалити, або щонайменше послабити, перешкоди від інтерференційних смуг еталона, які можуть виникнути у процесі оптичного аналізу при використанні двох або більше частот ЕМВ, наприклад, у спектроскопічному аналізі, вимірювання можуть бути проведені з матеріалом порівняння, що має коефіцієнт переломлення, близький до коефіцієнта переломлення матеріалу оптичної кювети, прозорого для ЕМВ на довжинах хвиль, що використовуються для аналізу. Цим запобігається поява або щонайменше послабляється інтерференційна картина еталона, чим поліпшується якість одержуваного при цьому спектра. Видаляючи вклад матеріалу порівняння з отриманих результатів вимірів, можна одержати спектр фону більше високої якості, що включає поглинання оптичної кювети й інші ефекти, наприклад, поглинання компонентами атмосфери.

Для достатнього зниження довжини інтерференційних смуг еталона, розходження у коефіцієнтах переломлення матеріалу, прозорого для ЕМВ, і матеріалу порівняння повинно бути менше 10 %, краще, менше 5 %, а ще краще, менше 3 %. Придатним параметром для порівняння коефіцієнта переломлення є так звана величина  $n_{20}$ , що представляє коефіцієнт переломлення при температурі 20°C на довжині хвилі 589 нм. Для оптичної кювети, виконаної з,

або що включає, наприклад, боросилікатне скло, кварцове скло або кварц, придатним матеріалом порівняння є толуол, оскільки  $n_{20}$  для толуолу дорівнює 1,4961, а величини для силікатного або боросилікатного скла звичайно перебувають в інтервалі від 1,45 до 1,53. Оскільки спектр поглинання толуолу добре відомий, то вклад толуолу може бути врахований з отриманого спектра для одержання спектра фону високої якості. Потім цей спектр фону може бути врахований від спектра будь-якого зразка, отриманого з використанням оптичної кювети, і у результаті буде отриманий спектр високої якості зразка без фону. У тих випадках, коли у цьому способі оптична кювета використовується описаним тут чином, вимірювання також можуть виконуватися для підтвердження точності врахування фону, проведеного за різницею між вимірами пропускання й відбиття.

Слід зазначити, що немає необхідності проводити аналіз матеріалу порівняння перед зразком. Так, в одному варіанті здійснення винаходу, спочатку виконується аналіз зразка, після чого аналізується матеріал порівняння. Крім того, можна провести одне вимірювання на матеріалі порівняння, і враховувати фон, обчислений з декількома зразками за результатами аналізу на цій же кюветі.

Далі представлені приклади, що ілюструють винахід, не обмежуючи його, з посиланням на креслення, на яких:

фіг. 1 схематично показує пристрій, який включає оптичну кювету, що має частково відбиваючу поверхню, ілюструючи шляхи проходження відбитого й пройденого ЕМВ;

фіг. 2 схематично показує, як оптичний шлях проходження падаючого й відбитого ЕМВ в оптичній кюветі, показаний на фіг. 1, може бути змінений шляхом зміни відносного положення оптичної кювети щодо джерела падаючого ЕМВ.

На фіг. 1 показана оптична кювета 1, що має дві поділені частини 2 і 3, які, будучи з'єднаними, утворюють порожнину з серпоподібним перетином 4, в яку розміщується зразок. Оптичний пристрій, в якому міститься оптична кювета, включає джерело 5 випромінювання ближнього ІЧ діапазону, що направляє падаюче ЕМВ 6 на одній або більше довжинах хвиль в оптичну кювету крізь грань 7. Падаючий промінь проходить крізь зразок у порожнину 4 у точці 8, де порожнина має товщину  $d_0$ . Промінь попадає на частково відбиваючу поверхню 9, у результаті утвориться пройдений промінь 10, який попадає на перший детектор 11, і відбитий промінь 12, який повертається назад крізь зразок у порожнині 4 у точці 13, де порожнина має товщину  $d_1$ . У даному прикладі,  $d_0$  і  $d_1$  рівні. Відбитий промінь далі проходить крізь другу грань 14 оптичної кювети й попадає на другий детектор 15.

На фіг. 2 показані ті ж пристрій і оптична кювета, що й на фіг. 1, за винятком того, що змінене відносне положення порожнини 4 зразка й джерела 5 ЕМВ. У цьому випадку, падаючий промінь 6 ЕМВ проходить крізь зразок у порожнині 4 у точці, де  $d_0$  менше  $d_1$ . Перший детектор також розташований по-іншому щодо оптичної кювети для того, щоб прийняти пройдений промінь 10 ЕМВ. У цьому прикладі, зміна конфігурації найбільше просто може бути здійснена при збереженні положення джерела ЕМВ й двох детекторів, і зміною положення оптичної кювети.

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб оптичного аналізу зразка, який включає стадії, на яких:

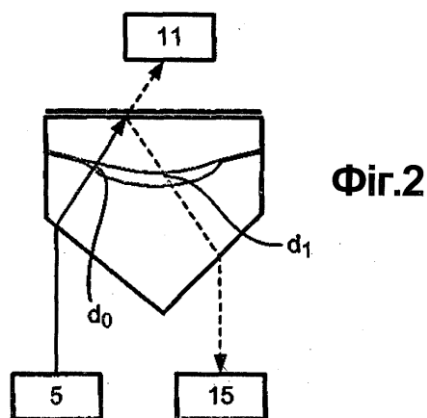
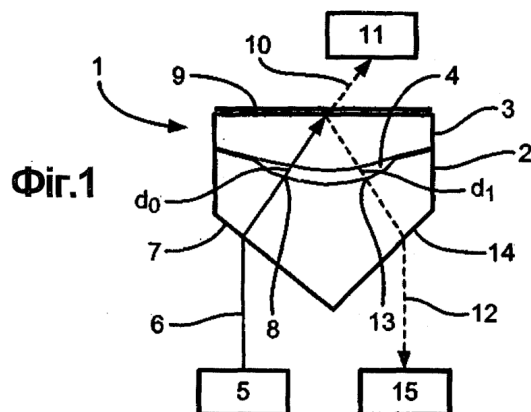
направляють електромагнітне випромінювання (ЕМВ) однієї або більше частот крізь зразок в порожнині для зразка і на частково відбиваючу поверхню, яка пропускає й одночасно відбиває спрямоване на неї ЕМВ, причому частково відбиваюча поверхня знаходиться з одного боку порожнини для зразка, протилежного до того боку порожнини, куди спрямоване падаюче ЕМВ; направляють відбите ЕМВ назад крізь зразок так, що довжина шляху крізь зразок різна для пройденого ЕМВ, яке проходить крізь зразок один раз, й відбитого ЕМВ, яке проходить крізь зразок два рази;

реєструють як пройдене ЕМВ, так і відбите ЕМВ одним або більше детекторами; і обчислюють оптичне поглинання зразка на одній або більше довжинах хвиль ЕМВ за різницею між пройденим і відбитим ЕМВ.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що при його здійсненні використовують оптичну кювету, що виконана з матеріалів або включає матеріали, щонайменше частково прозорі для ЕМВ, і яка має порожнину для розміщення зразка, і яка також включає частково відбиваючу поверхню.

3. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що при його здійсненні використовують оптичну кювету, що виконана з боросилікатного скла або кварцового скла або кварцу.

4. Спосіб за будь-яким із пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що у ньому частково відбиваюча поверхня являє собою металеве покриття.
5. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що в ньому металеве покриття являє собою покриття з алюмінію або золота.
- 5 6. Спосіб за будь-яким із пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що у ньому одна або більше частот ЕМВ перебуває у середньому інфрачервоному і/або ближньому інфрачервоному діапазонах.
7. Спосіб за будь-яким із пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що у ньому джерелом ЕМВ є лазер.
8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що в ньому джерелом ЕМВ є перестроювальний діодний лазер.
- 10 9. Спосіб за будь-яким із пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що у ньому використовують два ЕМВ детектори, один для реєстрування пройденого ЕМВ, а другий для реєстрування відбитого ЕМВ.



Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601