

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01N 21/64 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580003403.0

[45] 授权公告日 2009年11月11日

[11] 授权公告号 CN 100559164C

[22] 申请日 2005.1.20

[21] 申请号 200580003403.0

[30] 优先权

[32] 2004.1.30 [33] US [31] 10/769,631

[86] 国际申请 PCT/US2005/002249 2005.1.20

[87] 国际公布 WO2005/074506 英 2005.8.18

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.28

[73] 专利权人 纳尔科公司

地址 美国伊利诺斯州

[72] 发明人 R·H·班克斯

[56] 参考文献

CN2526832Y 2002.12.18

US6490030B1 2002.12.3

US6369894B1 2002.4.9

US2663801A 1953.12.22

US2003/0058450A1 2003.3.27

EP0564157A1 1993.10.6

US4804850A 1989.2.14

US4084905A 1978.4.18

US6023070A 2000.2.8

US4577110A 1986.3.18

CN2377535Y 2000.5.10

审查员 关元

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 沙捷

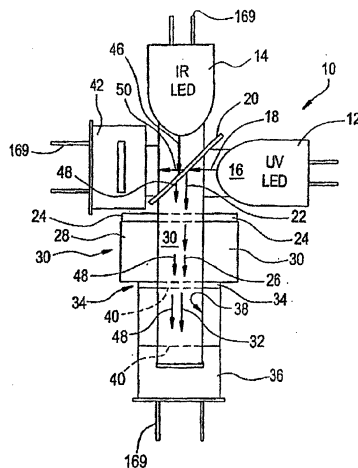
权利要求书4页 说明书16页 附图5页

[54] 发明名称

可更换探头 - 开放式样品池荧光计

[57] 摘要

说明并要求保护一种可更换探头 - 开放式样品池荧光计，其包括：外壳和与外壳连接的可更换的荧光探针探头，所述的荧光探针探头包括探针探头外壳，所述探针探头外壳界定开放式样品池并含有探针光学装置，所述的探针光学装置包括激发光源和荧光检测器，其中所述的激发光源对准所述的荧光检测器，使得可以对开放式样品池中的样品进行荧光检测。还要求保护一种使用这种可更换探头 - 开放式样品池荧光计来检测取自天然或工业水系的样品中一种或多种荧光团发射的荧光信号的方法。当与控制器结合时，所述荧光计能够监测并任选地控制工业过程或系统。



1. 一种可更换探头-开放式样品池荧光计，其特征在于包括：
外壳和与外壳连接的可更换的荧光探针探头，所述的荧光探针探头包括探针探头外壳，所述探针探头外壳界定开放式样品池并含有探针光学装置，所述的探针光学装置包括激发光源和荧光检测器，其中所述的激发光源对准所述的荧光检测器，使得可以对开放式样品池中的样品进行荧光检测。
2. 根据权利要求1所述的可更换探头-开放式样品池荧光计，其特征在于：进一步包括均与样品接触的激发滤光片和发射滤光片，其中所述的激发滤光片包括激发带，所述的发射滤光片包括发射带，其中所述的激发带和发射带被充分地隔开，使得至少相当大量的来自激发光源的光束不能穿过发射滤光片而到达荧光检测器。
3. 根据权利要求2所述的可更换探头-开放式样品池荧光计，其特征在于：所述的探针光学装置包括除激发光源之外的第二个光源，所述激发光源和所述第二个光源中的每一个发射的光束都经由反射元件以垂直于激发滤光片的角度到达样品，所述的反射元件是分色镜。
4. 根据权利要求3所述的可更换探头-开放式样品池荧光计，其特征在于：所述的第二个光源发射的光束可以穿过激发滤光片和发射滤光片，使得可以对荧光检测进行出于污垢或浊度中至少一种的校正。
5. 根据权利要求2所述的可更换探头-开放式样品池的荧光计，其特征在于：所述的激发光源包括单个激发光源，该激发光源使激发光束穿过激发滤光片，从而使样品产生荧光发射光，其中所述的荧光发射光在激发光束被有效地阻止穿过发射滤光片的情况下穿过发射滤光片而进行检测，其中所述的单个激发光源对准所述的荧光检测器。
6. 根据权利要求2所述的可更换探头-开放式样品池荧光计，其特

征在于：所述的探针光学装置包括除激发光源之外的第二个光源，其中所述的激发光源以垂直于激发滤光片的角度发射出激发光束，其中所述的第二个光源以偏离激发滤光片垂直方向的角度发射出第二条光束，其中所述第二条光束偏离激发滤光片垂直方向的角度为 12° 或更小。

7. 根据权利要求 6 所述的可更换探头-开放式样品池荧光计，其特征在于：所述的第二条光束可以穿过所述的激发滤光片和发射滤光片，使得可以对荧光检测进行浊度和污垢中至少一种的校正。

8. 根据权利要求 2 所述的可更换探头-开放式样品池荧光计，其中所述的探针光学装置包括除激发光源之外的第二个光源，使得每个光源的光均以偏离激发滤光片垂直方向的角度穿过所述的激发滤光片，其特征在于所述的角度为 9° 或更小。

9. 根据权利要求 1 所述的可更换探头-开放式样品池荧光计，其特征在于：进一步包括一种或多种除荧光探针探头之外的附加探针探头，其中所述的荧光探针探头可以与一种或多种附加探针探头更换使用，并且所述的附加探针探头选自浊度探针探头和比色探针探头中的至少一种。

10. 根据权利要求 9 所述的可更换探头-开放式样品池荧光计，其特征在于：所述的荧光探针探头和一种或多种附加探针探头是自识别的，使得荧光计在更换探针探头时可以即时使用。

11. 一种对样品中存在的荧光团进行荧光检测的方法，该方法特征在于包括下列步骤：

a) 提供荧光计，该荧光计包括

外壳和与外壳连接的可更换的荧光探针探头，所述的荧光探针探头包括探针探头外壳，所述探针探头外壳界定开放式样品池并含有探针光学装置，所述的探针光学装置包括激发光源和荧光检测器，其中

所述的激发光源对准所述的荧光检测器，使得可以对开放式样品池中的样品进行荧光检测；

- b) 提供一种或多种来自天然或工业过程液流的样品；
- c) 使用所述的荧光计检测所述样品中荧光团的荧光信号；和
- d) 操作控制器，使荧光计检测到的荧光信号被所述的控制器用来监测和/或控制自其取样的天然或工业过程。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于：所述荧光计进一步包括均与样品接触的激发滤光片和发射滤光片，其中所述的激发滤光片包括激发带，所述的发射滤光片包括发射带，并且其中所述的激发带和发射带被充分地隔开，使得至少相当大量的来自激发光源的光束不能穿过发射滤光片而到达荧光检测器。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于：所述的探头光学装置包括除激发光源之外的第二个光源，所述激发光源和所述第二个光源中的每一个发射的光束都经由反射元件以垂直于激发滤光片的角度并沿基本上相同的途径到达样品。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于：所述的第二个光源发射的光束可以穿过激发滤光片和发射滤光片，使得可以对荧光检测进行出于污垢或浊度中至少一种的校正。

15. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于：所述的光源包括单个激发光源，该激发光源使激发光束穿过激发滤光片，从而使样品产生荧光发射光，其中所述的荧光发射光在激发光束被有效地阻止穿过发射滤光片的情况下穿过发射滤光片而进行检测，其中所述的单个激发光源对准所述的荧光检测器。

16. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于：所述的探针光学装置包括除激发光源之外的第二个光源，其中所述的激发光源以垂直于激发滤光片的角度发射出激发光束，其中所述的第二个光源以偏离

激发滤光片垂直方向的角度发射出第二条光束，其中所述的第二条光束可以穿过所述的激发滤光片和发射滤光片，使得可以对荧光检测进行浊度和污垢中至少一种的校正。

17. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于：所述的探针光学装置包括除激发光源之外的第二个光源，使得每个光源的光均以偏离激发滤光片垂直方向的角度穿过所述的激发滤光片。

18. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于：所述荧光计进一步包括一种或多种除荧光探针探头之外的附加探针探头，其中所述的荧光探针探头可以与一种或多种附加探针探头更换使用，并且所述的附加探针探头选自浊度探针探头和比色探针探头中的至少一种。

19. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于：所述的样品来自工业过程液流的水，其中所述的工业过程液流是工业水系。

可更换探头-开放式样品池荧光计

技术领域

本发明主要涉及用于监测和/或控制天然或工业过程或系统的分析装置和方法。更具体地，本发明涉及用于检测来自天然或工业过程或系统的样品所发射的荧光，使人们可以监测、并任选地控制该过程或系统的可更换探头-开放式样品池荧光计。

背景技术

荧光计是一种分析装置，其主要包括光源、选择所需激发波长范围的工具、样品池、选择所需发射波长范围的工具、和检测器。荧光分光光度计是一种特殊类型的荧光计，其中选择激发和/或发射波长范围的工具通过光栅进行。光栅的作用是将连续的光分散成其各个组分。荧光分光光度计可被进一步细分成扫描荧光分光光度计，其使用机械工具根据光栅相对于激发光源和/或发射光的位置对波长光谱进行扫描(这里描述的是标准实验室型号的荧光计)，或者是固定荧光分光光度计，其中光栅相对于发射光是固定的。然后使发射光(荧光)对准检测器阵列。检测器阵列可以是电荷耦合装置(通常缩写为“CCD”)，或者检测器阵列可以是光电二极管。然后以合适的波长单位对检测器进行校准。与此类似的商品装置可以获自 Ocean Optics (获自 Drysdale and Associates, Inc., P.O. Box 44055, Cincinnati, OH 45244 (513) 831-9625)。这种类型的固定荧光分光光度计仍然需要合适的激发波长选择装置，其可以是光栅或滤光片。

在野外条件下最适合应用的荧光计不是光栅荧光分光光度计，而是基于滤光片的荧光计。基于滤光片的荧光计使用滤光片来排除所选波长范围以外的光。通常，现有的和已知的基于滤光片的荧光计具有一个通道，该通道含有光学上适合的样品池。

光源和任选的激发滤光片位于光学上适合的样品池的一侧，发射光检测器和发射滤光片位于光学上适合的样品池的另一侧。任选地，

可以存在有参比检测器。由于荧光是各向同性的，荧光计被设置成在与光源成 90° 角处检测从荧光团发射的任意荧光，以使任意干扰激发光的汇集降至最低。

激发滤光片使得所选激发波长范围的光通过滤光片进入到样品池中。当进行离线成批检测时，将样品（例如来自天然或工业水系的水）放置并保持在光学上适合的样品池中。当进行在线检测时，水样品可从光学上适合的样品池中流过。光被水样品中的荧光团吸收，荧光团反过来发射出与激发光波长相同或波长更长的荧光（下文称为荧光信号）。对发射滤光片（其位于发射光检测器和光学上适合的样品池之间）进行选择，使得仅有荧光团发射出的光（荧光团的荧光信号）通过滤光片到达发射光检测器。

在工业水系或水文学中使用荧光团是普遍公知的。在工业水系中使用惰性荧光示踪剂来确定水力损失是公知的。此外，使用荧光示踪剂来控制向再循环或直流冷却水系统中加入的添加剂或产品的用量也是公知的（参见美国专利第 4,783,314 号）。在该方法中，将荧光示踪剂与一种或多种添加剂以已知的示踪剂/添加剂比例结合在一起，然后将混合物加到冷却系统的水中。然后使用荧光计来检测冷却水中荧光示踪剂的存在和浓度，从而检测添加剂量的存在和浓度。

人们总是不断地需求新式的改良荧光计，以应用于检测并控制工业生产用水这一具有挑战性的领域。

发明内容

本发明的第一个方面是一种可更换探头-开放式样品池荧光计，其包括：

外壳和与外壳连接的可更换的荧光探针探头，所述的荧光探针探头包括探针探头外壳，所述探针探头外壳界定（define）开放式样品池并含有探针光学装置，所述的探针光学装置包括激发光源和荧光检测器，其中所述的激发光源对准荧光检测器，使得可以对样品进行荧光检测。

本发明的第二个方面是一种对样品中存在的荧光团进行荧光检测的方法，该方法包括下列步骤：

a) 提供荧光计，该荧光计包括

外壳和与外壳连接的可更换的荧光探针探头，所述的荧光探针探头包括探针探头外壳，所述探针探头外壳界定开放式样品池并含有探针光学装置，所述的探针光学装置包括激发光源和荧光检测器，其中所述的激发光源对准荧光检测器，使得可以对样品进行荧光检测；

- b) 提供一种或多种来自天然或工业过程液流的样品；
- c) 使用荧光计检测样品中荧光团的荧光信号；和
- d) 操作控制器，使荧光计检测到的荧光信号被控制器用来监测和/或控制自其取样的天然或工业过程。

附图说明

图 1 是根据本发明制造的荧光计的可更换探针探头的横截面剖视图。

图 2 是根据本发明制造的荧光计的另一个可更换探针探头的横截面剖视图。

图 3 是根据本发明制造的荧光计的再一个可更换探针探头的横截面剖视图。

图 4 是根据本发明制造的荧光计的又一个可更换探针探头的横截面剖视图。

图 5 是根据本发明制造的可更换探针探头荧光计的截面图。

具体实施方式

在本专利申请中，下列术语具有指定含义：

“荧光团”是：一种分子，其在吸收能量为 $(h\nu)$ 的光子时，这一能量导致电子从分子电子基态 (S_0) 跃迁至电子激发态 (S_1 或 S_2 或 S_3)、并随后弛豫至激发态 S_1 的最低振动态，释放出能量“E” ($h\nu$) 低于所吸收能量（尽管波长更长）的光子。注意，这种关系可以用如下方程来描述： $E(\text{吸收}) > E(\text{荧光})$ 。这种能量的释放会导致分子的电子态返回基态 (S_0)。整个过程导致各向同性分布的荧光光子的发射。能够被本发明的荧光计检测到的荧光团必须能够吸收波长为大约 200 nm 至大约 1200 nm 之间的激发光、并在较激发光更长的波长下发射。

“惰性”是指下列事实：惰性荧光团几乎不受冷却水系统中任何

其他化学性质或其他系统参数（如冶金组合物、微生物活性、杀生物剂浓度、热交换或总热量）的影响或者受其影响不明显。为对“几乎不受影响或影响不明显”的含义进行量化，这一说法是指惰性荧光团的荧光信号变化在冷却水系统通常遇到的条件下不超过 10%。冷却水系统通常遇到的条件是冷却水系统领域普通专业技术人员公知的。

“各向同性”是指下列事实：如果将一部分视为点光源，激发光对准该部分，则荧光向所有方向同等发射，事实上形成三维球体。

“nm”是指纳米；其为 10^{-9} 米。

本发明提供一种可更换探头-开放式样品池荧光计。这种可更换探头-开放式样品池荧光计包括一个或多个可以在同一台荧光计上可更换使用的探针探头。至少一个探针探头包括光学装置，其使得可以在与荧光计相连的检测池（如开放或流动式样品池构造的检测池）中对样品进行荧光检测。通常，探针探头光学装置包括激发光源和荧光检测器，使激发光源对准荧光检测器，例如直接排列成 180° 或排列成基本上近似 180° 对准检测器。这可以有效地提供简洁和简单的设计，其根据来自其工业或天然液流的样品的荧光测量结果，有效地对其进行检测、监测和/或控制。应当认识到，本发明就激发光源和荧光检测器考虑了一种偏离 180° 排列的装置，下文对此进行详述。

本发明的可更换探头-开放式样品池荧光计可以为传统荧光计提供低成本的替换选择。在一个实施方式中，本发明的荧光计提供成可以手持、并可呈任意适当形状（例如圆柱管形）的手电筒型。就此而言，可以通过下列方法进行测量：将本发明的荧光计的可更换探头浸入生产用水样品（例如用化学物质处理的冷却水）中，使用荧光剂对荧光团进行检测，按下按钮，读出产物水平，例如显示屏上显示的百万分率（ppm）。

对于这种荧光计，设计重点在于经济成本最低、且便于不熟练的操作者使用。圆柱管形具有许多合乎需要的功能特征，其包括电池操作、数字读数、两点式校准、样品温度、浊度和光学表面污垢的校正、与掌上电脑（Palm computer）或类似装置通信下载储存数据、独特的自识别荧光计探针探头、和类似特征。本发明的荧光计可以用过程控制输出装置和接头制成，以控制化学品给料泵、数据记录，和/或执

行其他适合监测和/或控制活动的过程。例如，本发明的荧光计可以适合于在探头需要清洗时向用户报警。

本发明的一个重要方面是可更换的探针探头。通常，探针探头装备着小型、整装的荧光计，其具有内置的光学元件和电路，如类型识别、检测器、光源、温度测量和类似的元件或电路。探头的构造使其很容易插入荧光计的外壳。无论何时，当需要具有不同光学元件的不同探针探头解决取样环境的变化（如测量来自不同荧光团的荧光）、探头损坏和/或类似情况，这一点使得非常容易用另一个探针探头来更换。将一个可更换探头换成另一个探头时，荧光计随时可用，要求操作者进行的工作最少，或者实际上不要求操作者进行额外的工作。这一点是本发明一个非常实用的优势，特别是当与安装和使用两个不同的荧光计所需要的工作量比较时。

在这点上，探针探头实际上包含所有的电子和光学元件以进行荧光测量。例如，可以将适当的增益置入与探针探头相连的电子结构中，由此使主机不用对增益设置进行调节。此外，可以通过在探针探头内部具有电子元件使噪声干扰尽可能地小。激发光源（例如发光二极管（LED）光源）的构造中可以具有自己的串联电阻器，使得主机无需对LED电流进行调节。

任选地，探针探头还可包括热敏电阻器。优选探针探头包括热敏电阻器，以便测量样品的温度以校正荧光强度。选择不同的热敏电阻器电阻（例如基于温度 25°C），探针探头可以有效地在无需更多成本或复杂过程的情况下进行自识别。换句话说，每个探针探头可以包括具有特定于各个探针探头的电阻的热敏电阻器。当探头插入荧光计外壳且热敏电阻器电阻被分辨时，特定于探针探头的光学和电子装置即可被识别，由此使得可更换探头-开放式样品池荧光计可即时使用。

如上文所述，探针探头具有为荧光计提供线性、狭长轮廓线的光学装置。在这一方面，探针探头的激发光源对准荧光检测器。例如，激发光源和/或从其发出的光与荧光检测器可以设置成以 180° 或其可接受的偏移度安置。这一点与传统的单通道-样品荧光计不同，如上文所述，传统荧光计在与光源成 90° 角处对荧光团发射的荧光进行检测。基于这些差异，本发明的可更换探头-开放式样品池荧光计可以提供若

干优于传统单通道-样品荧光计的优势，其包括设计简洁简单、灵敏度可选择、对浊度和检测窗污垢的准确校正、以及下文所述的类似优势。

本发明的荧光计使用特殊类型的滤光片，例如具有提高荧光检测性能所必需的光学、机械和化学特性的薄膜滤光片。与石英、玻璃样品池、比色杯或类似物相比，滤光片的物理特性也可以提高检测灵敏度，前者可能导致不希望的光散射，使灵敏度和浓度量程降低。在这一方面，待测样品与限定测量体积的滤光片直接接触。因此，使用术语“open cell（开放式样品池）”描述下列事实：正是滤光片本身形成样品池的外边界，除外壳本身的外壁之外没有其它涉及样品池的结构。

滤光片要求用化学上呈惰性的材料或材料的组合制成，其提供有硬质表面，这样，必要时可以对样品池进行化学清洗和刷洗。对样品侧水界面和内侧空气界面的滤光片进行设计，可以优化滤光片的性能，以分析低水平的荧光团。

本发明的荧光计可以包括多种不同组件，其可以根据应用而制作成任何适当的构造。它的构造可以是孤立的装置，或者与一个或多个其它进程组件连接，以便以任何已知、合适的方式用于监测和/或控制目的。可更换探头-开放式样品池荧光计可以适合于以任何合适的方式用于检测目的，例如用于简单取样、在线检测、进程内检测和/或类似目的。

概括地说，荧光计包括与外壳连接的可更换的荧光探针探头。荧光计探针探头包括激发光源。激发源可以包括任何合适类型的光源，例如单色光源、多色光源和类似物。例如，激发光源可以包括LED光源、激光光源和类似光源。LED光源可以发射不同波长的光，例如IR LED、UV LED、蓝光LED和/或类似物。

激发光源生成激发光准直光束。激发光穿过探针探头中的滤光片，进入构造为开放式样品池的测量池，其由探针外壳和激发光滤光片的表面和发射光滤光片的表面界定。如上文所述，样品与滤光片直接接触。这使激发光投射到测量池中的样品中，从而由于样品中存在有一种或多种荧光团而产生荧光。然后发射出的荧光穿过其它滤光片，指向荧光检测器以进行检测。其它滤光片的作用也可以有效地阻挡激发光通过荧光检测器。这样，即使激发光对准荧光检测器，例如以 180°

光学设置对准荧光检测器，样品的荧光也能够被精确、灵敏、准确地测量。如上文所述，这种光学设置与使用传统 90° 光学设置的荧光计相比具有许多优势。

如上文所述，由于样品中存在有一个或多个荧光团，样品可以发射荧光。关于能够被本发明要求保护的荧光计检测的荧光团的描述，必须注意到，为了可被本发明要求保护的荧光计检测，荧光团必须能够吸收从波长为大约 200 nm 至大约 1200 nm 的光，并在稍微长一些的波长下将其发射。优选地，荧光团吸收波长为大约 350 nm 至大约 800 nm 的光。荧光检测器测量荧光的量与样品中荧光团的浓度相关。在实施方式中，如本领域技术人员普遍理解，荧光检测器测量的荧光强度可以换算成荧光团的浓度。

滤光片可以由任何合适的材料制成。通常，可以如下根据实施方式需要和提供滤光片的光学、机械和化学性质。关于光学性质，滤光片需要在通带区域内对激发光（即 UV LED）或发射的荧光具有很高的透射率。如上文所述，第一个滤光片实质上可以允许所有的激发光通过并进入样品。然后，来自样品的发射荧光可以通过第二个滤光片，同时始终有效地阻止激发光通过第二个滤光片并必然进入检测器。因此，这便确保激发光对荧光测量的干扰作用被有效消除，或者至少大为减少。如果滤光片的通带是尖锐的深切面，则这种作用可以得以进一步增强。

如果使用第二个光源，滤光片的光学性质使得足量的第二种光通过两个滤光片，其波长不用于激发光源发射的光。以这种方式，第二个光源可以用来对污垢、浊度和/或类似的对荧光计检测能力有不利影响的其它作用进行校正，下文将对这一点更详细地说明。

关于机械性质，滤光片包括硬质裸露表面，其可以承受一般的应用，如清洗、刷洗、样品中的磨粒和类似物。这一性质非常重要，原因在于下列事实：根据本发明的实施方式，滤光片起到界定测量池的开放式样品池构造的作用。在这一方面，样品与滤光片直接接触，因此必须能够在正常的工艺条件下进行有效操作。滤光片实际上还是化学惰性的。这样，滤光片不应当具备对诸如样品、清洗溶液和类似物的反应性。由于用滤光片来界定测量池，有效地消除了传统荧光计中

由于玻璃样品池造成的光散射。

滤光片还可以用来调节荧光检测的灵敏度。在这一方面，可以改变滤光片之间的距离，从而有效地用来调节灵敏度。如果待测样品需要不同的检测灵敏度水平，这一点可能非常。例如，荧光团样品的浓度越高，可能需要的灵敏度则越低，以提高检测性能。在这一方面，可以减少滤光片之间的间隔，使待测样品的体积减少，从而降低对其进行检测的灵敏度。对于浓度较低的样品，可以增加间隔以提高灵敏度。因此，本发明可以很容易地适合于根据应用情况来调节不同水平的灵敏度。这种对灵敏度的调节是传统的 90° 光学设置所不能实现的。

优选地，滤光片包括层状结构。通常，滤光片具有通过基板层（如玻璃基板）隔开的低通滤光片层和高通滤光片层。这种结构使得荧光发射光经由滤光片穿过到达检测器，而激发光被其有效阻止通过。滤光片例如市售的 Brightline™，购自 Semrock, Incorporated, 3625 Buffalo Road, Suite 6, Rochester, NY 14624 (585)594-7017。应当认识到，市售的滤光片材料可能需要根据应用情况对滤光片的光学、机械和化学性能进行修饰和定制。

可更换的探针探头可以包括附加的其它可以进一步提高其检测性能的合适组件。例如，探头探针可以包括参比检测器。这用于在荧光检测过程中检测部分激发光源。在这一方面，参比检测器可以用来校正激发光发射中的偏差，该偏差由于诸如激发光源相关的电流变化、温度变化、老化、装置之间的差异性、生产公差（tolerance）和/或类似原因而造成。这一点可以多种合适的方式完成。例如，可以用与荧光检测器相关的荧光测量值除以参比检测器的检测值，得到归一化的荧光检测值。实质上，这样减去了上述激发光源相关的偏差作用。在一个实施方式中，参比检测器和荧光检测器包括相同类型的检测器。这样有效地减少了参比检测器和荧光检测器之间由于所用检测器类的差别而造成的任何检测差异性。应当认识到，参比检测器也可以用来以任何合适的方式有效地消除第二个光源的任何差异性，例如通过类似于上文所述关于激发光源的方式。

此外，可更换探针探头包括窗孔。窗孔可以由任何合适的材料制成，可以是以任何合适方式的大小和构造，其包括圆柱管形。在一个

实施方式中，荧光发射光经由窗孔穿过到达检测器。以这种方式，可以有效地使窗孔的大小和形状将浊度对荧光计荧光检测性能的影响降至最低。浊度可以造成可被检测并因而干扰荧光测量的光散射。窗孔的大小减小时，这应当将浊度造成的光散射作用降至最低。然而，窗孔大小不能太小，否则将会阻止发射出的荧光或其足够多的部分穿过到达荧光检测器。

在一个实施方式中，可更换探针探头包括两个光源：激发光源和第二个不会诱发荧光的光源。第二个光源可以用来校正由于污垢、浊度和/或类似情况对荧光测量的影响。激发光源用于直接进行荧光测量。该光源发射出光的准直光束进入样品，由此基于样品中荧光团的量而发射出荧光。然后荧光发射光经由滤光片到达荧光检测器，在此如上文所述有效地阻止激发光到达荧光检测器。

一经荧光检测已经完成，关闭激发光源，打开第二个光源。第二个光源发射的光与激发光源发射的光波长不同，这样便不会诱发荧光。在一个实施方式中，激发光源包括 UV LED，第二个光源包括 IR LED。第二个光源发射出的光经由滤光片和样品进入荧光检测器。优选地，第二束光的发射方向是沿着对应于激发光源发射的光经过的相同光路的路径。在一个实施方式中，第一束和第二束光的发射沿着相同或基本相同的路径通过。这样使得第二束光在被检测时提供对应于污垢量、浊度和/或其它影响荧光测量的作用的准确指示。以这种方式，可以用任何合适的方式对荧光测量进行校正，以消除这些作用，由此提高荧光检测性能。这些校正无法用传统的 90° 光学装置完成。

另外可选地，第一束和第二束光的发射可以偏离相同或基本相同的发射途径。因此，第一束和第二束光的发射可以设置如下：其足够的部分沿相同的途径经过，使得可以有效地对污垢、浊度和/或类似情况进行校正，尽管稍欠准确。应当认识到，可以用多种合适的不同方式设置第一个和第二个光源，其中一些在下文中得以详细说明。

如上文所述，本发明的可更换探头-开放式样品池荧光计可以用多种合适的方式配置。如下文详述，提供了若干可更换探针探头的实施例对本发明进行说明。

实施例

实施例 1: 具有标准、平行光束构造的可更换探针探头

参考图 1, 说明本发明的一个实施方式。可更换探针探头 10 包括激发光源 12 和第二个光源 14。激发光源 12 包括紫外光发光二极管 16 (UV LED)。激发光源 12 发射出对准反射元件 20 (例如分色镜或类似物) 的激发光准直光束 18, 如图 1 所示。反射元件 20 可以反射激发光束 18 的主要部分, 例如反射大约 98% 或更少。反射元件 20 还能透射激发光束的剩余部分, 例如透射大约 2% 或更多。激发光源 12 相关激发光的反射部分 22 以垂直于或基本垂直于第一个滤光片 24 的角度射向第一个滤光片 24。激发光束 26 进入测量池 28 中, 其中在开放式样品池装置中提供样品 30。激发光 26 的投射基于样品 30 中荧光团的量引起荧光发射光 32。荧光发射光 32 穿过第二个滤光片 34, 经由窗孔 38 进入荧光检测器 36, 该窗孔具有开口 40, 其大小可接受至少相当大量荧光发射光 32 的准直光束。然后荧光检测器 36 开始测量荧光量以实现监测和/或控制目的, 该荧光量与样品中一个或多个目标荧光团的浓度可以用任何合适方式相关联。

为提高荧光检测的检测性能, 可更换探针探头包括经由反射元件 20 接收部分激发光 18 的参比检测器 42, 如上文所述。参比检测器 42 可以用来校正上述激发光发射的偏差。

可更换探针探头 10 进一步包括用于对污垢、浊度和/或类似情况进行校正的第二个光源 14, 如上文所述。第二个光源 14 包括 IR LED 光源。这样产生射向反射元件 20 的准直光束 46。相当大量的光束 46 通过反射元件 20, 沿着与被反射的激发光束 22 相同或基本相同的途径, 透射成光束 48。在一个实施方式中, 大约 98% 或更多的光束通过反射元件 20 透射, 并进入测量池 28。第二个光源 14 相关的剩余部分光束 50 经由反射元件 20 反射进入参比检测器 42, 以校正第二个光源发射类似于上文所述激发光源发射的偏差。

来自第二个光源 14 的透射光束 48 穿过样品 30, 并进一步至少相当大量地沿着与荧光发射光 32 穿过第二个滤光片 34 的途径相同或基本相同的途径, 穿过第二个滤光片 34。然后与第二个光源相关的透射光量通过荧光检测器 36 检测。这种测量可以用于通过任何已知的方式

校正上述由于污垢、浊度和/或类似情况引起的荧光测量的变化。

实施例 2: 具有直通光束构造的可更换探针探头

参考图 2, 提供根据本发明的可更换探针探头的另一个实施方式。可更换探针探头 60 包括单个光源 62, 其包括 UV LED 光源。激发光源 62 发射的准直光束 64 通过第一个滤光片 66 进入其中放置样品 70 的测量池 68。这导致样品中一定数量的荧光团发生荧光。荧光发射光 72 穿过第二个滤光片 74, 并进入荧光检测器 76 用于检测。荧光发射光 72 穿过窗孔 78, 使浊度对可检测荧光的影响降至最低。窗孔 78 的大小使得全部或相当大部分的荧光发射光穿过其中, 并进入检测器。可更换探针探头进一步包括参比检测器 80, 其可以用来测量来自激发光源的一部分光。如上文所述, 这可以用来消除激发光源的偏差。

实施例 3: 具有倍角光束构造的可更换探针探头

参考图 3, 提供可更换探针探头的另一个实施方式。可更换探针探头 90 包括激发光源 92, 其包括 UV LED 光源。它可用于对测量池 193 内样品 94 的荧光进行测量, 其方式与实施例 2 提供的方式类似。这样, 激发光源 92 发射准直光束 96, 其经由第一个滤光片 98 进入样品 94, 这样产生的荧光发射光 100 接下来穿过第二个滤光片 102, 经由窗孔 106 进入检测器 104。由于上文所述滤光片的光学性质, 激发光 96 可以被有效地遮蔽, 或者其相当大部分被阻止进入检测器 104。因此, 荧光测量即使受激发光的影响, 该影响也会被降至最小。探针探头进一步包括检测来自激发光源的一部分激发光的参比检测器 107。如上文所述, 这也可以提高探针探头的检测性能。

此外, 探针探头 90 包括第二个光源 108。第二个光源 108 包括生成准直光束 110 的 IR LED。光 110 以偏离第一个滤光片垂直方向的角度通过第一个滤光片 98。例如, 角度偏离垂直方向或法线大约 12° 或更小。这样, 第二个光源的光 110 沿着足量地相当于激发光和荧光发射光通过途径的途径, 通过样品, 通过第二个滤光片 102, 经由窗孔 106 进入检测器 104。然后检测器对如上文所述用于校正的第二个光源的强度进行测量。这说明第二个光源的光并不是必须沿着与激发光和/

或其发射光相同的途径通过，以便有效地起到对污垢、浊度和/或类似情况进行校正的作用。参比检测器 107 可以用来测量来自光源 108 的一部分光，以消除光源 108 的偏差。

实施例 4：具有复合角光束构造的可更换探针探头

参考图 4，提供说明可更换探针探头的另一个实施方式。概括地说，本实施例提供有关对可用来提高可更换探针探头荧光检测性能的一对光源进行安置的另一种变化形式。

可更换探针探头 120 包括激发光源 122，该激发光源包括 UV LED 光源。它用于对测量池 126 内样品 124 的荧光进行测量。这样，激发光源 122 发射准直光束 128，其经由第一个滤光片 130 进入样品 124，这样产生的荧光发射光 131 接下来穿过第二个滤光片 132，经由窗孔 136 进入检测器 134。激发光 128 以偏离垂直方向（例如大约 9° 或更小）的角度通过第一个滤光片 130。由于上文所述滤光片的光学性质，激发光 128 被有效地遮蔽，或者其至少相当大部分被阻止进入检测器 134。因此，荧光测量即使受激发光的影响，该影响也会被降至最小。

此外，探针探头 120 包括第二个光源 137。第二个光源 137 包括生成准直光束 138 的 IR LED。光 138 以偏离第一个滤光片 130 垂直方向的角度（例如偏离大约 9° 或更小）通过第一个滤光片 130。这样，第二个光源的光 138 沿着足量地相当于荧光发射光通过途径的途径，通过样品 124，通过第二个滤光片 132，经由窗孔 136 进入检测器 134。然后检测器 134 可以对如上文所述用于校正的第二个光源的强度进行测量。这进一步说明，第二个光源的光并不是必须沿着与激发光和/或其发射光相同的途径通过，以便有效地起到对污垢、浊度和/或类似情况进行校正的作用。

探针探头 120 进一步包括对来自激发光源的一部分激发光进行检测的参比检测器 140。如上文所述，这也可以提高探针探头的检测性能。参比检测器 140 可以用来测量来自光源 137 的一部分光，以消除光源 137 的偏差。

实施例 5：自识别的可更换探头-开放式样品池荧光计

如上文所述，本发明的荧光计具有自识别特性，其使得荧光计在一个探头与另一个探头互换时可以即时使用。参考图 5，荧光计 150 包括外壳 152 和探针探头 154。外壳的电子元件（未显示）可以用任何合适的方式配置，以便为荧光计 150 供电。在这一面，荧光计可用电池工作。另外可选地，荧光计可以通过外接电源工作，该电源与荧光计（例如，通过外壳）电连接。外壳 152 可以包括监测荧光测量用的显示屏 156。荧光计的至少若干功能可以是自动的，如通过开关。例如，外壳 152 可以包括打开/关闭开关 158 和校正模式下用的校正开关 160，如图 5 所示。来自外壳 152 的电子元件的接线通向任何合适类型的电接头 162。

可更换探针探头 154 具有带开口 166 的外壳 164，该外壳界定测量池 168，可以如上文所述对其中的样品 170 进行荧光测量。探针外壳内含有探针探头的光学和电子元件，其可以用例如上文所述的任何合适的方式进行配置。电子元件的接线（如检测器、光源和类似元件的导线 169）与探针探头 154 的电接头 172 连接。这使得探针探头 154 可以通过探针探头 154 的电接头 172 和外壳 152 的电接头 162 的啮合（mating）而插入到外壳 152 中。

一经探针探头插入到外壳中，荧光计实际上即可备用。探针探头包括热敏电阻器（未显示）。探针探头的光学和电子装置与各自具特定电阻的热敏电阻器相连，如上文所述。这使得一个探针探头与另一个探针探头互换时，荧光计可以识别出正在使用的是何种类型的探针探头，从而使其能够即时使用。

应当认识到，可更换探头-开放式样品池荧光计的自识别特性可以通过任何合适的方式设置。例如，本发明的自识别特性包括与 2003 年 4 月 29 日授权的美国专利第 6,556,027 号公开的“智能（smart）”探针相同或相似的特性，在此并入该专利的全部内容作为参考。

可更换探针探头可以包括任何合适类型的用于荧光检测的光学和电子元件，其例子已经在上文讨论。除荧光之外，荧光计可以适合于采取额外的其它测量方法，如对浊度的测量、比色法和类似测量法。在这一方面，浊度和比色测量方法可以采用设置成专用于该应用的探针探头。因此，本发明考虑到探针探头的可更换性，其可以分别对荧

光、浊度和比色度进行测量。

例如，浊度探针探头可以配置成与上述荧光探针探头类似的方式。二者之间的差异在于光源的类型。对于浊度探头，光源不能产生荧光。为使灵敏度最高，将窗孔去掉。可以使用任何合适的光源，例如 UV LED、蓝光 LED 或类似光源。就浊度探针探头而言，优选蓝光光源。然而，如果具有上文所述的自识别特性，荧光探针探头可以用浊度探针探头更换，反之亦然。

对于比色探针探头，这种设计与荧光和/或浊度探头类似，其不同之处在于仅需要一个滤光片。光源选择成对应于待测样品中材料的吸收谱带。通常，可以通过下列方法对样品相关的比色量进行测量：使激发光源（如 UV LED）的光通过第一个滤光片，然后进入构造成用于该具体类型检测的检测器。

应当认识到，反射镜、滤光片、检测器、激发光源和其它的合适组件包括可以包括许多种不同、合适的市售或已知产品。例如，购自 Hamamatsu Corporation, 360 Foothill Road, Bridgewater, NJ 08807 (Part No. S2386-44K)的检测器；购自 Nichia America Corporation, 3000 Town Center Drive, Southfield, Mi 48075 (Part No. NSHU590A)的 UV LED 光源；购自 Optek Technology, Inc., 215 W. Crosby Road, Carrollton, TX 75006 (Part No. OP265B)的 IR LED 光源。

本发明可以包括许多种不同的附加组件，以优化过程的控制、监测和/或自动化。在一个实施方式中，荧光计包括与控制器连接的印刷电路板组件，其每一个均具有合适、已知的结构（未显示）。例如，获自 Tecnova, 1486 St. Paul Ave., Gurnee, IL 60031 (847) 662-6260 的控制器。

可用于该装置的印刷电路板（PCB）组件必须制成允许通过控制器或荧光计其它组件装置供电，所述的其它装置包括，例如，激发光源驱动器和进行电流-电压转变和光电检测器信号放大的放大器。处理信号和传递信号幅度的电路也是 PCB 的组成部分。可以包括测量温度和/或流量开关状态的附加电路。

荧光计可以进一步通过通信电缆与控制器连接，使得控制器可以与荧光计进行电通信，以控制上文所述的荧光计组件。必须选择合适

的通信协议使荧光计运行。合适的通信协议标准包括，但不限于 RS-232、I²C、CAN、TCP/IP 和标准 RS-485 串行通信协议。优选的通信协议为标准 RS-485 串行通信协议。还可以在荧光计和控制器之间使用无线通信协议。一种这样的合适的无线通信协议是蓝牙。

控制器可以包括多个独立的模拟输入装置。这些输入装置根据其信号幅度经由 4-20 mA 连接电路提供信息。通过对控制器逻辑电路进行控制用的模拟输入装置来读取信号，为诸如工业水系提供额外水平的控制。在一个优选实施方式中，控制器具有 20 个分立的模拟输入装置。

如上文所述，本发明的荧光计可以用来监测和/或检测样品中一种或多种荧光团的存在，所述的样品来自任何合适的过程或系统，其包括天然水系，工业水系或其它类似来源。工业水系包括但不限于：冷却塔水系（包括敞开式循环、封闭式和直流系统）；油井、井底形成水（downhole formation）、地热井和其它油田应用；锅炉和锅炉水系；矿物加工用水，包括矿物冲洗、浮选和初选；造纸蒸煮器、洗涤机、漂白车间和白水系统；纸浆工业中的黑液蒸发器；气体洗涤器和空气洗涤器；冶金工业中的连续浇铸过程；空气调节和制冷系统；工业和石油加工用水；间接接触冷却和加热用水，例如巴氏灭菌用水；水回收和净化系统；膜过滤水系；食品加工水流（肉类、蔬菜、甜菜、甘蔗、谷物、家禽、水果和大豆）；以及净化器、液体-固体应用、市政污水处理和工业或市政用水系统中的废水处理系统。

本发明的荧光计可以用于许多种不同的工业水系应用，例如，下列美国专利申请所公开的应用。

本发明要求保护的荧光计和控制器能够用来控制冷却水系，如 2001 年 11 月 13 日授权的题为“USE OF CONTROL MATRIX FOR COOLING WATER SYSTEMS CONTROL (冷却水系控制中控制矩阵的应用)”的美国专利第 6,315,909 B1 号所公开并要求保护，在此并入其全部内容作为参考。

本发明要求保护的荧光计和控制器能够用来控制锅炉，如 2002 年 1 月 1 日授权的题为“USE OF CONTROL MATRIX FOR BOILER CONTROL (锅炉控制中控制矩阵的应用)”的美国专利第 6,336,058 B1

号所公开并要求保护，在此并入其全部内容作为参考。

应当理解到，本文所述的优选实施方式可以做出多种变化和修改，这对本领域技术人员来说是显而易见的。可以在不偏离本发明的精神和范围、并不削弱其附属优势的前提下做出这些变化和修改。因此，所附权利要求意图涵盖这些变化和修改。

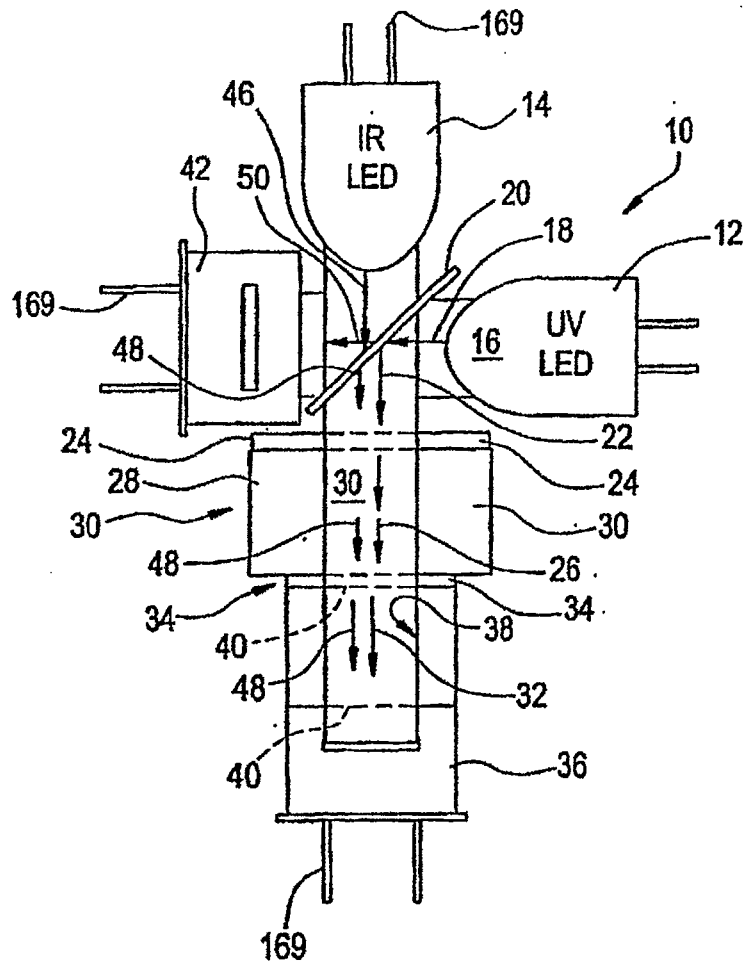


图1

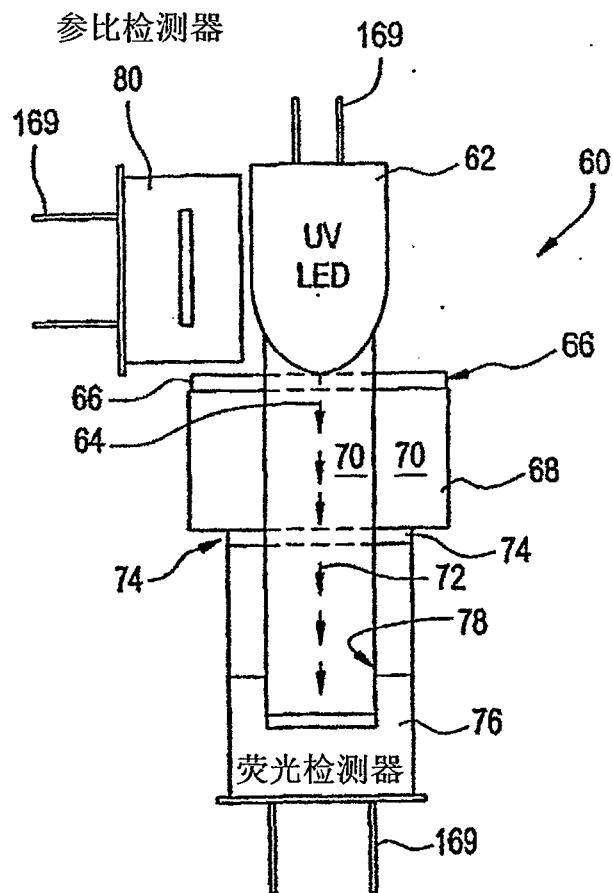


图2

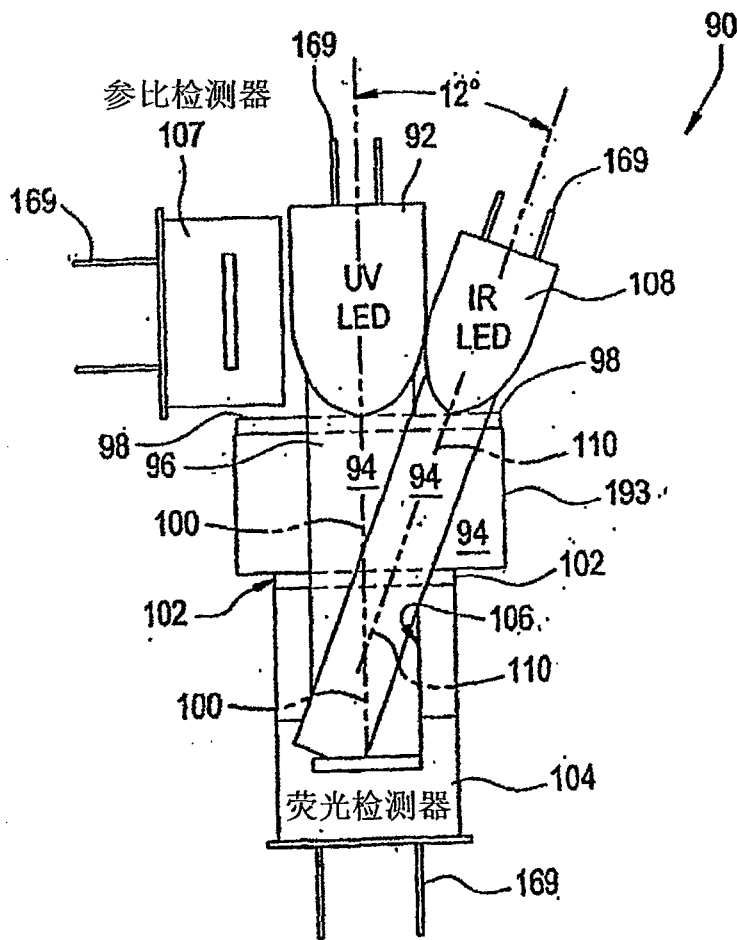


图3

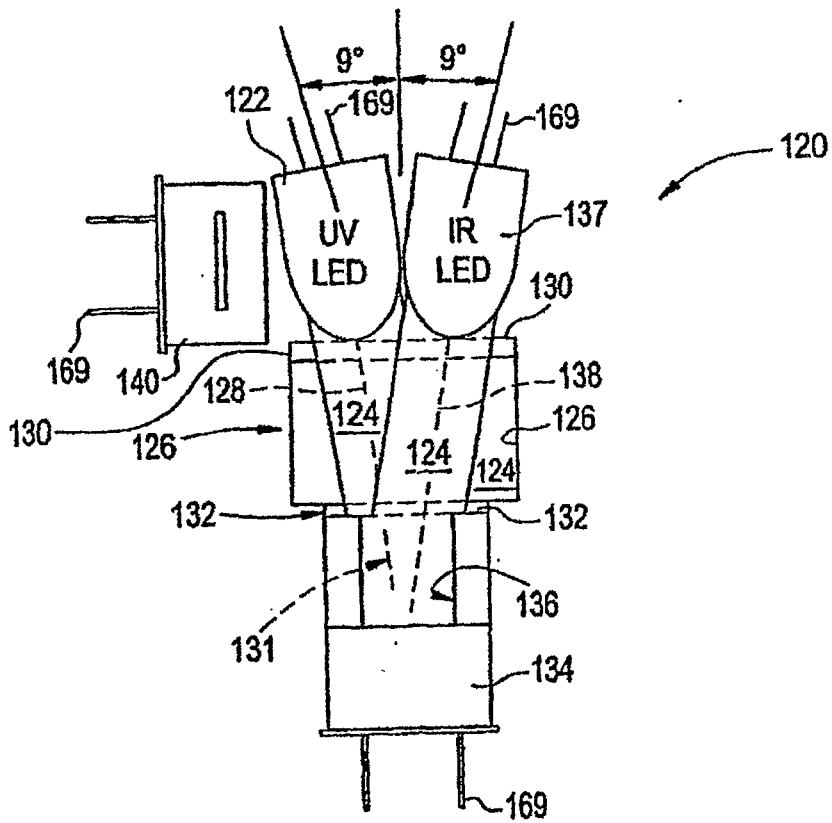


图4

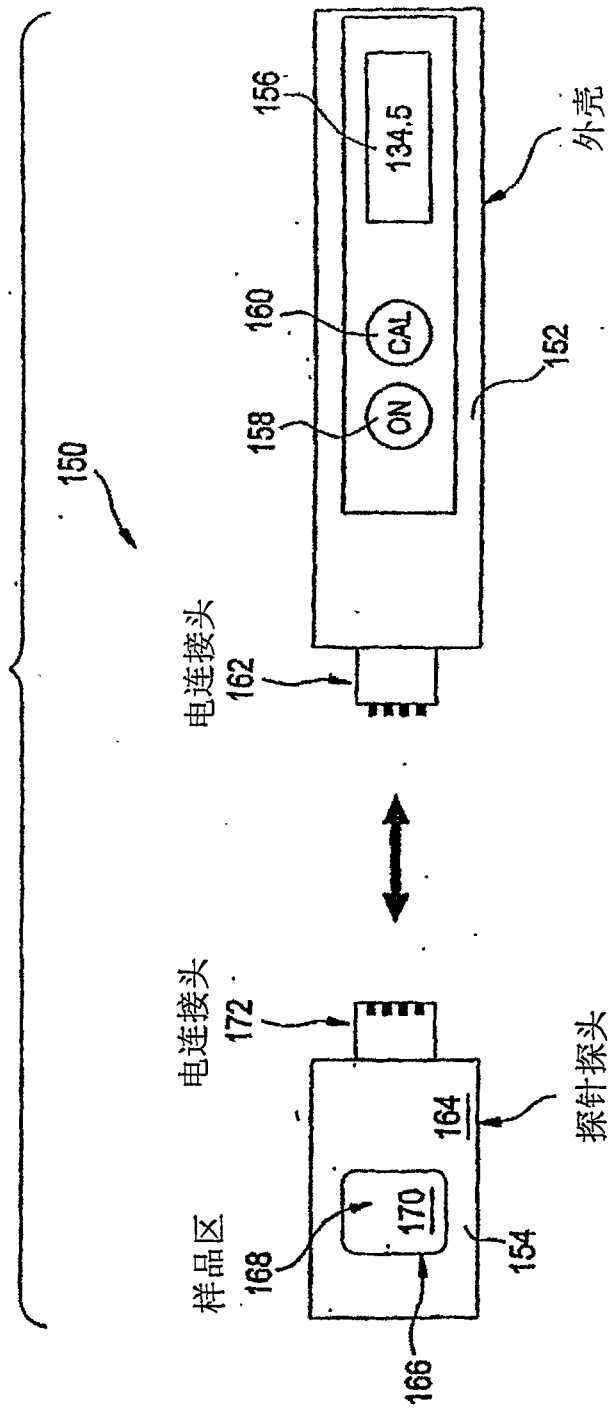


图5