



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103140753 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180047936. 4

G01N 21/27(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 09. 21

G01N 21/77(2006. 01)

(30) 优先权数据

10186924. 6 2010. 10. 08 EP

(56) 对比文件

CN 1977158 A, 2007. 06. 06, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 02

US 2010/0032583 A1, 2010. 02. 11, 说明书第 0003 段至 0094 段, 附图 1-5.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/066437 2011. 09. 21

WO 02/090951 A1, 2002. 11. 14, 全文.

WO 2009/074867 A2, 2009. 06. 18, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/045580 DE 2012. 04. 12

审查员 沈晓霞

(73) 专利权人 梅特勒-托利多公开股份有限公司

地址 瑞士格赖芬塞

(72) 发明人 C·瓦诺尼 F·文图里尼
C·克莱因洛格尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 苗征 于辉

(51) Int. Cl.

G01N 21/85(2006. 01)

G01N 21/64(2006. 01)

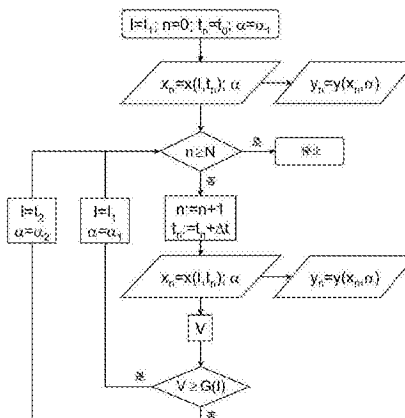
权利要求书2页 说明书10页 附图6页

(54) 发明名称

用于操作光化学传感器的方法及测量仪器

(57) 摘要

本申请公开了操作光化学传感器的方法, 以及光化学传感器, 其中所述传感器包括外壳、辐射源、检测器和敏感元件, 其中所述辐射源和检测器布置在所述外壳内, 其中所述敏感元件包括信号物质。所述方法特征在于根据测量介质中的变化适应性调整所用的辐射强度和 / 或平滑系数。



1. 操作光化学传感器的方法,其中所述光化学传感器包括外壳、辐射源、检测器和敏感元件,其中所述辐射源和检测器布置在所述外壳内,其中所述敏感元件包括信号物质,并且其中所述方法包括以下步骤:

- a. 使所述敏感元件与分析物接触,使得所述信号物质能够与分析物相互作用;
- b. 借助所述辐射源以第一辐射强度 I_1 的辐射激发所述信号物质;
- c. 在第一时间点 t_n 确定第一原始信号 x_n , 其中所述第一原始信号 x_n 与分析物含量成函数关系;
- d. 在第二或更多的时间点 $t_{n, n: = n+1}$ 确定第二或更多的原始信号 $x_{n, n: = n+1}$, 其中第二和 / 或更多的原始信号 $x_{n, n: = n+1}$ 与分析物含量成函数关系;
- e. 计算第一比较值 V_1 , 其取决于至少两个或更多个原始信号 $x_n, x_{n, n: = n+1}$; 及
- f. 基于所述第一比较值 V_1 与预定第一极限值 G_1 的比较, 评价在滤波函数中包含的平滑系数 α , 利用滤波函数将原始信号 x_n 转化为处理信号 y_n ,
 - i. 如果第一比较值 V_1 大于或等于第一极限值 G_1 , 调整所述平滑系数, 并将辐射设定为第一辐射强度 I_1 , 或者

如果第一比较值 V_1 小于第一极限值 G_1 , 计算第二比较值 V_2 , 第二比较值 V_2 取决于至少两个或更多个原始信号 $x_n, x_{n, n: = n+1}$; 及

 - ii. 基于第二比较值 V_2 与预定第二极限值 G_2 的比较, 评价并调整平滑系数 α 和 / 或辐射强度 I 的设定, 和
 - 如果第二比较值 V_2 大于或等于第二极限值 G_2 , 将平滑系数 $\alpha = 1 - \Delta \alpha$ 增大给定的增量 $\Delta \alpha$: $= \Delta \alpha - c$, 从而减轻滤波函数的影响, 或者
 - 如果第二比较值 V_2 小于第二极限值 G_2 , 将平滑系数 $\alpha = 1 - \Delta \alpha$ 减小给定的增量 $\Delta \alpha$: $= \Delta \alpha + c$, 从而增大滤波函数的影响, 并比较平滑系数 α 与给定参考平滑系数 α_{ref} ; 及
 - 如果平滑系数 α 小于或等于参考平滑系数 α_{ref} , 且分析物含量基本稳定, 将辐射设定到第二辐射强度 I_2 , 其低于第一辐射强度 I_1 ;
- g. 重复步骤 d) 到 f), 直到满足终止标准 $n \geq N$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于根据正在使用的辐射强度 I 来选择所述平滑系数 α 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于所述方法进一步包括: 借助于所述至少一个滤波函数从所述第一、第二和 / 或更多的原始信号 x_n 计算第一、第二和 / 或更多的处理信号 y_n 。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其特征在于将平均值用于比较值的计算, 所述平均值包括当前原始信号和 / 或在前原始信号 x_n, x_{n-1}, \dots, x_0 , 或者当前处理信号和 / 或在前处理信号 y_n, y_{n-1}, \dots, y_0 。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于所述滤波函数包括指数平滑。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征在于所述方法进一步包括步骤: 计算所述敏感元件的剩余使用寿命。

7. 光化学传感器, 其能够操作以实施根据权利要求 1 至 6 之一所述的方法, 所述传感器 (1) 包括外壳 (4)、辐射源 (6)、检测器 (7) 和敏感元件 (2), 其中所述辐射源 (6) 和检测器 (7) 布置在所述外壳 (4) 中, 其中所述敏感元件 (2) 包括信号物质 (3), 其在与分析物相

相互作用后,能够由所述辐射源(6)激发,其中借助于所述检测器(7)收集第一和第二和/或更多的原始信号 x_n ,其特征在于所述辐射源(6)产生至少第一和第二辐射强度 I_1, I_2 的辐射,其中所述第二辐射强度 I_2 小于所述第一辐射强度 I_1 ,其中第一或第二辐射强度 I_1, I_2 的选择取决于至少一个计算的比较值 V 与至少一个预定极限值 G 之间的关系,所述预定极限值表示对分析物含量的可允许的变化量的量度,从而在存在基本稳定的分析物含量的情况下,选择较小的第二辐射强度 I_2 。

8. 根据权利要求7所述的光化学传感器,其特征在于所述传感器(1)包括处理器和/或与处理器协作,在所述处理器中存储了至少一个滤波函数,借助于该滤波函数,第一、第二和/或更多的原始值 x_n 可以转换为第一、第二和/或更多的处理信号 y_n 。

9. 根据权利要求7或8所述的光化学传感器,其特征在于所述信号物质(3)是对氧敏感的荧光团。

用于操作光化学传感器的方法及测量仪器

[0001] 本发明涉及操作光化学传感器的方法,还涉及可操作以执行该方法的传感器。

[0002] 光化学传感器可用于实验室以及过程系统中测定多种分析物。例如在一个过程中,基于荧光猝灭原理的光化学传感器可以用于溶解在流体中的气体的确定,例如氧气或二氧化碳。为了执行这个功能,传感器包括敏感元件,其具有能够与分析物相互作用的信号物质。根据荧光猝灭原理,信号物质的分子由使用适合波长的光的辐射来激发。随着分子从激发态返回到其基本状态,它们再次以荧光形式释放所吸收的能量,于是后者由与分析物的相互作用来猝熄。对于荧光猝灭效应的检测,重要的是荧光具有足以与辐射的强度相当的强度或能量。

[0003] 理论上,借助荧光猝灭有可能确定在流体测量介质中的许多其他分析物,只要例如荧光团的信号物质对于所关注的分析物敏感。本文中的术语“流体”包含液体和气体及其混合物。

[0004] 包含信号物质的这些传感器具有与应用的领域无关的缺点,特别是与测量介质无关,信号物质的荧光会随时间而减弱,从而荧光猝灭效应的强度会下降。荧光的下降例如可以由用于测量的辐射引起,也可以由所使用的清洁方法引起,例如高压蒸气灭菌或传统的 CIP- 和 / 或 SIP 处理(原地清洁,原地消毒)。作为补偿荧光的下降及相关的测量结果的退化的手段,根据这个方法操作的光化学传感器常常具有可调换的敏感元件。尽管调换敏感元件恢复了传感器的功能,但其会中断生产过程,特别是导致额外的工作和导致反应或过程的中断。用于传感器或敏感元件的调换的中断在一些情况下可能需要大量的成本和大量的工作,特别是如果传感器安装在过程系统的不易达到的位置。

[0005] 敏感元件的老化不仅指示了调换的时间,而且随着操作中时间推进还出现了敏感元件测量精度的劣化,这会导致测量结果中的误差。此外,特别是具有较陈旧敏感元件的传感器会需要用户更经常地校准,以便确保测量结果的质量和再现性。

[0006] 存在几种已知的方法,借以可以减缓敏感元件的老化。例如,可以减小辐射的强度,但这会导致原始信号的噪声含量的增大,因为同时也减小了荧光猝灭效应。较强或增大的噪声级的结果是不再能够以足够的精度确定特别是较低浓度的分析物或者根本就不能确定。可以简单地通过求几个原始或处理信号或处理信号的平均值来减小噪声,但这会影响即减缓传感器的响应。换句话说,传感器会花费较长的时间来对测量介质的变化做出反应。

[0007] 术语“原始信号”指由检测器传送的处于其原始条件下的信号。原始信号是分析物含量的函数,因此可以被转换为处理信号,其直接以测量值的形式来发布,或者可以被进一步转换为测量值。

[0008] 进一步可能的结果是可以减缓测量的采样率,从而单个原始信号由较长的时间间隔分离。这个解决方案同样减缓传感器的响应,因为几乎不再能够检测到测量介质中分析物含量的快速变化或波动,特别是如果测量介质的变化在两个测量更新之间的时间内发生。此外,仅可以在从约 1 到 30 秒的有限范围内改变采样周期,因为否则就会过多影响传感器的响应时间。

[0009] 还有可能通过原始信号的处理中的算法来补偿老化效应。然而老化,更准确地说老化的程度,对使用传感器的每个应用都是特定的,因为传感器面临的条件,例如测量介质、分析物含量、温度、压力、清洁方法和 / 或清洁的频率,取决于应用。结果,必须确定单独的校正或补偿函数,在软件程序中实施,并为每一个应用来执行,但由于使用此类传感器的大量可能的应用,这个概念实际上不可能实现。

[0010] 例如在 DE102008045841A1 中,公开了一种建立传感器的操作寿命或校准周期的方法,其基于预测值或预测间隔的确定和评价,预测值或预测间隔与传感器的实际工作条件相关。

[0011] 在 US2010/0032583A1 中公开了一种系统,其中可以改变入射辐射遇到敏感元件的物理位置,另外,可以调整入射辐射的强度。这允许将荧光响应的量或强度保持在恒定程度。一方面,随着灵敏度下降,简单地升高或调整入射辐射的强度。另一方面,可以在较长时间期间中使用敏感元件,因为如果敏感元件上的当前所用位置已经磨损到影响测量结果的程度,可以改变入射辐射相对于敏感元件的位置。这个概念的缺点在于传感器中需要额外的构件来定位入射辐射。这增大了传感器的复杂性,还使得传感器不太稳固,因为用于移动或调整光学光路的装置非常易受机械应力的影响。

[0012] 因此,面临的任务是开发一种用于光化学传感器的操作的方法,其允许改进传感器的测量性能,其中,传感器在基本上与其敏感元件的老化无关的响应时间中没有显著变化的情况下保持测量精度的不变程度。另外,该方法应允许敏感元件在可能的最低辐射接触水平下以可能的最高效率操作。

[0013] 这个任务由用于光化学传感器的操作的方法来解决,所述光化学传感器包括外壳、辐射源、检测器和敏感元件。辐射源和检测器布置在传感器的外壳中。此外,敏感元件包括信号物质,其在与分析物相互作用后可以由辐射源激发。操作这个光化学传感器的方法包括几个步骤。

[0014] 首先,使敏感元件与分析物接触,以使得信号物质能够与分析物相互作用。接下来,信号物质由辐射源以第一强度的辐射激发。基于各自的辐射响应,在第一时间点确定第一原始信号,随后在第二或更多的时间点确定第二或更多的原始信号,其中第一、第二和 / 或更多的原始信号与分析物含量成函数关系。接下来,计算至少一个比较值,其取决于至少两个或更多个原始信号。随后,基于至少一个比较值与至少一个预定极限值的比较来评价和调整辐射强度。

[0015] 对于辐射强度的评价和调整,所述至少一个比较值能够与至少一个极限值相比较。如果所述比较值大于或等于所述极限值,就将辐射设定为或调整为第一辐射强度的水平。如果所述比较值小于所述极限值,且相应地分析物含量基本上稳定,就设定第二辐射强度,其低于所述第一辐射强度。

[0016] 所述第二辐射小于所述第一辐射强度,以便通过前述方法减小敏感元件的辐射接触水平,只要传感器产生稳定的原始信号,且测量介质,具体地是分析物含量,基本上稳定。优选地,所述方法最初可以以较高辐射强度来操作,即,所述第一或起始强度,其适应于处理过程,取决于在比较值与极限值之间发现的关系。所述方法可以继续直到满足终止标准。

[0017] 所用的极限值优选地取决于所选的辐射强度水平,以便为第一辐射强度或更多的辐射强度预定不同的极限值。极限值表示对分析物含量的可允许变化的量度,在其内认为

后者是稳定的。可以重复确定更多的原始信号的步骤、确定比较值的步骤,以及后续步骤,直到满足给定终止标准。

[0018] 术语“对分析物含量的可允许变化的度量标准”意思是分析物含量在其内基本上稳定,且没有显著变化的值或范围。极限值或者可以在工厂针对传感器或特定应用来指定,或者可以由用户设定。

[0019] 这个方法非常有优势,因为可以一直调整辐射强度以适应测量介质中的当前条件,可以使得传感器的辐射接触,特别是敏感元件的辐射接触最小。因此,通过使用这个方法,可以长期或至少较长时间期间中保持传感器的测量精度,无需调换敏感元件,并且通过调整辐射强度可以快速满足分析物含量的变化。

[0020] 可以基于单个原始信号和 / 或多个原始信号和 / 或基于从原始信号计算得到的处理信号计算比较值。比较值优选地包括当前原始信号与在前处理信号的平均值的函数,或者当前与在前处理信号的平均值与在前处理信号的平均值的函数。比较值从而表示对当前原始信号相对于在前(多个)信号和 / 或原始信号的变化量的量度,通过将比较值与至少一个极限值相比较,可以得出与分析物含量的稳定性或变化有关的结论。

[0021] 因此,敏感元件的照射或辐射,以及因此的辐射强度适应性地匹配测量介质中存在的条件,从而只要原始信号基本上恒定,其表示基本上稳定的分析物浓度,就可以以低辐射强度执行测量,一旦出现变化,就可以以较高辐射强度执行测量。以此方式,减小了敏感元件的辐射接触总量,因为仅在测量介质中,特别是分析物含量中存在变化时,才将辐射设定为较高强度水平,从而需要较高信号强度和质量的原始信号。只要分析物含量基本上稳定,并没有显示显著的变化,在大多数情况下在较低辐射强度和略微降低的信号质量下就足以确定原始信号。

[0022] 从第一到第二较低辐射强度的转换例如可以在测量的原始信号的相移较低时,即在不超过预定极限值时进行。只要原始信号,及因此的测量介质中的分析物含量保持基本上稳定,测量相位偏移就基本上恒定。

[0023] 在进一步的实施例中,作为另外的步骤,所述方法可以进一步包含平滑系数的评价和适应调整,其代入用于原始信号到处理信号和 / 或测量值的转换的至少一个滤波函数中。

[0024] 平滑系数的适应调整具有增强或减弱滤波函数的效果。以此方式,可以独立于所用的辐射强度,以基本上相同的信噪比将原始信号转换为处理信号。

[0025] 在进一步的实施方案中,可以依据设定的辐射强度来选择平滑系数,以使得为所用的每一个辐射强度预定特定的平滑系数,可以以数学方法补偿不同辐射强度对原始信号的影响。

[0026] 适应于所选辐射强度和 / 或特定适应的平滑系数的滤波函数是特别有利的,因为除了其他益处以外,其允许在单独减小辐射强度的情况下减小更强地显现出自身的噪声。使用第一较高的辐射强度产生原始信号,其相比而言比以第二较低辐射强度所获得的原始信号不易被噪声所模糊。第一滤波函数因此可以设计为在不影响传感器的响应时间或测量精度的情况下,提供比第二滤波函数更弱的原始信号的平滑度。

[0027] 在进一步的实施方案中,操作光化学传感器的方法包括以下步骤:首先,使敏感元件与分析物接触,以使得信号物质能够与分析物相互作用。接下来,信号物质由辐射源以第

一强度的辐射激发。基于各自的辐射响应,在第一时间点确定第一原始信号,随后在第二或更多的时间点确定第二或更多的原始信号,其中第一、第二和 / 或更多的原始信号与分析物含量成函数关系。接下来,计算至少一个比较值,其取决于至少两个或更多个原始信号。随后,基于至少一个比较值与至少一个预定极限值的比较,复查在滤波函数中包含的平滑系数。平滑函数用于将原始信号转换为处理信号和 / 或测量值。如果第一比较值大于或等于第一极限值,就调整平滑系数,并将辐射设定为第一辐射强度的水平。另一方面,如果第一比较值小于第一极限值,就计算第二比较值,并基于依据至少两个或更多个原始信号的第二比较值与预定第二极限值之间的比较,评价并调整适应平滑系数和 / 或辐射强度的设定。

[0028] 可以重复确定第二或更多的原始信号的步骤、计算比较值的步骤,以及后续步骤,直到满足给定终止标准。

[0029] 计算并使用两个比较值的概念是有利的,因为其允许检测的且考虑的测量介质的迅速及缓慢的变化。只要测量介质,具体地是分析物含量不稳定,就使用较高的第一辐射强度,因为由于较高的辐射强度,以第一辐射强度收集的原始信号具有更好的信噪比。

[0030] 借助于滤波函数将原始信号再次转换为处理信号和 / 或测量值。

[0031] 为了评价和调整平滑系数和 / 或辐射强度,可以将第二比较值与第二极限值相比较。如果第二比较值大于或等于第二极限值,就将平滑系数升高给定的增量,从而降低滤波函数的影响。

[0032] 如果第二比较值小于第二极限值,就将平滑系数降低给定的增量,从而增大滤波函数的影响。另外,将平滑系数与参考平滑系数相比较。如果新平滑系数大于参考平滑系数,就以新平滑系数执行后续的测量和计算。如果平滑系数小于或等于参考平滑系数,且分析物含量基本上稳定,就不仅将平滑系数减小一个增量,还另外将辐射强度调整到第二辐射强度水平,后者小于第一辐射强度。

[0033] 比较值的计算可以基于一个或多个原始信号和 / 或处理信号。第一比较值优选地包括当前原始信号和在前处理信号的平均值的函数,或者当前和在前处理信号的平均值的函数。第二比较值优选地包括当前处理信号和在前处理信号的平均值与在前处理信号的平均值的函数。

[0034] 可以借助于至少一个滤波函数从原始信号来计算处理信号,其中例如换算的进一步的数学运算可以代入处理信号的计算。

[0035] 在本发明方法的示例性实施方案中,使用了第一、第二和 / 或更多的滤波函数,依据所用的辐射强度来选择它们。如果滤波函数基本上相同,并且彼此之间仅由其各自的滤波强度来区分,特别是仅由其平滑系数来区分,例如求平均值的原始信号的数量,就是特别有利的。当使用高辐射强度时,可以使用比使用较低辐射强度弱的滤波函数。

[0036] 对于比较值的计算,可以使用原始信号或者可以代入计算。

[0037] 优选地以恒定检测率来收集原始信号,所以各个原始信号由相等的时间间隔来分离。以此方式,当执行根据本发明的方法时,响应时间保持很大程度上不受处理参数或测量介质的影响。

[0038] 第一和 / 或第二滤波函数可以优选地包括指数平滑,其中平滑系数的选择基于所用的第一或第二辐射强度。这个平滑的方法是稳定的且易于实现。

[0039] 作为进一步的特征,原始信号、处理信号、至少一个比较值、至少一个极限值、至少一个滤波函数以及平滑系数都可以写入连接到传感器的读/写存储器,或从其读取。

[0040] 除了与传统传感器相比,通过使用本发明方法大幅延长了敏感元件的剩余使用寿命以外,还可以作为所用的辐射强度的函数来计算或估计。

[0041] 本发明更进一步的方案涉及一种光化学传感器,配备其以执行根据本发明的方法。传感器包括外壳、辐射源、检测器和敏感元件,其中所述辐射源和检测器布置在所述外壳中,其中所述敏感元件包括信号物质,其在与分析物相互作用后,可以由所述辐射源激发,以使得可以由所述检测器捕获原始信号,其中所述原始信号是分析物含量的函数。所述传感器的特征在于以下事实:辐射源产生第一辐射强度的辐射和至少一个第二辐射强度的辐射,其通过与极限值相比较来选择,其中后者表示对分析物含量中的可允许的变化量的量度。光化学传感器可以进一步包括处理器和/或与处理器协作,在所述处理器中存储了至少一个滤波函数,借助于该滤波函数,第一、第二和/或更多的原始值可以转换为第一、第二和/或更多的处理信号。另外,所述处理器优选地包括读/写存储器。

[0042] 优选地,以至少一个滤波函数来平滑当前原始值,基于所用的辐射强度来选择滤波函数,其优选地包括取决于辐射强度的平滑系数。

[0043] 传感器优选地用于确定流体测量介质中至少一个分析物的浓度。

[0044] 信号物质可以包括对氧敏感的荧光团,传感器可以设计用于氧测量。

[0045] 本发明进一步的方案涉及一种测量仪器,其具有根据本发明的传感器,和存储了软件程序的处理器,设计所述软件程序用以执行根据本发明的方法。

[0046] 下面根据附图来更详细地说明根据本发明的方法和光化学传感器的不同变化,其中一个附图中与另一个附图中相同的元件具有相同的参考标记,其中:

[0047] 图 1 示意性地示出了具有包括信号物质的敏感元件的光化学传感器;

[0048] 图 2 表示根据本发明的方法的流程图;

[0049] 图 3 表示根据本发明的方法的另一个流程图;

[0050] 图 4 示出了在分别以传统方法和根据本发明的方法操作的传感器的原始信号中显现出自身的老化效应的比较;

[0051] 图 5 示出了用于在图中对比的原始信号与处理信号;及

[0052] 图 6 示出了浓度-时间图,用于对比以根据本发明的方法获得的测量图与以一种传统方法获得的测量图。

具体实施方式

[0053] 图 1 示出了光化学传感器,其包括敏感元件 2。敏感元件 2 可脱离地连接到传感器外壳 3,以便可以在敏感元件或包含于其中的信号物质 4 用完或老化时调换敏感元件 2。在操作中,如所示的,敏感元件 2 直接与测量介质 5 接触。敏感元件 2 例如可以是聚合物或陶瓷材料的基质,在其中溶解或嵌入了信号物质 4,特别是荧光团。

[0054] 布置在传感器外壳 3 中的是辐射源 6 和检测器 7。由辐射源 6 发出的辐射由诸如滤光器、反射镜、滤光镜 (screens) 或透镜之类的适合的光学元件 8 (在图中仅象征性地示出) 引导到敏感元件 2 上或其中,在此,辐射能够与信号物质 4 相互作用。接下来,将响应信号引导到检测器 7,在此对其进行检测。为了控制和处理检测信号,传感器 1 还包括控制

和 / 或调节单元 9, 其可以作为外部单元设置, 也可以整体或部分地设置在传感器外壳中。控制和 / 或调节单元 9 可以具有与传感器的有线或无线连接。现有技术中包括控制和 / 或调节单元的不同变型; 因此仅象征性地示出后者。

[0055] 图 2 以流程图的形式示出了根据本发明的方法。在测量开始时, 以第一辐射强度 $I=I_1$ 的辐射激发光化学传感器, 并在第一时间点 $t_{n,n=0}$ 收集第一原始信号 $x_{n,n=0}$ 。这个第一原始信号 $x_{n,n=0}$ 至少与测量介质中的分析物浓度、入射辐射的强度 I 与测量的时间点 $t_{n,n=0}$ 成函数关系。基于第一原始信号 $x_{n,n=0}$, 可以借助于滤波函数来确定第一处理信号 $y_{n,n=0}=y(x_{n,n=0}, \alpha)$, 其可以作为测量值直接发布, 或者被转换为测量值。滤波函数包括平滑系数 α , 其值主要取决于所用的辐射强度 I 。

[0056] 随着测量的进行持续递增计数 n , 其中测量的结束可以由用户设定, 也可以由研究的测量介质设定。作为实例, 测量可以在过程或反应结束时或稍后终止。终止在此由终止标准的询问 $n \geq N$ 来表示。如果满足终止标准, 就停止测量。

[0057] 如果尚未满足终止标准, 计数就从 n 升高到 $n+1$, 在时间 $t_{n,n:=n+1}=t_n + \Delta t$ 收集第二或更多的原始信号 $x_{n,n:=n+1}$, 从其计算更多的处理信号 $y_{n,n:=n+1}=y(x_{n,n:=n+1}, \alpha)$ 。

[0058] 随后, 确定了至少一个比较值 V 。这个比较值 V 例如可以包括在至少两个按时间发生顺序分开的原始信号之间的关系, 或者在已经通过进一步的数学运算或函数改变的或处理的原始信号之间的关系。已经以不同方式处理了原始信号。原始信号的可能的处理例如包括以平滑函数进行平滑, 在多个原始信号中求平均值, 或者计算时间导数。在此仅是示例性提及处理原始信号的这些可能性。当然, 存在可以用于处理原始信号的更多的数学函数和 / 或运算。

[0059] 优选地将比较值 V 确定为至少当前原始信号 x_n 与在前处理信号 y_{n-1} 的函数。另外, 可以使用全部或部分在前原始信号 x_n, x_{n-1}, \dots, x_0 或处理信号 y_n, y_{n-1}, \dots, y_0 的平均值来计算比较值 V , 其中当前原始信号 x_n 和 / 或当前处理信号 y_n 同样可以用于平均值的计算。此外, 当前原始信号 x_n 和 / 或当前平滑或处理信号 y_n 能够与当前信号之前的单个平滑或处理信号或一系列平滑或处理信号 y_n, y_{n-1}, \dots, y_0 或其平均值相比较。

[0060] 在已经确定比较值 V 后, 将其与至少一个预定极限值 G 相比较, 其中后者的选择取决于所用的辐射强度 I 。极限值 G 优选地是常数, 并可以在工厂为每一个传感器或传感器类型指定, 或者可以由用户基于应用的性质来选择。例如可以想到, 在未知的或不稳定的反应的情况下, 将极限值或极限值的范围选择为比已知的稳定反应的情况下更窄。极限值或极限值范围因此可以调整适应于所用的传感器和 / 或进行测量的条件。因此, 极限值表示对分析物含量中可允许的变化量的量度, 在其中认为分析物含量是基本上稳定的。

[0061] 如果比较值 V 大于或等于极限值 B , 就以第一辐射强度 I_1 继续进行测量。另一方面, 如果比较值 V 小于极限值, 就将辐射强度减小到第二辐射强度 I_2 的水平, 其中 $I_2 < I_1$, 以第二辐射强度 I_2 执行随后的测量。在此情况下, 测量介质呈现基本上稳定的性质, 从而可以在较低的辐射强度下操作传感器。

[0062] 基于比较值 V , 并从而是基于当前原始信号 x_n , 在辐射强度之间的适应性转换伴随着平滑系数 α 的适应调整而发生。为了保持测量的质量, 特别是信噪比, 尽管辐射强度有变化, 但在使用第二辐射强度 I_2 时, 将第二平滑系数 α_2 代入相同或不同的滤波函数, 以第二平滑系数 α_2 计算随后的处理信号 y_n , 相比于与第一辐射强度 I_1 一起使用的第一平滑系

数 α_1 , 第二平滑系数 α_2 对原始信号 x_n 具有更强的平滑效果。

[0063] 重复确定原始信号、计算处理信号和比较值、将比较值与极限值相比较并适应性调整辐射强度的循环,直到满足终止标准 $n \geq N$ 。

[0064] 图 3 借助流程图示出了根据本发明的进一步的方法,其不同于图 2 中所示的方法,特别在于以下事实:除了辐射强度 I 的适应性改变外,平滑系数 α 的适应性改变也同样代入方法中。如上所述,随着选择了第一辐射强度 I_1 ,在第一、第二和 / 或更多的时间 t_n 收集或测量第一和至少第二或更多的原始信号 x_n 。基于这些原始信号 x_n 中的每一个,借助至少一个滤波函数计算处理信号 y_n 。在每一个情况下,该至少一个滤波函数都包含平滑系数 $\alpha = 1 - \Delta \alpha$, 其选择依据所用的辐射强度 I , 还依据原始信号 x_n 的稳定性,并从而依据测量介质的稳定性。

[0065] 在收集了第一或至少一个第二原始信号 x_{n-1}, x_n 后,确定第一比较值 V_1 , 并与预定第一极限值 G_1 相比较,第一极限值 G_1 表示对分析物含量可允许的偏差的量度,其中第一极限值 $G_1(I)$ 的量还取决于所选的辐射强度 I 。可以将第一比较值 V_1 确定为至少当前原始信号 x_n 与在前处理信号 y_n 或在前处理信号的平均值 y 的函数,其中处理信号的计算中所用的平滑系数符合条件 $0 \leq \alpha \leq 1$ 。第一比较值 V_1 优选地包括当前原始信号 x_{n-1} 与在前处理信号 y_{n-1}, \dots, y_0 的平均值的函数。

[0066] 如果第一比较值 V_1 大于或等于第一极限值 G_1 , 原始信号 x_n 就不稳定,测量介质,更具体地是其分析物含量例如此时正经历变化。在此情况下,为下一个随后的原始信号测量 $x_{n, n:-n+1}$ 设定或保持第一辐射强度值 I_1 , 在 $\Delta \alpha = 0$ 设定平滑系数 $\alpha = 1 - \Delta \alpha$, 从而在处理信号的计算中实质上不平滑原始信号。

[0067] 另一方面,如果第一比较值 V_1 小于第一极限值,计算第二比较值 V_2 , 并与第二极限值 $G_2(I)$ 相比较。第二比较值 V_2 的计算可以基于当前平均值,其包括当前以及在前原始信号 x_n, x_{n-1}, \dots, x_0 , 或者当前和在前处理信号 y_n, y_{n-1}, \dots, y_0 , 和在前平均值,其包括在前原始信号 x_n, x_{n-1}, \dots, x_0 或在前处理信号 y_n, y_{n-1}, \dots, y_0 。第二比较值 V_2 优选地包括当前和在前处理信号 y_n, y_{n-1}, \dots, y_0 的平均值与在前处理信号 y_{n-1}, \dots, y_0 的平均值的函数。

[0068] 第二极限值 G_2 表示对分析物含量可允许的变化的量度,还取决于所选择的辐射强度 I 。极限值 G_1, G_2 是常数,例如其可以在工厂为每一个传感器或传感器类型指定。

[0069] 第一比较值 V_1 从而用于测量介质的稳定性的快速检查。第二比较值更为准确,用作测量介质的稳定性的更接近的评价。当然,还可以想到,第一和第二比较值 V_1, V_2 表示同一个值,其与两个不同极限值 G_1, G_2 相比较。

[0070] 如果第二比较值 V_2 大于或等于第二极限值 G_2 , 就在相同的辐射强度 I 进行随后的测量,但以更大的平滑系数 $\alpha = 1 - \Delta \alpha$ ($\Delta \alpha := \Delta \alpha - c$), 即以更小的平滑量来执行处理信号的计算。平滑系数 α 可以取 0 和 1 之间的值,其中较小的平滑系数 α 表示较大的平滑量。

[0071] 如果第二比较值 V_2 小于第二极限值 G_2 , 原始信号 x_n , 及因此的测量介质基本上稳定。在此情况下,进行关于平滑系数 α 是否已经达到与参考平滑系数 α_{ref} 相等的测试。

[0072] 如果当前平滑系数 α 大于参考平滑系数 α_{ref} , 就通过进一步减小平滑系数 $\alpha = 1 - \Delta \alpha$ ($\Delta \alpha := \Delta \alpha + c$) 来进行更强的平滑。

[0073] 另一方面,如果当前平滑系数 α 小于参考平滑系数 α_{ref} , 且分析物含量基本上稳定,就以 $\alpha = 1 - \Delta \alpha$ 来进行更强的平滑,其中 $\Delta \alpha := \Delta \alpha + c$, 还将辐射设定为第二辐射强度

I_2 的水平,其低于,即弱于第一辐射强度 I_1 。

[0074] 重复确定原始信号、计算处理信号和比较值、将比较值与极限值相比较并适应性调整辐射强度的循环,直到满足终止标准 $n \geq N$ 。

[0075] 适应性改变辐射强度 I 和 / 或平滑系数 α 的概念的益处由图 4 到 6 示出。

[0076] 在图 4 中,图 A 中的曲线表示作为浓度的函数的相位角,图 B 中的曲线表示作为浓度的函数的测量误差。曲线图通过以新的敏感元件进行的测量的比较而展示了根据本发明的方法相对于传统方法的优势。

[0077] 用 Mettler-Toledo 的 InPro6870i 型传感器记录图 A 中的曲线,其表示相位角与氧浓度的关系。图 1 中示意性地示出了这个类型的传感器的主要结构。InPro6870i 型传感器是预校准的传感器,为其规定了约为 $\pm 1\%$ 的相对较小的测量误差。

[0078] 图 A 中的第一曲线 10 表示具有新的未老化的敏感元件的传感器的性能。第二曲线 11 表示具有老化的敏感元件的传感器的性能。以第一辐射强度 I_1 记录曲线 10、11。第三曲线 12 示出了如果在强度 I_2 操作传感器,在敏感元件的寿命中,相位角如何作为氧浓度变化的函数,强度 I_2 与曲线 10 和 11 相比减小了,其中在这个实例中,辐射强度减小到第一辐射强度 I_1 的约 $1/5$ 。

[0079] 如图 A 清楚表明的,具有老化的敏感元件的传感器具有移位的相位角,即与具有新的敏感元件的相同传感器相比减小了。这借助依赖于浓度的测量误差而变得特别明显,其在图 B 中显示为曲线 13。

[0080] 由以新的敏感元件记录的第一曲线 10 开始的第三曲线 12 的偏差明显小于以老化的敏感元件记录的第二曲线 11 的偏差。由此得出了如下结论:如果在减小的辐射强度操作敏感元件,可以减缓其老化过程,因此可以相当大地延长其工作寿命。根据本发明的方法依据这个事实,增加了在过程中适应性改变辐射强度的概念,从而连作为测量介质中变化的结果的原始信号的快速变化都可以检测到。

[0081] 图 B 中的曲线表示可以从曲线 10、11、12 导出的依赖于浓度的测量误差。曲线 13 显示了对于老化的敏感元件的测量误差,它是在第一辐射强度 I_1 下测量的。曲线 14 显示了对于以第二较低的辐射强度 I_2 操作的敏感元件的测量误差。

[0082] 由图 B 明显得出,使用老化的敏感元件,误差随氧浓度增大而增大,从而如果以老化的敏感元件操作未校准的传感器,由相位角计算得到的氧含量或氧浓度会具有增大的误差。

[0083] 相反,使用减小的辐射强度,误差明显更小,测量精度比在较强辐射强度下老化的敏感元件的好得多。

[0084] 图 5 表示两条测量曲线,其示出了依赖于时间确定氧浓度。在室温和环境气压下,在测量池中使具有新的敏感元件的前述传感器 Mettler-Toledo InPro6870i 通风,首先用空气,随后用氮气,同时确定氧浓度以及响应时间。数据点 15 的轨迹表示原始信号的相位角值。在测量开始时,首先在第一较高辐射强度 I_1 测量原始信号。如图 3 的上下文中所述的,根据本发明的方法,垂线表示将辐射强度设定为第二较低水平 I_2 ,且同时调整滤波或平滑的时间。

[0085] 以实线 16 显示了平滑的处理信号,其显示了本发明的方法的优点。

[0086] 处理信号例如可以用称为指数平滑的传统滤波函数来计算。

[0087] 根据指数平滑的概念,作为当前原始信号 x_n 、在前处理信号 y_{n-1} 和平滑系数 α 的函数,根据等式 $y_n = \alpha \cdot x_n + (1-\alpha) \cdot y_{n-1}$ 获得新的处理信号 y_n ,其中 α 的范围为 $0 \leq \alpha \leq 1$ 。

[0088] 对于 $\alpha=1$,处理信号 y_n 等于原始信号 x_n ,即未进行平滑。如上所述,当原始信号 x_n 经历快速巨变时,基本上未应用平滑,以便避免由平滑所导致的响应的减缓。这个变化在图 5 的测量中由从空气到氮气的转换来模拟。一旦测量介质稳定,就减小辐射强度,同时增大滤波函数。例如,以在约 $0.03 \leq \alpha \leq 0.1$ 适当范围中的平滑系数 α 来产生图 5 中的实线。借助于根据本发明的方法来进行测量。

[0089] 如图 5 中清楚表明的,辐射强度的降低实质上可以由增大的滤波来完全补偿。

[0090] 如图 4 和 5 中所示的用氧传感器进行的测量因此表明了尽管有辐射强度的调整和平滑系数或滤波函数的伴随调整,但可以改进测量精度,显著减缓敏感元件的老化,结果可以极大地延长敏感元件的使用寿命。

[0091] 如图 3 的上下文中解释的,作为另外的可能性,可以同样地适应性调整平滑系数 α ,其代入用于从原始信号 x_n 计算处理信号 y_n 的滤波函数。图 6 表示使用 InPro6870i 型传感器的氧浓度的确定与时间相关,根据图 3 中所述的方法来操作所述传感器。在室温和环境气压下,在测量池中使传感器通风,首先用空气,随后用氮气。接下来记录原始信号,并确定传感器的响应时间。数据点 16 表示测量的原始信号。

[0092] 曲线 17、18 表示从原始信号计算得到的处理信号。通过对第二和第三四分位数求平均值来执行曲线 17 的处理信号的计算。此类滤波函数称为“移动平均数 (moving average)”,表示传统的经常使用的滤波函数。借助根据本发明方法的具有可变或适应性平滑系数的指数平滑来执行曲线 18 的计算。对于平滑函数,使用前述指数平滑公式,其中适应性调整平滑系数。平滑系数的调整遵照已经说明的过程。

[0093] 如图 6 中易于见到的,与使用移动平均滤波函数相比,辐射强度和平滑系数的适应性调整基本上不影响传感器的响应时间。

[0094] 尽管通过呈现实施方案的具体实例说明了本发明,但不言而喻,可以基于本发明的教导产生许多进一步的变型,例如通过彼此组合单个实施方案的特征和 / 或在实施方案之间互换单个功能单元。

[0095] 参考标记列表

- | | | |
|--------|----|----------------|
| [0096] | 1 | 传感器 |
| [0097] | 2 | 敏感元件 |
| [0098] | 3 | 信号物质 |
| [0099] | 4 | 外壳 |
| [0100] | 5 | 测量介质 |
| [0101] | 6 | 辐射源 |
| [0102] | 7 | 检测器 |
| [0103] | 8 | 光学元件 |
| [0104] | 9 | 控制 - 和 / 或调节单元 |
| [0105] | 10 | 测量曲线 |
| [0106] | 11 | 测量曲线 |
| [0107] | 12 | 测量曲线 |

[0108]	13	测量曲线
[0109]	14	测量曲线
[0110]	15	测量曲线
[0111]	16	测量曲线
[0112]	17	测量曲线
[0113]	18	测量曲线
[0114]	I, I_1, I_2	强度
[0115]	x	原始信号
[0116]	y	处理信号 / 滤波的原始信号
[0117]	t	时间
[0118]	V, V_1, V_2	比较值
[0119]	G, G_1, G_2	极限值
[0120]	α	平滑系数
[0121]	$\pm c$	增量 ($\Delta \alpha \in [0.1]$)
[0122]	α_{ref}	参考平滑系数
[0123]	n	计数值

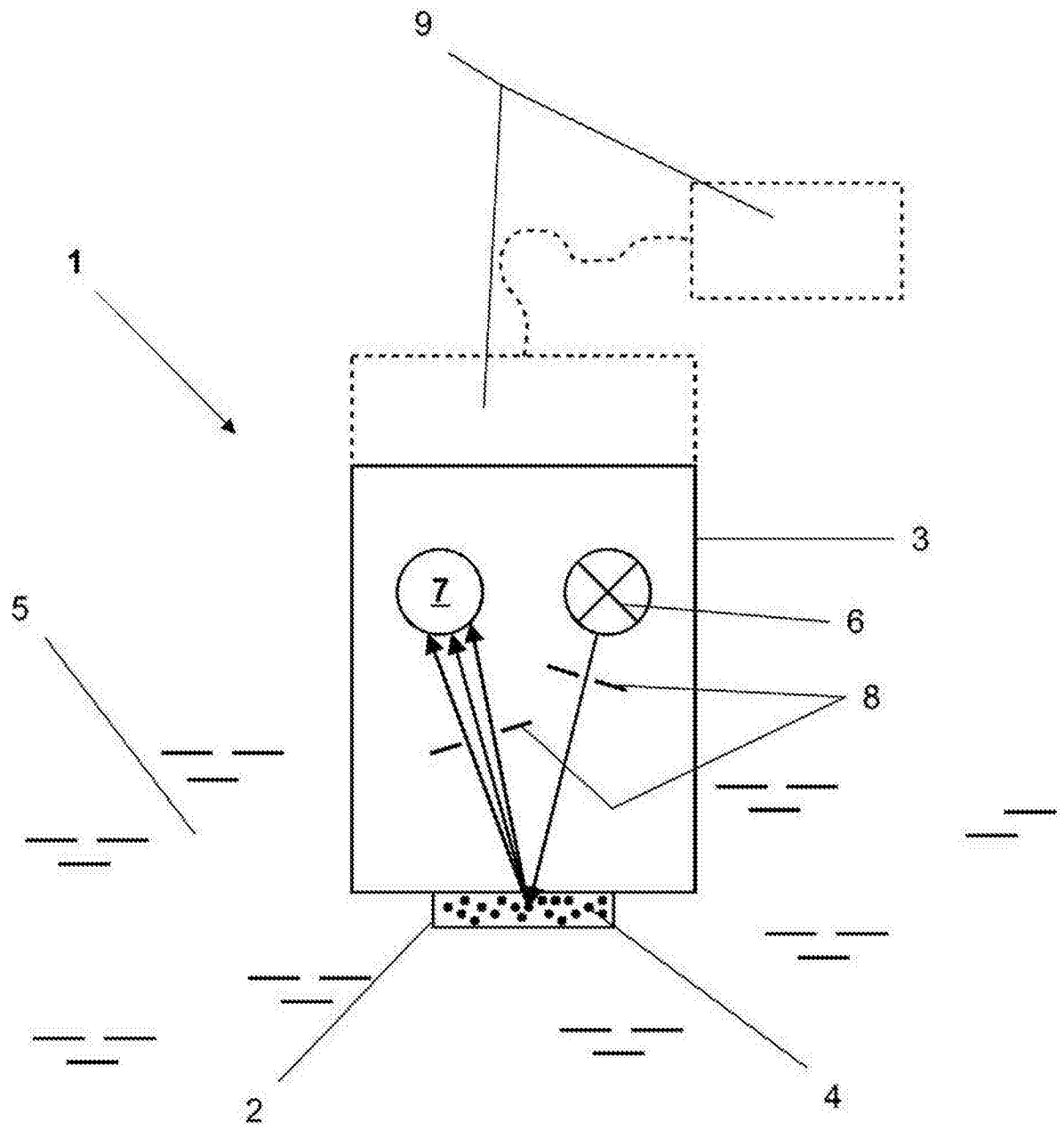


图 1

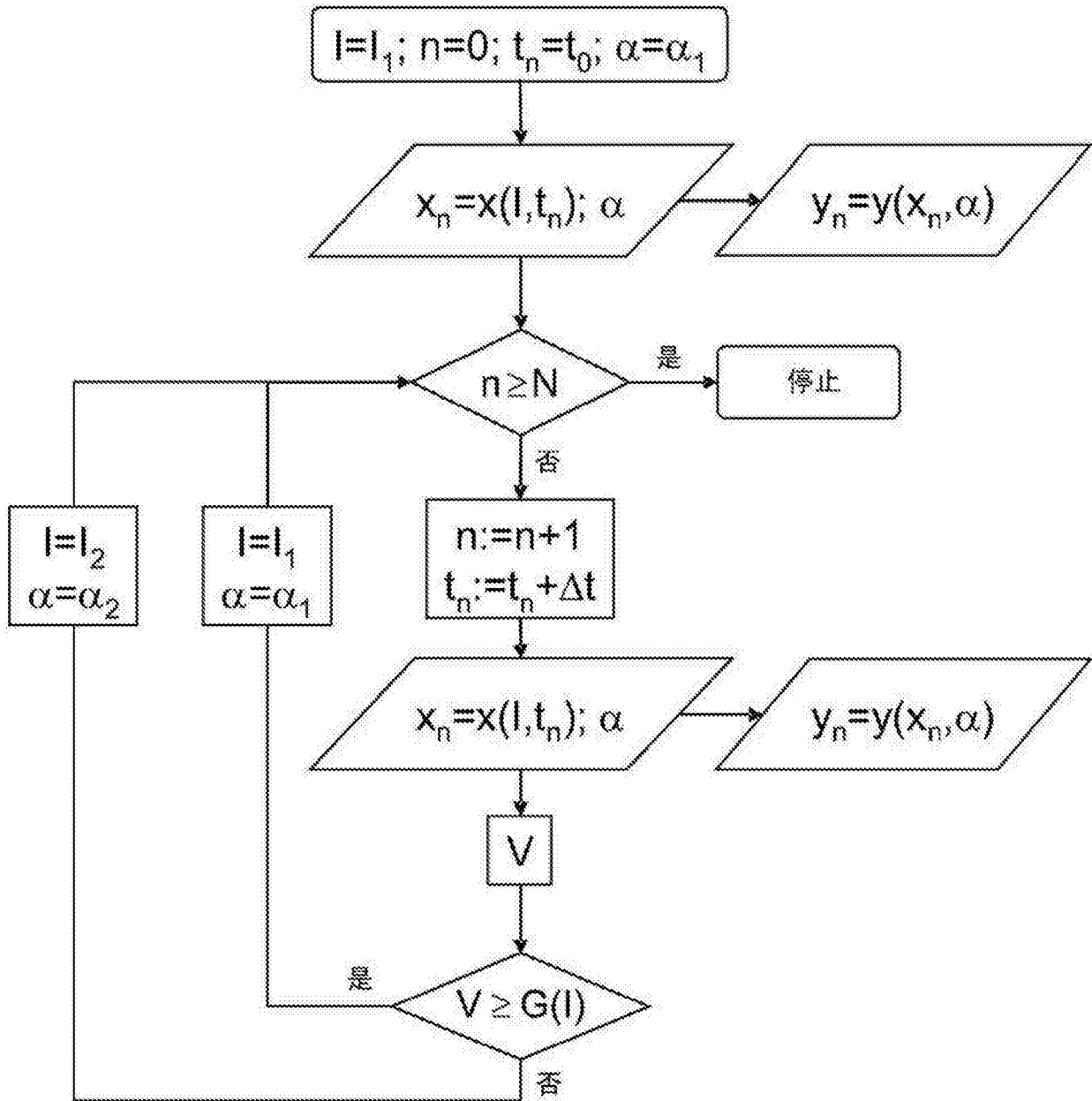


图 2

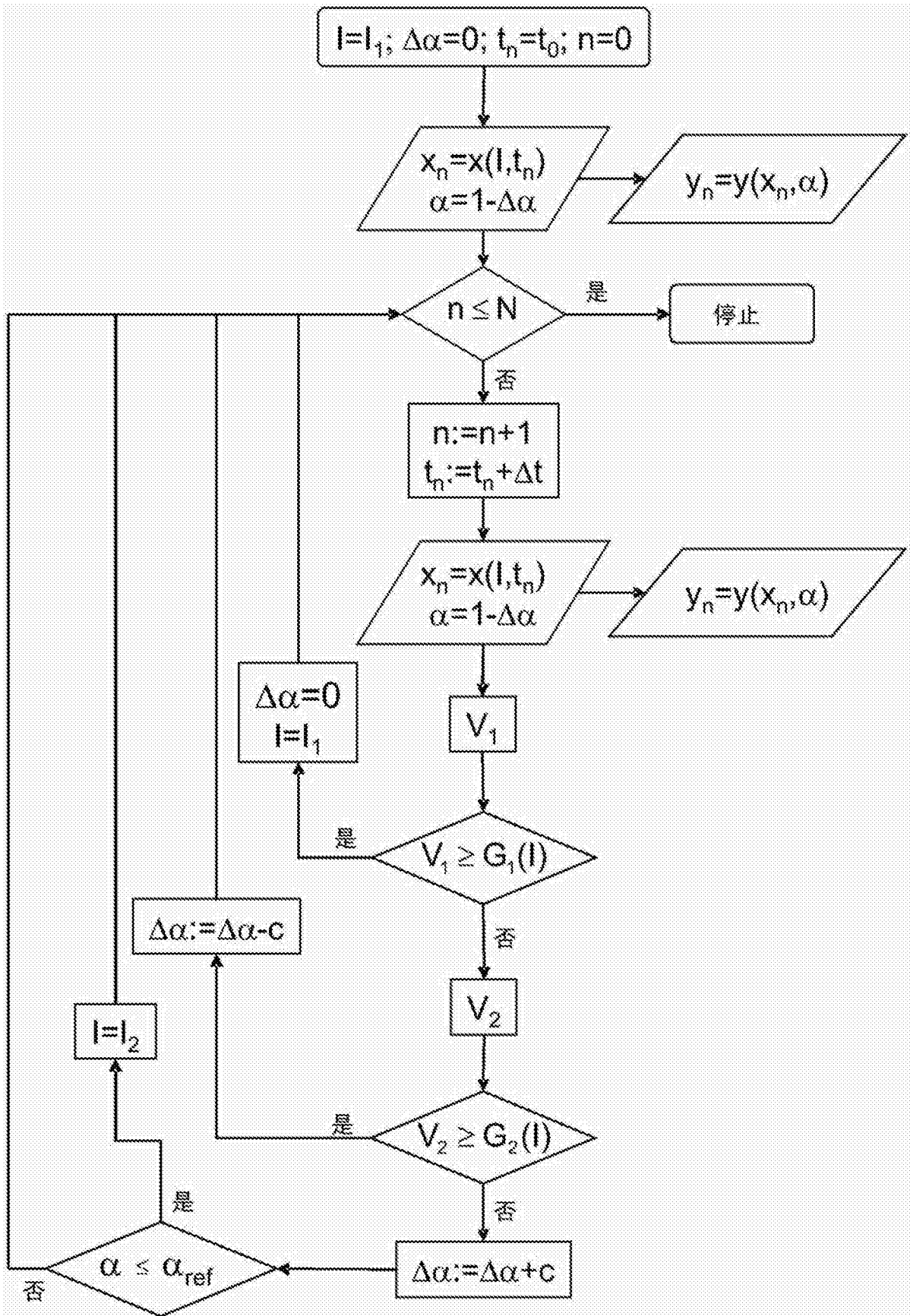


图 3

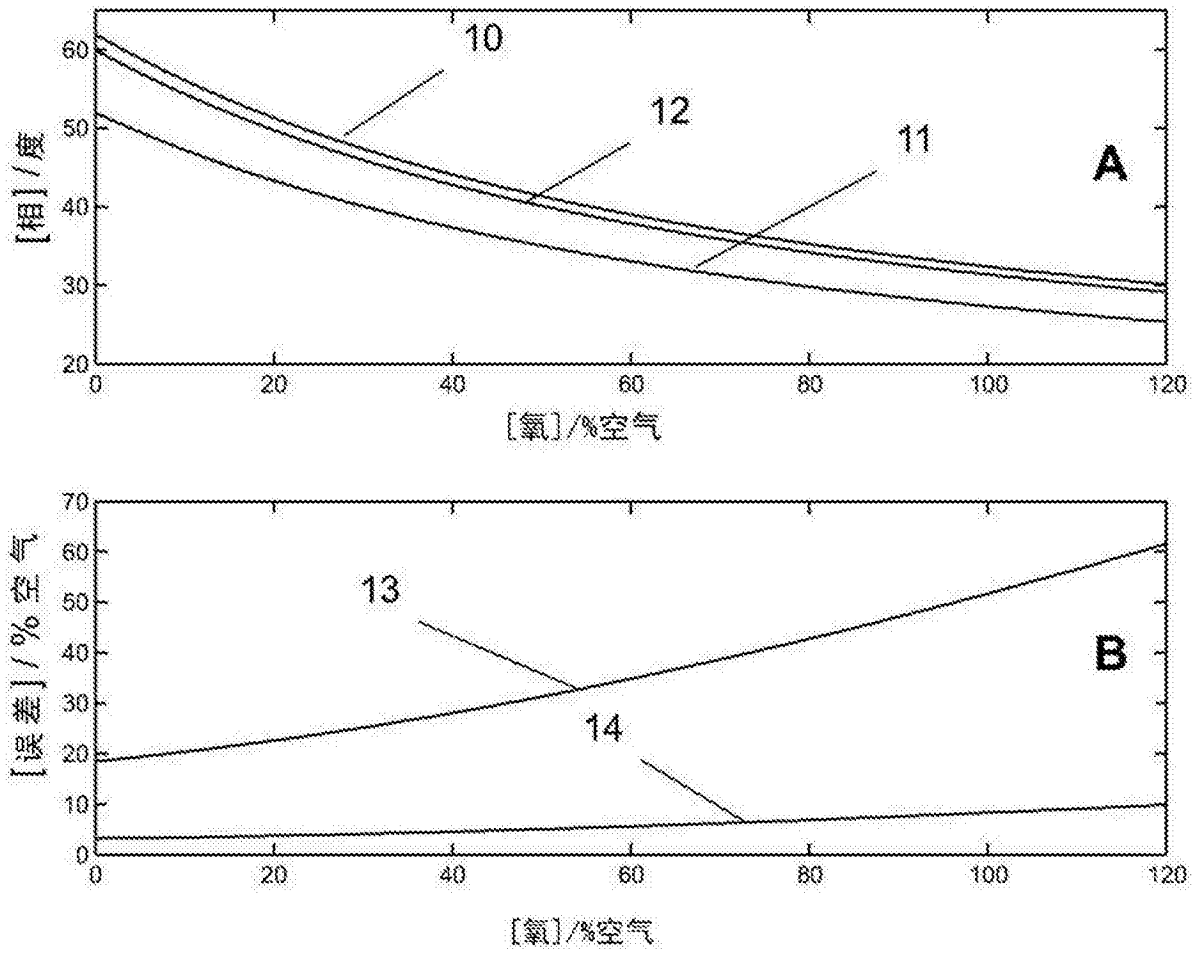


图 4

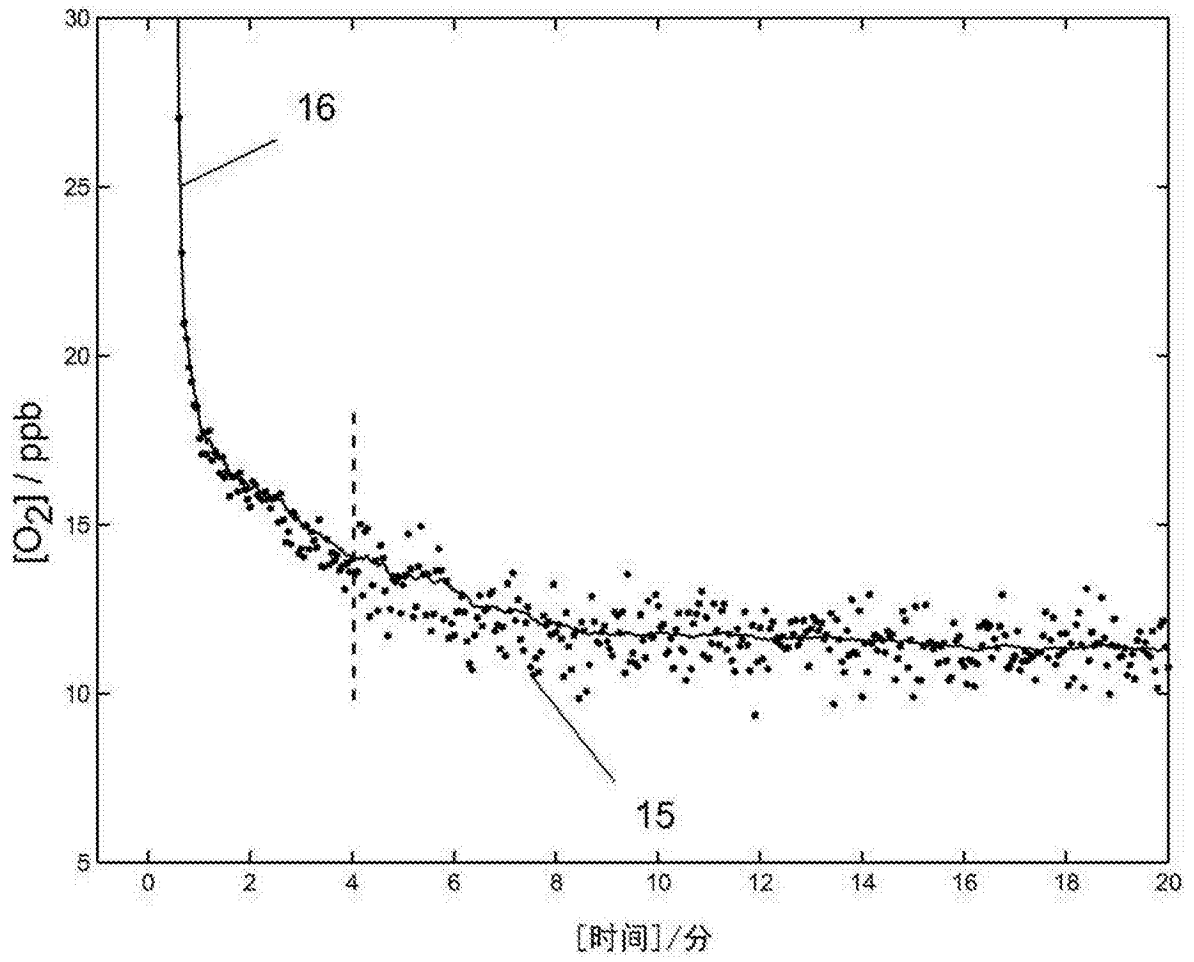


图 5

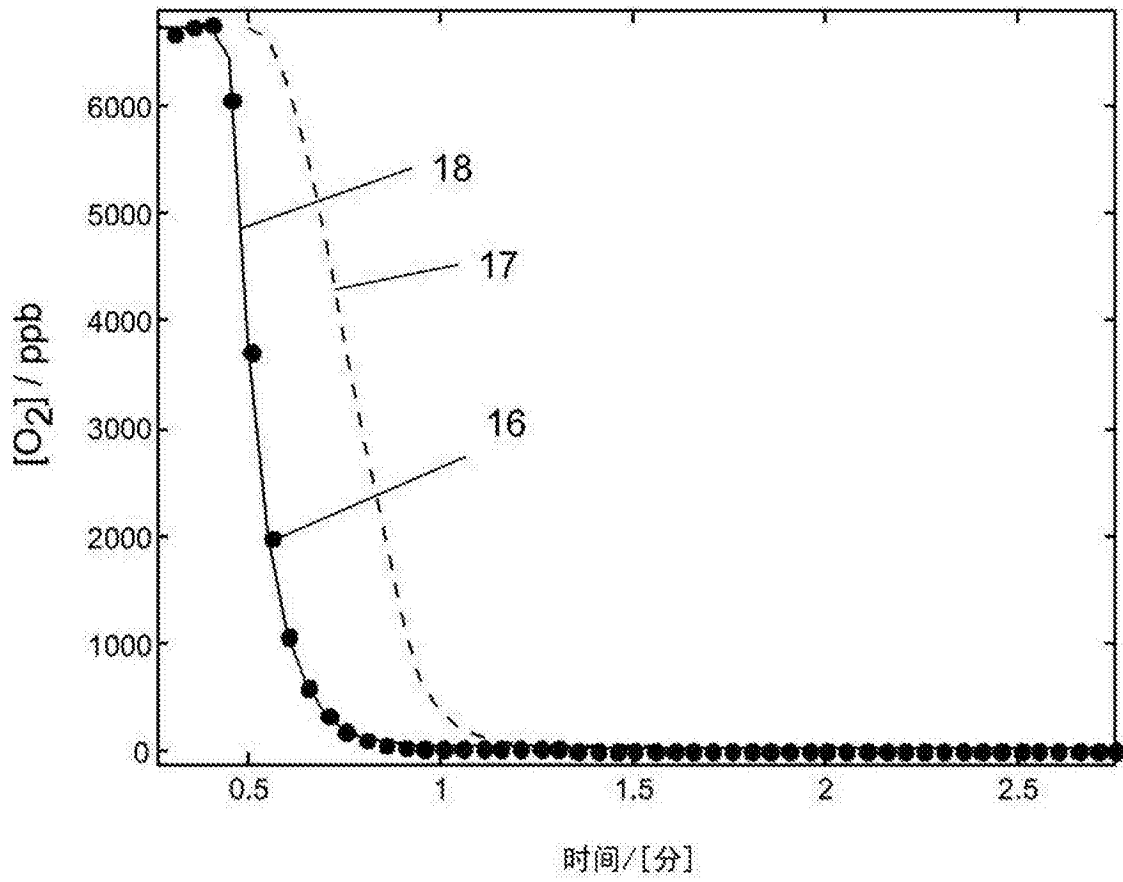


图 6