



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96193985.0

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1179208C

[22] 申请日 1996.3.26 [21] 申请号 96193985.0

[30] 优先权

[32] 1995.3.27 [33] US [31] 08/410,809

[86] 国际申请 PCT/US1996/004105 1996.3.26

[87] 国际公布 WO1996/030750 英 1996.10.3

[85] 进入国家阶段日期 1997.9.26

[71] 专利权人 加利福尼亚技术学院

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 N·S·刘易斯 M·S·弗罗因德

审查员 孟海燕

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

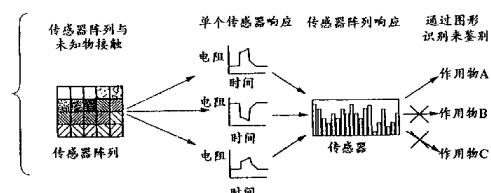
代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 8 页

[54] 发明名称 用于探测流体中分析物的传感器阵列及其制造方法和应用 结合，可构成用以探测流体中分析物的电子鼻。

[57] 摘要

探测流体中分析物的化学传感器，它包含第一和第二导电元件(如电引线)，这两个导电元件连接于一个化学敏感电阻，该电阻将这两个导电元件分隔并提供它们之间的电通道。所述电阻含有多个交替的非导电区域(包含一种非导电有机聚合物)与导电区域(包含一种导电材料)，所述电通道横穿这些区域。该电阻在与包含第一浓度的化学分析物的流体接触时在两个导电元件之间的电阻值，与在与包含不同的第二浓度的所述化学分析物的流体接触时的电阻值不同。这种传感器的阵列至少由两个具有不同化学敏感电阻的传感器组成，每个传感器提供不同的电阻差。不同传感器化学敏感性的不同，是通过定性或定量地改变导电区域和/或非导电区域的组成而提供的。利用这种阵列与一个电性连接于每一传感器的导电元件的电测量装置相



1. 一种用于探测流体中分析物的传感器阵列，至少包括第一和第二化学敏感电阻，它们经电引线连接于一个电测量装置，每个所述的化学敏感电阻包括：

5 在与含有第一浓度的化学分析物的第一流体接触时的第一电阻，和

在与含有不同的第二浓度的所述化学分析物的第二流体接触时的第二电阻，其特征在于

所述第一化学敏感电阻的第一电阻与第二电阻之差，与在相同条件下所述第二化学敏感电阻的第一电阻与第二电阻之差不同，并且

10 每个所述的化学敏感电阻还包括：

非导电有机聚合物和在组分上与该非导电有机聚合物不同的导电材料组成的区域，其中每个电阻具有

通过所述非导电有机聚合物和所述导电材料组成的区域的电通道。

2. 如权利要求 1 所述的传感器阵列，其特征还在于所述的第一化学敏感电阻的非导电有机聚合物与所述的第二化学敏感电阻的非导电有机聚合物不同。

15 3. 如权利要求 1 或 2 所述的传感器阵列，其特征还在于所述导电材料是一种无机导体。

4. 如权利要求 1 所述的传感器阵列，其特征还在于所述电测量装置连接到一个含有常驻算法的计算机上。

20 5. 如权利要求 1 所述的传感器阵列，它包括 10 至 1000 个传感器。

6. 一种制造用于探测流体中分析物的传感器阵列的方法，包括：

制造所述传感器，使之具有非导电有机材料和在组分上与该非导电有机材料不同的导电材料组成的区域，使所述传感器在非导电有机材料的结构和/或成分上具有预定的传感器之间的变化，从而形成传感器的差异。

25 7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征还在于传感器阵列包括 10 至 1000 个传感器。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的方法，其特征还在于非导电有机材料是一种有机聚合物，其中：

(a) 聚合物是一种掺合物或共聚物；和/或

30 (b) 改变聚合物从而改变传感器的渗透阈；和/或

(c) 聚合物包含增塑剂；和/或

- (d)聚合物是交联的；和/或
- (e)在至少两个传感器中的聚合物是不同的；和/或
- (f)在至少两个传感器中的聚合物浓度是不同的。

9. 如权利要求 6 所述的方法，其特征还在于传感器阵列是采用集成电路技术
5 制造的。

10. 权利要求 1 至 5 中任一项所述的传感器阵列或按权利要求 6 至 9 中任一项
所述方法制得的传感器阵列在探测流体中存在分析物中的应用。

11. 如权利要求 10 所述的应用，它在环境毒物及去除、生物医学、材料质量
控制、食物监测和农业监测中的应用。

用于探测流体中分析物的传感器阵列及其制造方法和应用

5 技术领域

本发明的领域是用于探测流体中分析物的电传感器。

技术背景

人们很感兴趣于开发模拟哺乳类动物嗅觉系统作用的传感器 (见 Lundstrom 等(1991), Nature 352: 47-50; Shurmer 和 Gardner (1992), Sens Act. B 8: 1-11)。这系统被认为是利用许多种不同感受器可能有的全部本领来识别一种发生气味的物质 (见 Reed (1992), Neuron 8:205-209; Lancet 和 Ben-Airie (1993), Curr. Biol. 3: 668-674)。在这种结构下, 识别的任务不是依赖高度特定的感受器, 如象化学传感中传统的“锁与钥匙”分子识别方法那样, 而是依赖于嗅觉球 (olfactory bulb) 和脑的分布图形处理 (见 Kauer (1991), TINS 14:79-85; De Vries 和 Baylor (1993), Cell 10(S): 139-149)。以前曾探索过使用加热的金属氧化物薄膜电阻 [见 Gardner 等 (1991) , Sens. Act. B 4: 117-121; Gardner 等(1991), Sens. Act. B 6:71-75; Corcoran 等(1993), Sens. Act. B15:32-37]、声波谐振器表面的聚合物吸着层 [见 Grate 和 Abraham (1991), Sens. Act. B 3:85-111; Grate 等 (1993), Anal. Chem. 65:1868-1881]、电化学探测器阵列 [见 Stetter 等(1986), Anal. Chem. 58: 860-866; Stetter 等(1990), Sens. Act. B1:43-47; Stetter 等(1993), Anal. Chem. Acta 284: 1-11] 或导电聚合物 [见 Pearce 等(1993), Analyst 118:371-377; Shurmer 等(1991), Sens. Act. B 4:29-33] 来产生具有广泛响应的传感器阵列。金属氧化物薄膜电阻阵列 (一般是以涂覆有各种催化剂的 SnO_2 薄膜为基础的)会对一些汽体产生清楚、诊断性的响应 [见 Gardner 等(1991), Sens. Act. B 4:117-121; Gardner 等 (1991), Sens. Act. B 6:71-75; Corcoran 等 (1993), Sens. Act. B 15:32-37]。但是, 由于对催化剂的功能缺乏理解, SnO_2 阵列不能随意对阵列内各元件的响应进行化学控制, 也不能使阵列的响应特性重现。表面声波谐振器对阵列元件涂覆层的质量和声学阻抗变化都非常敏感, 但其信号转换机理涉及相当复杂的电子学, 需要在晶体中维持 30 100MHz Rayleigh 波的同时测量精确至 1Hz 的频率 [见 Grate 和 Abraham (1991), Sens. Act. B 3:85-111; Grate 等 (1993), Anal. Chem. 65:1868-1881]。也曾试图用导电聚合物元件制造传感器, 这些元件是在名义上相同的聚合物薄膜和涂

层上通过电化学方法生长的 [见 Pearce 等(1993), Analyst 118:371-377; Shurmer 等 (1991), Sens. Act. B 4:29-33; Topart 和 Josowicz (1992), J. Phys. Chem. 96:7824-7830; Charlesworth 等 (1993), J. Phys. Chem. 97:5418-5423].

本发明的目的是提供一种以各种“化学电阻 (Chemiresistor)”元件为基础的，
5 具有广泛响应的分析物探测传感器阵列。这些元件的制造方法简单，而且容易通过
化学方法改变而响应于范围广泛的分析物。而且，这些传感器响应于所感兴趣的
液体，产生快速、低功率的直流电信号，它们的信号可容易地与软件为基或硬
件为基的神经网络结合起来鉴别分析物。

10 相关文件

Pearce 等(1993) Analyst 118: 371-377 和 Gardner 等 (1994) Sensors and
Actuators B 18-19: 240-243 说明了用于监测啤酒香味的，以聚吡咯为基础的传感
器阵列。Shurmer (1990)的美国专利 4,907,441 说明了带有特别电路的普遍传感
器阵列。

15

发明概述

本发明提供了用于探测流体中分析物的方法、设备和专家系统。所述设备包括一种化学传感器，该化学传感器包括第一和第二导电元件 (即电引线)，它们与一个化学敏感的电阻电性相连，这电阻提供了两个导电元件之间的电通道。所述
20 电阻包含许多交替的非导电区 (包括非导电性的有机聚合物) 和导电区 (包括导电材料)。第一和第二导电元件之间的电通道与所述许多交替的非导电和导电区域成横向 (即穿过这些区域)。使用时，当电阻与含有第一浓度的分析物的流体接触时，导电元件之间的电阻数值，将不同于与含有不同的第二浓度的分析物的流体接触时的数值。

25 通过任一给定非导电区域的电通道长度一般为 100 埃的数量级，跨越该区域的电阻为 100 毫欧姆的数量级。传感器与传感器之间化学敏感性的不同，可方便地通过定性地或定量地改变导电和/或非导电区域的组分来提供。例如，在一个实施例中，每个电阻中的导电材料保持不变 (例如，相同的聚吡咯之类的导电材料)，而非导电有机聚合物则随电阻而变 (例如不同的塑料，如聚苯乙烯)。

30 这种传感器的阵列由至少两个传感器构成，它们具有不同的化学敏感电阻，提供不同的电阻差。用于探测流体中分析物的电子鼻，可由这种阵列与电学上连接于每一传感器的导电元件的电测量装置相结合而构成。这种电子鼻还可与许多

其它附加部件相结合，包括监测每一传感器时间响应的装置、汇集和分析传感器数据以鉴别分析物的装置等。本发明也提供了制造和使用所揭示的传感器、阵列和电子鼻的方法。

另外，本发明还提供一种探测流体中分析物的系统，所述系统包括：

5 至少包括第一和第二化学敏感电阻的传感器阵列，每个化学敏感电阻包括非导电有机聚合物与导电材料的混合物，该导电材料的组分与所述非导电有机聚合物不同，每个电阻具有通过所述非导电有机聚合物与导电材料的混合物的电通道，在与含有第一浓度的某种化学分析物的第一流体接触时的第一电阻，和在与含有不同的第二浓度的所述化学分析物的第二流体接触时的不同的第二电阻，而
10 第一化学敏感电阻的第一电阻与第二电阻之差，与在相同条件下第二化学敏感电阻的第一电阻与第二电阻之差不同；

电性连接于所述传感器阵列的电测量装置；

一个含有常驻算法的计算机；

15 所述电测量装置探测所述每个化学敏感电阻的第一和第二电阻，而所述计算机将所述电阻值汇编成传感器阵列响应曲线。

附图的简要说明

图 1A 是传感器设计的概图；

图 1B 是传感器工作概图；

20 图 1C 是系统工作概图。

图 2 是聚吡咯涂覆的铂电极的循环伏安图。电解质是乙腈中的 0.1M $[(C_4H_9)_4N]^+ [ClO_4]^-$ ，扫描速率是 0.10 伏/秒。

图 3A 是一个旋转涂覆的聚吡咯薄膜的光谱，该膜曾用甲醇洗涤以去除多余的吡咯和被还原的磷钼酸。

25 图 3B 显示在铟-锡-氧化物上旋转涂覆的聚吡咯薄膜的光谱，该光谱是以 0.10 伏/秒的扫描速度在相对于在 0.10M 的 $[(C_4H_9)_4N]^+ [ClO_4]^-$ 乙腈溶液中的 SCE 经历 10 次 +0.70 至 -1.00 伏电势循环后的光谱。光谱是在 0.10M KCl-H₂O 中得到的。

图 4A 是传感器阵列的示意图，显示了一个改装用作传感元件的陶瓷电容器的放大图。显示了表 3 所示传感器阵列对丙酮（图 4B）、苯（图 4C）和乙醇（图 4D）
30 所产生的响应图形。

图 5 是由含有不同增塑剂的单个传感器所得到的自动改变比例的数据所作的主分量分析。每个小方图右上方的编号对应于表 3 所示的不同传感器元件。

图 6A 和 6B 是由所有传感器（表 3）得到的数据所作的主分量分析。条件和符号与图 5A—5D 相同。图 6A 代表以最先三个主分量 pc1、pc2 和 pc3 表示的数据，
35 图 6B 代表以 pc1、pc2 和 pc4 表示的数据。考虑第 4 个主分量可得到某些溶剂之间的更高的鉴别能力，如图 6B 中氯仿、四氢呋喃和异丙醇之间分离更大所示。

图 7A 是丙酮分压 (O) 与第一主分量的关系图, 丙酮分压与第一主分量之间的线性最小平方拟合 (—) ($P_a = 8.26 \cdot pc_1 + 83.4$, $R^2 = 0.989$); 由丙酮分压与最先三个主分量之间的多元线性最小平方拟合 (+) 所预示的丙酮分压 ($P_a = 8.26 \cdot pc_1 - 0.673 \cdot pc_2 + 6.25 \cdot pc_3 + 83.4$, $R^2 = 0.998$).

5 图 7B 是甲醇-醇混合物中甲醇的摩尔分数 $x_m(O)$ 与第一主分量的关系; x_m 与第一主分量之间的线性最小平方拟合 (—) ($x_m = 0.112 \cdot pc_1 + 0.524$, $R^2 = 0.979$); 由 x_m 与最先三个主分量之间的多元线性最小平方拟合 (+) 所预示的 x_m ($x_m = 0.112 \cdot pc_1 - 0.0300 \cdot pc_2 - 0.0444 \cdot pc_3 + 0.524$, $R^2 = 0.987$).

10 图 8 是一个聚 (N-乙烯基吡咯烷酮):炭黑(20%重量炭黑)传感器元件对甲醇、丙酮和苯的电阻响应。分析物在 $t=60$ 秒时引入 60 秒。每一曲线用该传感器元件在每次接触前的电阻 (约 125Ω) 规一化。

图 9 是一个以炭黑为基础的带有 10 个元件的传感器阵列的响应的最先三个主分量。炭黑复合物中所用的非导电组分别列出在表 3 中, 电阻含 20% 重量炭黑。

15 发明的详细说明

本发明提供了传感器阵列, 它是与电测量装置结合起来, 用以测量流体中的分析物的。这些阵列包含许多组分不同的化学传感器。每个传感器至少包含第一和第二导电引线, 它们在电学上连接于一个化学敏感的电阻, 并被该电阻分隔开来。这两根引线可以由任何方便的导电材料制成, 通常是金属, 并可制成叉指式的, 以尽量增大信号-噪音强度。

所述电阻包括许多交替的非导电区域和导电区域, 这些区域与导电引线之间的电通道成横向。一般而言, 这些电阻是将导电材料与非导电有机聚合物掺合而制成, 使得连接于电阻的引线之间的电通道被各段非导电有机聚合物材料间隔所阻断。例如, 由在非导电有机聚合物材料基质中的导电材料颗粒构成的胶体、悬25 浮体或分散体中, 将颗粒隔开的基质区域就构成了这些间隔。非导电间隔的通道长度约在 10—1000 埃范围, 通常为 100 埃的数量级, 间隔之间的单个电阻约为 10—1000 毫欧姆, 一般为 100 毫欧姆的数量级。一个给定间隔的通道长度和电阻并不是恒定的, 而是随着该区域的非导电有机聚合物吸收、吸附或吸液了分析物而变。因此在一给定电阻内这些间隔的动态总电阻是分析物对非导电区域渗透情况的函数。在某些实施例中, 导电材料也会以分析物渗透情况的形式影响动态总电阻 (例如导电材料是聚吡咯之类的导电有机聚合物时)。

许多导电材料和非导电有机聚合物材料都可以使用。表 1 列出了可用于制造电阻的一些导电材料的例子。也可以使用表中所列材料的混合物。表 2 列出了非导电有机聚合物材料的例子; 也可以使用表中所列聚合物的掺合物和共聚物。其35 组合、浓度、掺合的化学计量、渗滤阈等可按以下所述通过制造和筛选电阻 (化学电阻) 的原型而方便地由经验确定。

表 1

类 别	例 子
有机导体	导电聚合物(聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、多炔等); 含碳材料(炭黑、石墨、焦炭、C ₆₀ 等); 电荷转移复合物(四甲基对苯二胺-氯醌、碱金属四氰基(对)醌二甲烷复合物、四硫富瓦烯卤化物复合物等)等。
无机导体	金属和金属合金(Ag、Au、Cu、Pt、AuCu合金等); 高掺杂半导体(Si、GaAs、InP、MoS ₂ 、TiO ₂ 等); 导电性金属氧化物(In ₂ O ₃ 、SnO ₂ 、Na _x Pt ₃ O ₄ 等); 超导体(YBa ₂ Cu ₃ O ₇ 、Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀ 等)等。
混合的无机 /有机导体	四氰基铂酸盐复合物; 铊卤代羰基复合物; 堆集的大环复合物等。

表 2

类 别	例 子
主链碳聚合 物	聚二烯、聚链烯烃、聚丙烯酸类、聚甲基丙烯酸类、聚乙烯醚、聚二乙烯基硫醚、聚乙烯醇、聚乙烯基甲酮、聚卤乙烯、聚乙烯基腈、聚乙烯基酯、聚苯乙烯、聚亚芳基等。
主链无环杂 原子聚合物	多氧化物、聚碳酸酯、聚酯、聚酐、聚氨酯、多磺酸盐、聚硅氧烷、多硫化物、聚硫酯、聚砜、聚氨磺酰、聚酰胺、聚脲、聚膦嗪(poly(phosphazenes))、聚硅烷、聚硅氮烷等。
主链杂环聚 合物	聚呋喃四羧酸二酰亚胺、聚苯并𫫇唑、聚𫫇二唑、聚苯并噻嗪吩噻嗪、聚苯并噻唑、聚吡嗪并喹喔啉、poly(pyromellitimides)、聚喹喔啉、聚苯并咪唑、聚羟吲哚、聚氧代异二氢吲哚、聚二氧代异二氢吲哚、聚三嗪、聚哒嗪、聚哌嗪、聚吡啶、聚哌啶、聚三唑、聚吡唑、聚吡咯烷、聚碳硼酸、聚氧杂二环壬烷、聚氧芴、聚2-苯并[c]呋喃酮、聚乙缩醛、聚酐、聚糖等。

这些化学电阻可以用多种技术制造, 例如(但不限于)溶液浇注、悬浮液浇注和机械混合。一般来说, 溶液浇注方法较好, 因为可提供均匀的结构而且便于处理。采用溶液浇注方法时, 电阻元件可容易地通过旋转、喷射或浸渍涂覆来制造。但是, 由于电阻的全部单元都必须是可溶的, 溶液浇注法在其应用方面受到一定限制。悬浮液浇注仍可提供旋转、喷射或浸渍涂覆的可能, 但预期比溶液浇注法产

生更多的非均匀结构。采用机械混合法时，因为只涉及电阻组分的物理混合，因此不受溶解度的限制，但器件制造较难，因为这时不可能采用旋转、喷射和浸渍涂覆方法。以下对这些情况分别详细说明。

对于导电介质与非导电介质或它们的前体都可溶解于共同的溶剂的系统，化学电阻可用溶液浇注法制造。这里所示的吡咯被磷钼酸氧化就代表这样的系统。
5 在这反应中，磷钼酸和吡咯溶解在四氢呋喃(THF)中，而溶剂蒸发时发生聚合。这可使 THF 可溶的非导电聚合物溶解成为反应混合物，从而可在溶剂蒸发时通过单一的步骤形成掺合物。在这种方法中，所选用的非导电聚合物当然只限于那些可溶于反应介质的材料。对于上面所述的聚吡咯的情况，初步反应是在 THF 中进行的，但这反应可推广至其它非水溶剂，如乙腈或乙醚。在这方案中也可用其它
10 各种导电聚合物置换。下面列出了一些这类材料。某些导电聚合物，例如取代的聚环辛四烯，在其未掺杂的非导电状态可溶解于 THF 或乙腈之类的溶剂中。因此，未掺杂聚合物和增塑聚合物之间的掺合物可由溶液浇注形成。在这以后，可对掺合物进行掺杂过程（例如暴露于 I₂ 蒸汽中），以使取代的聚（环辛四烯）成为
15 导电性的。同样，选用的非导电聚合物也只能限于那些可溶于未掺杂导电聚合物可溶解在其中的溶剂中的材料以及那些对掺杂反应稳定的材料。某些导电聚合物也可通过可溶的前体聚合物来合成。在这些情况下，可首先形成前体聚合物与非导电聚合物之间的掺合物，然后通过化学反应将前体聚合物转化为所需的导电聚合物。例如，聚对亚乙烯基苯(poly (p-phenylene vinylene))可以通过一种可溶解的
20 铌前体合成。这种铌前体与非导电聚合物之间的掺合物可通过溶液浇注形成。在此之后，再将掺合物在真空下进行热处理，以将铌前体转化为所需的聚对亚乙烯基苯)。

在悬浮液浇注法中，电阻的一种或多种组分悬浮在一种常用的溶剂中，而其它的组分溶解于其中。悬浮液浇注是一种相当普遍的技术，可应用于广泛的物质，例如炭黑或胶体金属，它们可通过激烈的搅动或超声作用悬浮在溶剂中。在悬浮液浇注法的一种应用中，将非导电聚合物溶解在适当的溶剂（如 THF、乙腈、水等）中。然后将胶体银悬浮在这溶液中，并将所得的混合物用来对电极进行
25 浸渍涂覆。

机械混合适用于所有可能的导电体/非导电体组合。在这种技术中，将材料放
30 在球磨机或其它混合装置中进行物理混合。例如，炭黑：非导电聚合物构成的复合物可容易地通过球磨制成。当非导电聚合物可以熔化或显著软化而不分解时，在提高的温度下进行机械混合可改进混合过程。另外，复合物的制备有时可通过

相继的几个加热和混合步骤而得到改进。

各个元件一旦制成功后，可通过改变其化学组成和形态使其优化而适用于某一特定的应用。电阻的化学性质决定了它们将对哪一些分析物响应以及它们区别不同分析物的能力。导电组分与绝缘组分的相对比例决定了响应的大小，因为元件
5 的电阻在接近渗透阈时对吸着的分子变得更敏感。薄膜形态对于决定响应特性也很重要。例如，薄的膜比厚的膜对分析物响应更快。因此，通过实验得到了绝缘
10 组分与导电组分比例不同、用不同制造方法制得的化学上不同的各种传感器的整套资料，就可针对某一特定应用所预期的分析物，其浓度及所希望的响应时间，选用适当的传感器。当有了在特定条件下一个阵列性能的反馈信息后，就可用迭代方式进行进一步的优化。

电阻本身可构成连接引线或电阻的基片。例如，可通过各种技术加强电阻的结构刚性：如聚合物组分的化学或辐射交联（过氧化二枯基自由基交联，聚烯烃的UV辐射交联，橡胶的硫交联，尼龙的电子束交联等），在电阻中掺入聚合物或其它材料以提高其物理性质（如掺入高分子量、高过渡金属元素(Tm)聚合物），将
15 电阻元件结合在粘土或聚合物网络等支承基质中（例如将电阻掺合物形成在聚甲基丙烯酸甲酯网络中或形成在蒙脱土薄片中）等。在另一实施例中，电阻沉积在固体基质上作为表面层，而基质提供了支承引线的装置。这基质一般是化学惰性的非导电基片，如玻璃或陶瓷。

特别适合于按比例放大生产的传感器阵列可用集成电路(IC)设计工艺制造。例如，化学电阻可容易地结合在一简单放大器的前端，这放大器连接于A/D变换器，由此将数据流有效地直接输入至神经网络软件或硬件分析部分。微电子制造技术可将化学电阻直接并合在微片上，这微片包含用以整理/处理模拟信号然后进行数据分析的电路。这样就可用喷墨技术在单独一个制造步骤中制造出数百万个性能渐增地变化的传感器元件。传感器阵列的各化学电阻元件中受控的组分梯度，可用类似于彩色喷墨打印机沉积和混合多种颜色的方法来产生。但是在这情况下，不是用多种颜色，而是使用多种不同的可以沉积的聚合物溶液。一个具有一百万个不同元件的传感器阵列，只需要尺寸为1cm × 1cm 芯片，使用特征水平为10μm 的平板印刷术，这是在常规工业加工和沉积方法的能力范围内的。这种技术可生产出灵敏、小型、独立的化学传感器。
20

较好的传感器阵列的传感器之间在非导电有机聚合物区域的结构或成分上具有预定的变化。这变化可以是定量和/或定性的。例如，掺合物中非导电有机聚合物的浓度可随传感器而变。或者，在不同传感器中可以使用各种不同的有机聚合
30

物。用于探测流体中分析物的电子鼻，可通过将成分不同的传感器所构成的阵列中的各传感器的引线在电性上连接于一个电测量装置而制得。该装置测量阵列中每个传感器电阻率的变化，最好是同时测量各传感器的变化，而且测量每个传感器随时间的变化。该装置常包括信号处理装置，并与一计算机和数据结构结合起来使用，以便将给定的响应曲线与结构-响应曲线数据库比较而进行定性和定量分析。这样的电子鼻一般包括至少 10 个，通常至少 100 个，常常是至少 1000 个不同的传感器，虽然利用这里所述的大规模沉积制造技术或其它本领域已知的技术，可容易地制得至少包含数量级为 10^6 个的传感器的阵列。

在运行时，每个电阻在与含有第一浓度的某种化学分析物的第一流体接触时，在该电阻的导电引线之间产生第一电阻值，而在它与含有不同的第二浓度的同一化学分析物的第二流体接触时，则在其导电引线之间产生第二电阻值。所述流体可以是液体或气体。第一和第二流体可代表两个不同环境中的样品，流体中某种分析物的浓度在两个时间点取样的变化，样品与反面对照物等。该传感器阵列必须包含对分析物浓度变化产生不同响应的各个传感器，亦即，一个传感器的第一电阻和第二电阻之差，与另一个传感器的第一电阻和第二电阻之差是不同的。

在一较佳实施例中，记录了每个传感器的时间响应(即电阻作为时间的函数)。每个传感器的时间响应可规一化为电阻的最大增加百分率和减少百分率，产生与接触分析物相联系的响应图形。通过对已知分析物的迭代作图，就产生了将分析物与响应曲线关联起来的结构-函数数据库。未知分析物就可通过响应图形比较和识别算法而表征或鉴别。因此，分析物探测系统包括传感器阵列、用以探测每个化学电阻的电阻值的电测量装置、计算机、传感器阵列响应曲线的数据结构、以及比较算法。在另一个实施例中，电测量装置是一个集成电路，包括以神经网络为基的硬件以及一个以多路复用方式连接于每个传感器的数-模转换器(DAC)，或者多个各自连接于不同传感器的 DAC。

用这里揭示的传感器、阵列和电子鼻可以分析许多种类的流体和分析物，只要所讨论的分析物能在阵列的大量传感器上产生不同的响应。分析物应用包括广泛的化学物类如有机物(如烷烃、烯烃、炔烃、二烯、脂环烃、芳烃、醇、醚、酮、醛、羧合物、负碳离子、多核芳香烃)和这些有机物的衍生物(如卤化物衍生物)，生命分子(如糖，异戊二烯和类异戊二烯、脂肪酸和衍生物)等。因此所述传感器、阵列和电子鼻的工业应用包括环境毒物及去除、生物医学、材料质量控制、食物和农业产品监测等。

使用所公开的传感器、阵列和电子鼻来探测流体中某一分析物的存在的一般方法，是用化学传感器通过电阻感知该分析物在流体中的存在，所述传感器包括第一和第二导电引线，它们按上面所说电性连接于一个化学敏感的电阻并被该电阻所分隔，当电阻与包含第一浓度的分析物的第一流体接触时测得第一电阻值，
5 而当电阻与包含不同的第二浓度的分析物的第二流体接触时测得不同的第二电阻值。

以下的例子是供说明而不是为了限制本发明的。

实施例

10 聚合物合成

用于电导率、电化学和光学测量的聚吡咯薄膜的制造方法是：将相等体积的 N₂ 吹扫过的吡咯溶液 (1.50mmol 在 4.0ml 的干燥四氢呋喃中) 和磷钼酸 (0.75mmol 在 4.0ml 的四氢呋喃中) 注入 N₂ 冲洗过的试管中。两种溶液混合后，黄色的磷钼酸溶液就变成深绿色。在几个小时内观察不到沉淀。这种溶液在混合以后
15 后一个小时可用于制备薄膜。

传感器制造

增塑的聚吡咯传感器是将两种溶液混合而制成，其中一种溶液在 5.0ml 四氢呋喃中含有 0.29mmol 吡咯，另一种溶液在 5.0ml 四氢呋喃中含有 0.25mmol 磷钼酸和 30mg 增塑剂。这两种溶液混合的结果使吡咯与增塑剂的重量比为 2 : 3。产生化学电阻阵列元件的一种廉价而迅速的方法，是将市售的 22nF 陶瓷电容器 (Kemet Electronics Corporation) 切开一横剖面。这些电容器的机械切片显示出一系列叉指式的金属线 (25% Ag: 75% Pt)，它们彼此相隔 15μm，可以很容易用导电聚合物涂覆。然后用上述的单体 - 增塑剂 - 氧化剂溶液对叉指式电极进行浸渍涂覆，来为聚合的有机薄膜提供坚固耐用的电接触。聚合完成后，薄膜是不可溶的，并被用溶剂 (四氢呋喃或甲醇) 漂洗，以去除剩余的磷钼酸和未反应的单体。然后将各传感器连接在一个市售的汇流条上，各“化学电阻”元件的电阻可容易地用一个多路复用的数字欧姆计监测。
25

30 仪器

光谱用连接于 IBM XT 的 Hewlett Packard 8452A 分光光度计测得。电化学实验用 Princeton Applied Research Inc. 173 电势稳定器/175 多用编程器进行。所有的

电化学实验都是用一个 Pt 平辅助电极 (flag auxiliary)和一个饱和甘汞参考电极 (SCE) 进行。旋转涂覆用 Headway Research Inc. 的光刻胶旋转涂覆器进行。薄膜厚度用 Dektek 3030 型表面轮廓测定仪测定。电导率用俄点尖的四点探头 (Alessi Instruments Inc., 尖端间隔 0.050", 尖端半径 0.010") 测量。瞬变电阻用常规的万用表 (Fluke Inc., "Hydra Data Logger" 万用表) 测量。

主分量分析 (Principle component Analysis) 与多元线性最小平方拟合

传感器阵列暴露于产生气味的物质一次所得到数据组产生了一组描述符(即电阻) d_i 。因此多次暴露就产生了一个数据矩阵 D，其中每行(用 j 表示)由 n 个描述符组成，描述数据组的一个成员(member)(即单次暴露于气味)。由于基线电阻与电阻的相对变化随传感器而变，数据矩阵在进一步处理之前自动改变比例 (autoscaled) [Hecht (1990) Mathematics in Chemistry: An Introduction to Modern Methods (Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ)]。在这种预处理技术中，与某一个描述符相联系的全部数据(即数据矩阵中的一列)集中在零的周围，单位标准偏差为：

$$d_{ij}' = (d_{ij} - \bar{d}_i) / \sigma_i \quad (1)$$

其中 \bar{d}_i 是描述符 i 的平均值，而 σ_i 是对应的标准偏差。

主分量分析 (Hecht (1990)) 的目的是确定数据的线性组合，使得数据组的各成员之间在 n 个相互正交的维上得到最大的方差 (定义为标准偏差的平方]。数据的线性组合结果使第一主分量 (pc1) 中的数据组的成员之间产生最大的方差 (或分离)，而在第二至第 n 个主分量 (pc2-pcn) 产生大小逐渐减小的方差。将自动改变比例的数据(通过线性组合)变换至主分量空间所需的系数，可将数据矩阵 D 乘以其转置矩阵 D^T (即使矩阵对角线化) 而得到[Hecht (1990)]：

$$R = D^T \cdot D \quad (2)$$

这运算产生了相关矩阵 R，其各对角组元为 1，非对角组元就是数据的相关系数。因此数据的总方差就由 R 的对角线组元之和给出。然后确定 R 的 n 个本征值和 n 个对应的本征矢量。每个本征矢量包含一组 n 个系数，可用以将数据通过线性组合变换为 n 个主分量之一。对应的本征值产生包含在该主分量中的那部分总方差。这运算产生一个主分量矩阵 P，其维数与原来的数据矩阵相同。在这些条件下，矩阵 P 的每一行仍与一种特定的气味相联系，而每一列则与一特定的主分量相联系。

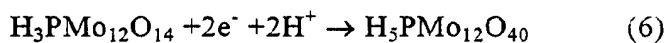
由于在主分量空间中的值是没有物理意义的，需要用分压和摩尔分数等物理

参量来表示主分量分析的结果。这可通过主分量值与对应的所考虑参数之间的多元线性最小平方拟合来达到。多元线性最小平方拟合结果得到主分量的一种线性组合，它可得到与对应的参数值的最佳拟合。可在主分量矩阵 P 中附加每项都等于 1 的一列来达到拟合，而每一行 j 对应于包含在矢量 V 中的一个不同的参量值 5 (例如分压) V_j 。使主分量与考虑的参量之间达到最佳拟合的系数由以下矩阵运算得到：

$$C = (P^T \cdot P)^{-1} \cdot P^T \cdot V \quad (3)$$

其中 C 是含有线性组合系数的矢量。

我们能制造化学上不同的传感元件的关键，是导电有机聚合物的可加工、空 10 气中稳定的薄膜的制备。这是通过用在四氢呋喃中的磷钼酸($H_3PMo_{12}O_{40}$)对吡咯 (PY)的受控氧化来制得的：



15 以前已对氧化还原驱动的或电化学诱发的吡咯聚合作过研究，但这过程一般产生不可溶而难处理的聚吡咯沉积物作为产物 [Salmon 等 (1982), J. Polym. Sci., Polym. Lett. 20:187-193]。我们的方法是使用低浓度的 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 氧化剂 ($E^\circ = +0.36$ V 相对于 SCE) [Pope (1983), Heteropoly and Isopoly Oxometalates (Springer-Verlag, New York) 第 4 章]。由于 $PY^{\cdot+}/PY$ 的电化学势 ($E^\circ = +1.30$ 相对于 SCE) 20 比 $H_3PMo_{12}O_{40}/H_5PMo_{12}O_{40}$ 的更大，在稀溶液 (0.19M PY, 0.09M $H_3PMo_{12}O_{40}$) 中 $PY^{\cdot+}$ 的浓度比较低，因而聚合速度也比较低。但是已发现当单元数由 1 增加至 2 再增加至 3 时，吡咯低聚物的氧化势由 + 1.20V 减小至 + 0.55 再减小至 + 0.26V 相对于 SCE，而本体聚吡咯的氧化势为 -0.10V 相对于 SCE [Diaz 等 (1981) J.Electroanal. Chem. 121:355-361]。结果，可预料磷钼酸对吡咯三聚物的氧化在热力学上是有利的。这就可对单体-氧化剂溶液进行处理 (即旋转涂覆、浸渍涂覆、引入增塑剂等)，其后只需简单地将溶剂蒸发即可聚合生成薄膜。用这方法在载玻片上形成的聚吡咯薄膜，在用甲醇清洗以去除多余的磷钼酸和/或单体后，对于厚度为 40 – 100nm 的薄膜，其直流电导率在 $15 – 30 S\cdot cm^{-1}$ 数量级。

30 本发明制得的聚吡咯薄膜显示了优良的电化学和光学性能。例如，图 2 显示了用化学方法聚合的聚吡咯薄膜的循环伏安性能，是相对于 SCE 从 -1.00V 至 + 0.70V 循环 10 次而得到的。在 -0.40V 的阴极波动对应于聚吡咯还原至其中性的非导电状态，而在 -0.20V 的阳极波动对应于聚吡咯再氧化至其导电状态 [Kanazawa

等(1981) *Synth. Met.* 4:119-130]. 没有附加的法拉第电流(薄膜中磷钼酸的氧化和还原会产生这种电流), 可认为薄膜阴离子中不存在磷钼酸的 Keggin 结构[Bidan 等(1988) *J. Electroanal. Chem.* 251:297-306], 并意味着 MoO_4^{2-} 或其它阴离子在聚合薄膜中起着聚吡咯抗衡离子的作用。

图 3A 显示了一个处理后的聚吡咯薄膜的光谱, 该薄膜是旋转涂覆在玻璃上然后用甲醇清洗过的。单一的吸收峰是被高度氧化的聚吡咯的特征[Kaufman 等(1984) *Phys. Rev. Lett.* 53: 1005-1008], 而在 4.0 eV 的吸收带是导带与价带之间的带间跃迁的特征。在这能量范围内没有其它吸收带, 证明存在双极子(bipolaron)状态(见图 3A), 如在被高度氧化的聚吡咯中所看到的那样(见上)。将薄膜在 0.10M $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+ [\text{ClO}_4]^- \cdot \text{乙腈}$ 中循环, 然后记录它在 0.10M $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ 中的光谱, 可观察到表征被氧化的聚吡咯中极化子状态的光学跃迁(见图 3B)。据报导极化子状态产生三种光学跃迁(见上), 在图 3B 中观察到为 2.0、2.9 和 4.1 eV。薄膜还原时(见图 3B), 可看到 2.9 eV 吸收带强度的增加和蓝移, 这是与包含在聚合物骨架中的吡咯单元相联系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所期待的[YaKushi 等(1983) *J. Chem. Phys.* 79:4774-4779]。

如在实验部分中所述, 在聚合物薄膜中可引入各种增塑剂(表 3)。

表 3 在阵列元件^{*}中所用的增塑剂

传感器	增塑剂
1	无
2	无 ^{**}
3	聚苯乙烯
4	聚苯乙烯
5	聚苯乙烯
6	聚(α -甲基苯乙烯)
7	聚(苯乙烯-丙烯腈)
8	聚(苯乙烯-马来酐)
9	聚(苯乙烯-烯丙醇)
10	聚乙烯基吡咯烷酮
11	聚(乙烯基苯酚)
12	poly(vinyl butral)
13	聚乙酸乙烯酯
14	聚碳酸酯

* 含有重量比为 2 : 3 的吡咯: 增塑剂的传感器。

** 薄膜未被清洗以除去多余的磷钼酸

这些掺入物可从化学上控制所得增塑的聚合物的粘合性和电导率。传感器阵列包含多达 14 种不同的元件，每种元件的聚合物薄膜有不同的化学成分，从而有不同的传感器响应。每个薄膜涂覆的传感器的电阻 R 在与各种产生气味的物质接触之前、接触过程中和接触后被自动记录下来。典型的试验包括传感器暴露于流动空气 (3.0 升/分) 中的 60 秒静止时期，暴露于空气 (3.0 升/分) 与用溶剂饱和的空气 (0.5-3.5 升/分) 的混合物中 60 秒，然后再暴露于空气 (3.0 升/分) 中 240 秒。

在本说明书中所述的对数据的最初处理时，只使用了每个传感器元件的电阻最大变化值与其初始电阻之比 $\Delta R_{\max} / R_i$ 这一资料。大多数传感器与不同汽体接触时，其电阻呈现增大或减少，这是由暴露于不同类型的化学物质时聚合物的性质变化所期待的 [Topart and Josowicz (1992) J. Phys. Chem. 96:7824-7830; Charlesworth 等 (1993) J. Phys. Chem. 97:5418-5423]。但是，在某些情况下，传感器响应于一种测试气味，其电阻首先减小然后再增加。由于每个传感器的电阻可相对于其初始值增大和/或减小，对每个传感器报导了两个 $\Delta R_{\max} / R_i$ 的数值。某些传感器/气味组合的双向特性的来源还未详细研究过，但在大多数情况下是由于用以在本研究中产生试验气味的试剂级溶剂中存在水而引起的（水本身会引起薄膜电阻的快速降低）。对一个给定传感器阵列所观察到的对这些暴露于空气的含水测试溶剂的响应性能是可重现和可逆的，而环境中有许多其中的空气和水不容易去除的实际气味传感应用。

图 4B - 4D 表明一个传感器阵列（见表 3）的传感器振幅响应的例子。在这实验中，记录下分别暴露于空气中流动的丙酮、苯和乙醇蒸汽时的数据，显示了表 3 所述传感器阵列对(B)丙酮；(C)苯；和(D)乙醇所产生的响应图形。传感器响应定义为每个传感器暴露于溶剂蒸汽时其电阻的最大增大百分率和最大减小百分率除以初始电阻（分别对应于灰色和黑色的条块）。在许多情况下传感器显现可重现的电阻增大和减小。一次接触包括：(i)传感器暴露于流动空气 (3.0 升/分) 的 60 秒静止时期；(ii)暴露于空气 (3.0 升/分) 与用溶剂饱和的空气 (0.5 升/分) 的混合物中 60 秒；和(iii)暴露于空气 (3.0 升/分) 中 240 秒。可显然看到这些产生气味的物质各在传感器阵列产生不同的响应。在附加的实验中，在 5 天期间对 14 元件的传感器阵列（表 3）评价了 8 种不同蒸汽（丙酮、苯、氯仿、乙醇、异丙醇、甲醇、四氢呋喃和乙酸乙酯）的作用，这些蒸汽是选择来复盖一定范围的化学和物理特性的。如以下所讨论的，可用这种传感设备将每种产生气味的物质清楚地和可重现地与其它气味剂鉴别开来。

主分量分析[Hecht (1990) Mathematics in Chemistry: An Introduction to Modern Methods (Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ)]是用来简化数据表示并使个别传感器与整个阵列的区分能力(distinguishing ability)定量化。在这方法中，将阵列中各元件的 $\Delta R_{\max} / R_i$ 数据的线性组合组织使得最大方差(定义为标准偏差的平方)包含在最少的相互正交的维数内。这样就可使图 4B - 4D 所示数据组所包含的大部分信息表示在二维或三维中。由此而产生的相似的暴露数据在新维数空间中聚集或不发生聚集，就用作传感器阵列的区分能力以及可重现性的量度。

为了说明增塑性聚合物改变对单个传感器的传感器响应所引起的变化，对一个典型阵列(图 5)中的 14 个传感器元件的每一个的分别的、孤立的响应进行主分量分析。数据是在 5 天期间内对丙酮(a), 苯(b), 氯仿(c), 乙醇(e), 异丙醇(i), 甲醇(m), 四氢呋喃(t)和乙酸乙酯(@)进行多次接触而得到的，测试气体与阵列以不同次序接触。各图的号码对应于表 3 所示的传感器元件。沿各轴上的单位表示用以描述一种气味的特定数据组的主分量的大小。黑色区域表示对应于一种可与所有其它溶剂区分的溶剂的聚集；灰色区域则强调表示其信号与它周围溶剂重叠的溶剂的数据。暴露条件与图 4 相同。

由于每一单个传感器产生两个数据值，这些响应的主分量分析结果只得到两个正交的主分量 $pc1$ 和 $pc2$ 。作为单个传感器元件所显示的选择性的例子，图 5 中的第 5 号传感器(以聚苯乙烯增塑的)将丙酮与氯仿、异丙醇和四氢呋喃相混淆。它也将苯与乙酸乙酯相混淆，但可将乙醇和甲醇与其它溶剂清楚地区分开来。将增塑剂改为聚 α -甲基苯乙烯(图 5 中的第 6 号传感器)对于各种响应彼此之间的空间分布以及相对于原点的位置没有多大影响。于是，如所预期的那样，增塑剂的较轻微的化学变化，对于 8 种试验的气味剂的相对方差的影响很小。与此相反，在增塑剂中增加一个氰基，即成为聚苯乙烯-丙烯腈的形式(图 5 中的第 7 号传感器)，结果苯与氯仿对总方差的贡献较大，而乙醇的影响减小。将增塑剂中的取代基团改变为一种与氢结合的酸(聚苯乙烯-烯丙醇，图 5 中的第 9 号传感器)增大了丙酮对总方差的贡献，而对其它气味影响很小，只是将甲醇与乙醇相混淆。这些结果表明可通过改变增塑聚合物的化学组分来系统地改变传感器的性能。

图 6A 和 6B 显示对表 3 与图 4 和 5 中所示的全部 14 个传感器的主分量分析。当将溶剂投影在三维气味空间中(图 6A 或 6B)，所有 8 种溶剂都可用这里所述的特定阵列区分。探测出某一种个别的测试气味，是只以对阵列的所有元件观察~1% $\Delta R_{\max} / R_i$ 值为判据的，这可在对流动空气的温度或湿度不加控制的条件下

很容易地在千分之几的水平做到。充分利用 $\Delta R_{\max} / R_i$ 数据的瞬变分量并更完全地表征阵列中的噪声，将可进一步提高灵敏度。

我们也研究了这种传感器阵列对鉴别某些测试混合物中的各种组分是否合用。如果某一种气味剂的浓度改变后该阵列显示可预知的信号响应，并且如果各 5 种单个气味的响应是可相加的（即如果保持叠加性），这任务当可大大简化。当 19 元件的传感器阵列与空气中不同的几个浓度的丙酮接触时， $(CH_3)_2CO$ 浓度可由第一个主分量半定量地预示。根据对最先三个主分量的良好的线性最小平方拟合，这是显然的（见图 7A 中对第一个主分量的线性最小平方拟合）。

同样的传感器阵列也能分辨各种待测甲醇-乙醇混合物中的各组分 [Morris 等 10 (1942), Can. J. Res. B 20:207-211]。如图 7B 所示，在第一个主分量与在甲醇-乙醇混合物中液相中甲醇的摩尔分数 x_m 之间存在线性关系，表明这种混合物/传感器阵列的组合保持叠加性。而且，虽然仅根据第一主分量就能相当准确地预知混合物中的各组分，利用通过最先的三个主分量进行的多元线性最小平方拟合，将可使精确度增高。在 $CH_3OH/(CH_3OH + C_2H_5OH)$ 比例为 0 - 1.0 的这种蒸汽混合物 15 的空气饱和溶液中，保持了这种关系。因此，以导电聚合物为基础的传感器阵列不仅能区分纯的测试汽体，而且可分析气味剂的浓度以及分析汽体的二元混合物。

总之，本发明的结果使分析物传感器设计领域向前推进了。一种较简单的阵列设计，只利用了多路复用的低功率直流电阻读出信号，就能容易地区分各种测试气味剂。这类以导电聚合物为基础的阵列易于制造和改装，并可能对某种蒸汽的响应图形提供化学控制。例如，增大增塑剂对导电聚合物的比例，就可能接近渗透阈，在该点电导率对吸着分子的存在呈现极灵敏的响应。此外，制备更薄的薄膜，将可能得到较低的响应时间，而增加增塑聚合物和聚合物主链部分的数目，可能增大各传感器之间的差异。这种类型的以聚合物为基础的阵列在化学上 20 是灵活的，易于制造、改装和分析，并使用了一条低功率 dc 电阻读出信号转换路径将化学数据变换为电信号。它为用于模仿哺乳类动物嗅觉的基本和实用研究的、响应广泛的传感器提供了新的途径。这样的系统可用来评价神经网络算法的普遍性，这网络是开发来理解哺乳类嗅觉系统如何鉴别各种气体的方向、浓度和 25 身份的。

以炭黑为基础的传感器阵列的制备与测试探测器制造

按以下方法制备单个传感器元件。将每种非导电聚合物(80mg, 见表 4)溶解在 6ml THF 中。

5

表 4

传感器编号	非导电聚合物
1	聚 4-乙烯基苯酚
2	聚苯乙烯-烯丙醇
3	聚α-甲基苯乙烯
4	聚氯乙烯-乙酸乙烯酯
5	聚乙酸乙烯酯
6	聚 N-乙烯基吡咯烷酮
7	聚双酚 A 碳酸酯
8	聚苯乙烯
9	聚苯乙烯-马来酐
10	聚砜

然后通过激烈搅拌使 20mg 炭黑 (BP 2000, Cabot Corp.) 悬浮在其中。再将叉指式电极 (前面所述的切开的电容器) 浸渍在这混合物中，让溶剂蒸发。制造了一系列具有不同非导电聚合物的这种传感器，并组合在汇流条中，可用一个多路复用的欧姆计容易地监测各化学电阻。

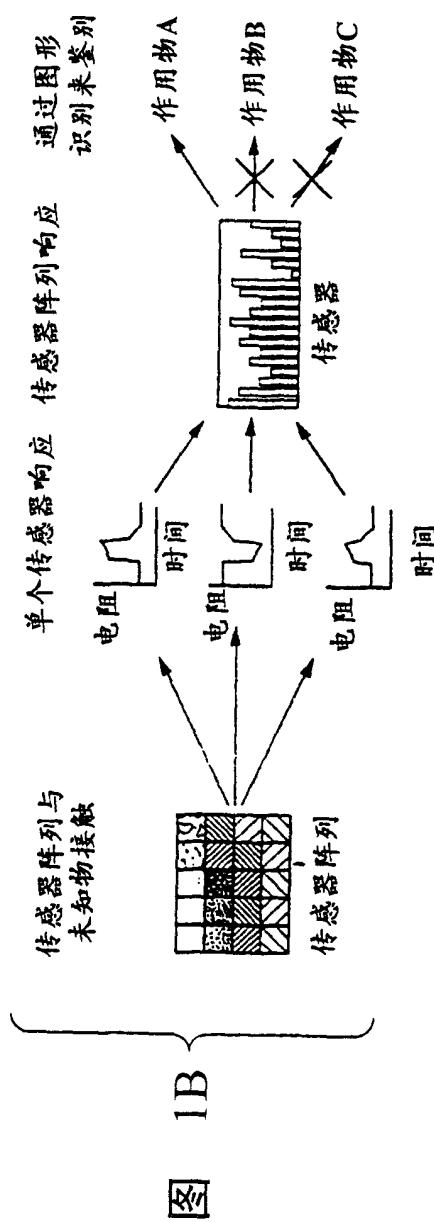
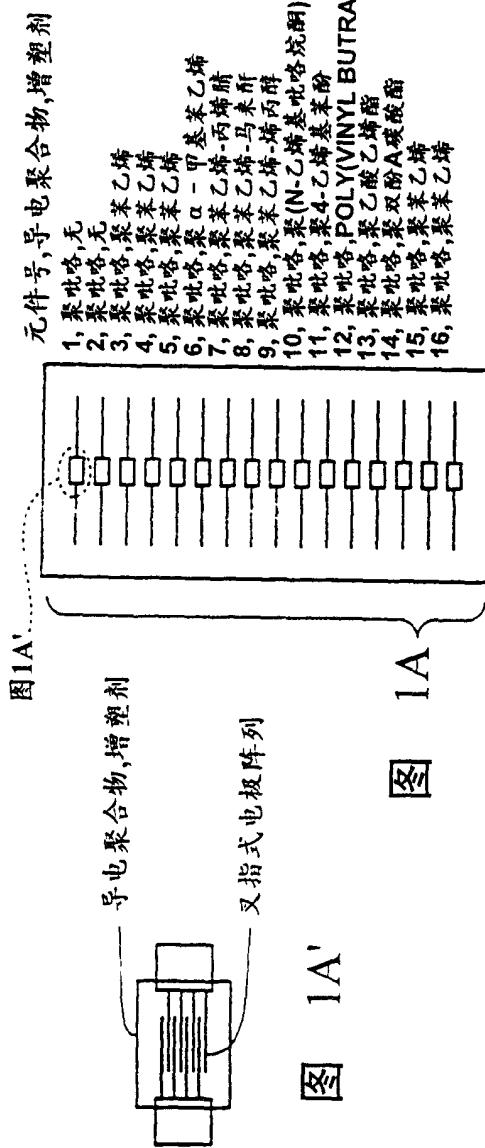
10

传感器阵列测试

为了评价以炭黑为基础的传感器的性能，将含有多达 20 个元件的阵列与一系列分析物接触。一次传感器接触包括(1)暴露于流动空气(6 升/分)中 60 秒；(2)暴露于空气(6 升/分)与被分析物饱和的空气(0.5 升/分)的混合物中 60 秒；(3)将传感器阵列暴露于流动空气(6 升/分)中的 5 分钟恢复期。在暴露过程中监测各元件的电阻，响应于某一分析物可观察到高达 250 % 的电阻变化(取决于薄膜的厚度和化学组成)。在一个实验中，将由一系列非导电聚合物形成的炭黑复合物所构成的 10 元件传感器阵列在两天期间内暴露于丙酮、苯、氯仿、乙醇、己烷、甲醇和甲苯。在这期间进行了与这些分析物的 58 次接触。在全部情况下，响应于分析物的电阻变化都是正的，除丙酮外，也是可逆的(见图 8)。然后按讨论以聚吡咯为基础的传感器时所用的相似方法对偏差最大值进行主分量分析。图 9 显示了对整

个 10 元件阵列所作主分量分析的结果。除了甲苯与苯重叠以外，各分析物可彼此区分。

在本说明书中引用的所有出版物和专利申请都通过引用而结合在本发明中，就象具体指明每一出版物和专利申请都通过引用而结合在本发明中。虽然上面为了清楚通过一些说明和例子来描述本发明。本领域的技术人员会理解，可根据本发明的说明作出各种改变和变化而不背离后附权利要求的实质和范围。
5



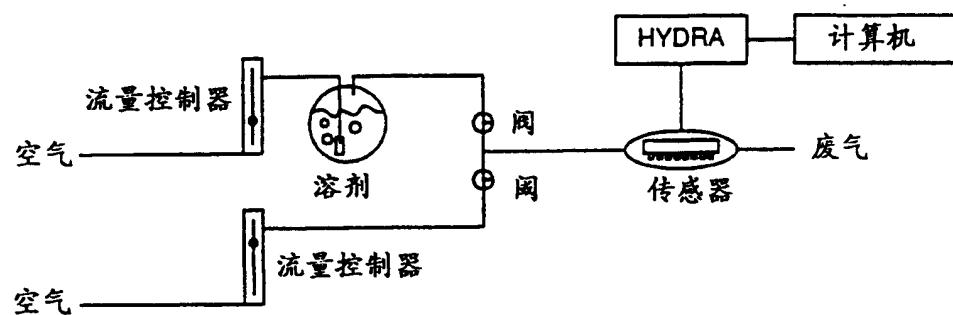


图 1C

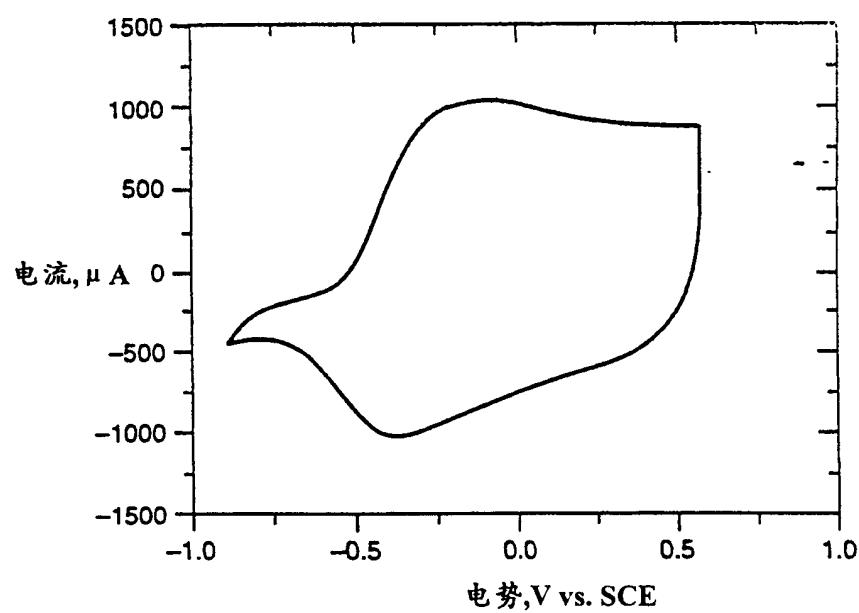


图 2

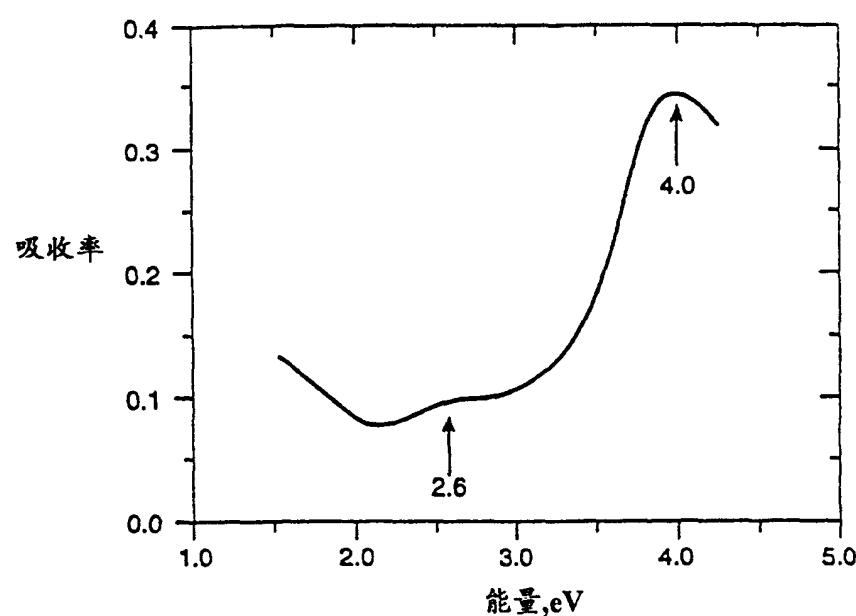


图 3A

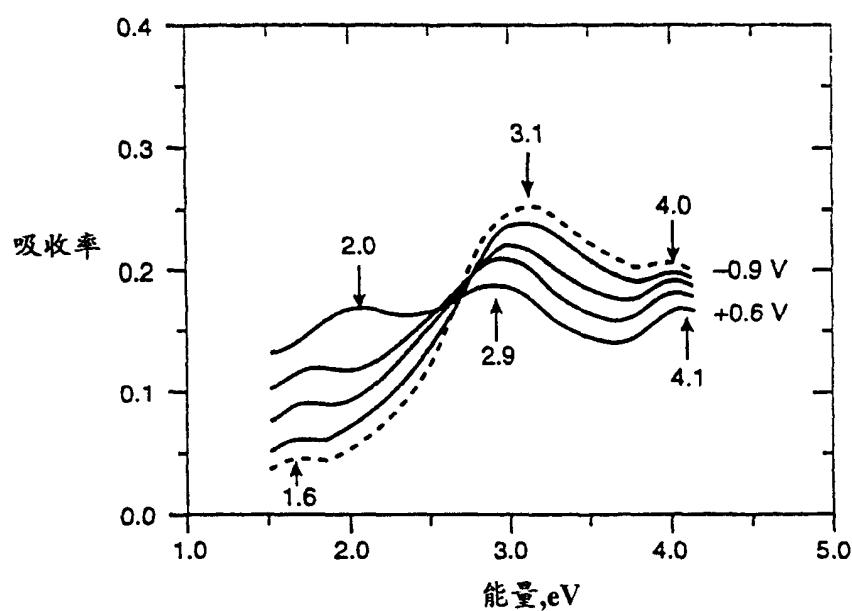


图 3B

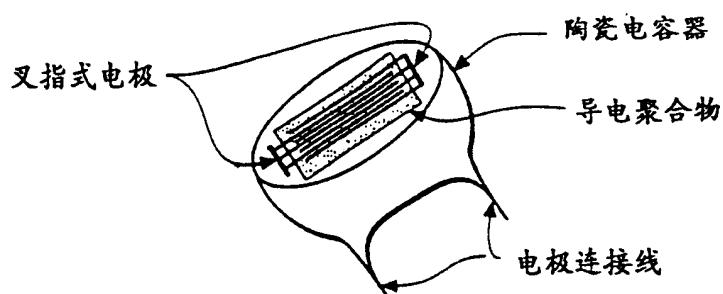


图 4A'

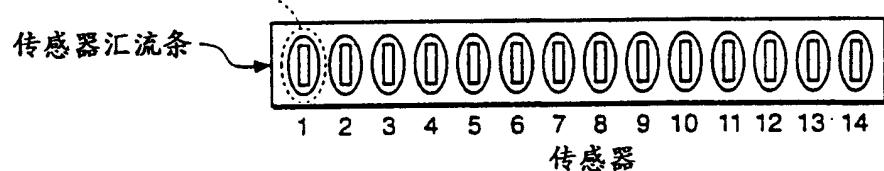


图 4A

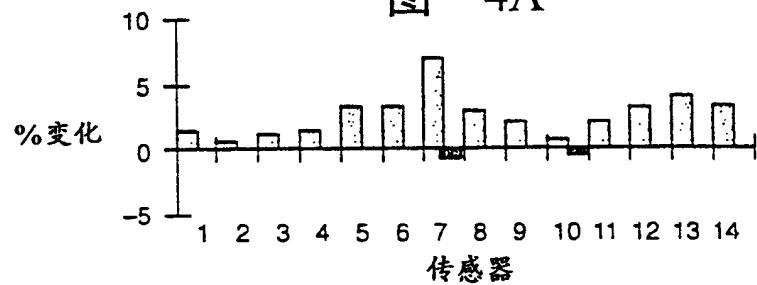


图 4B

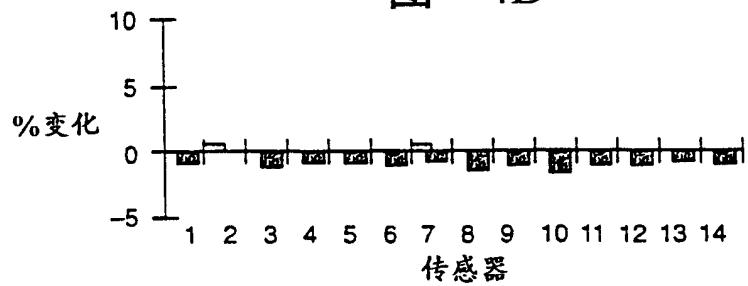


图 4C



图 4D

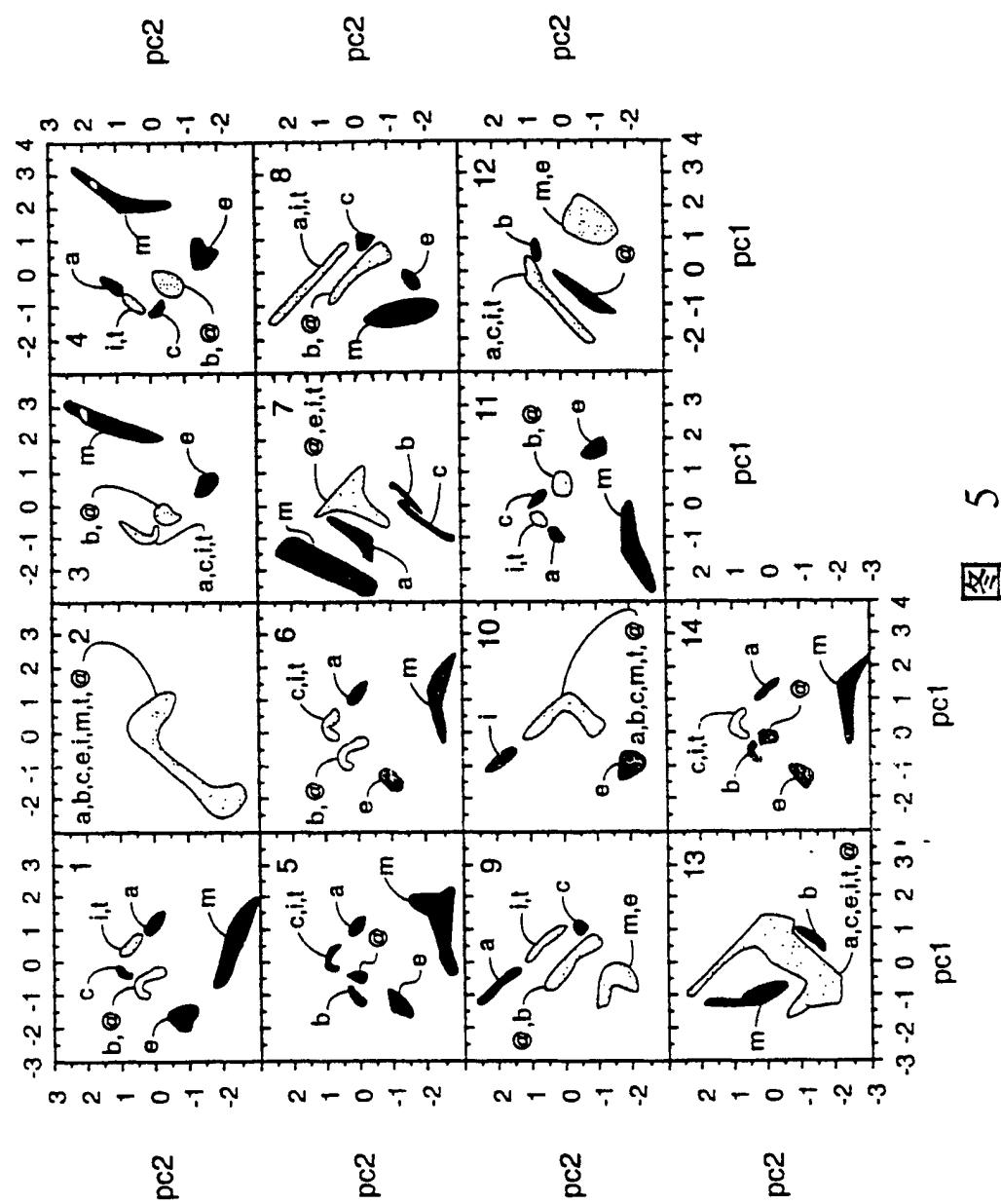


图 5

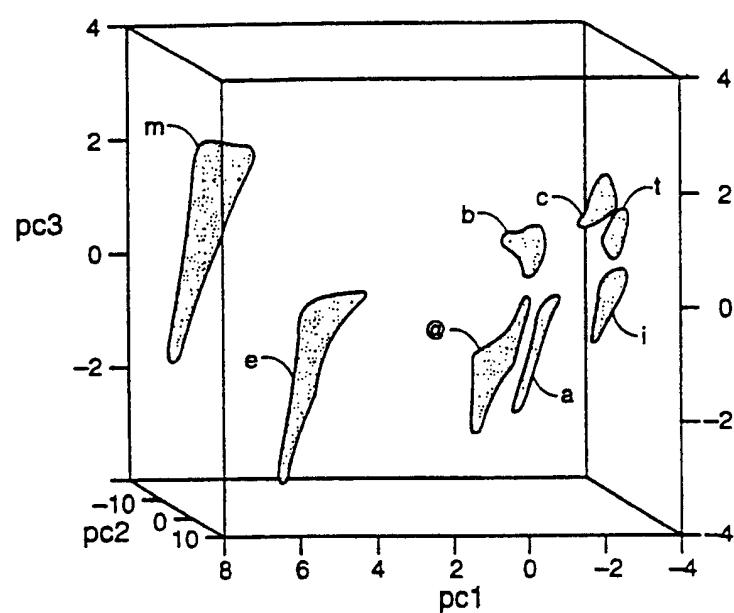


图 6A

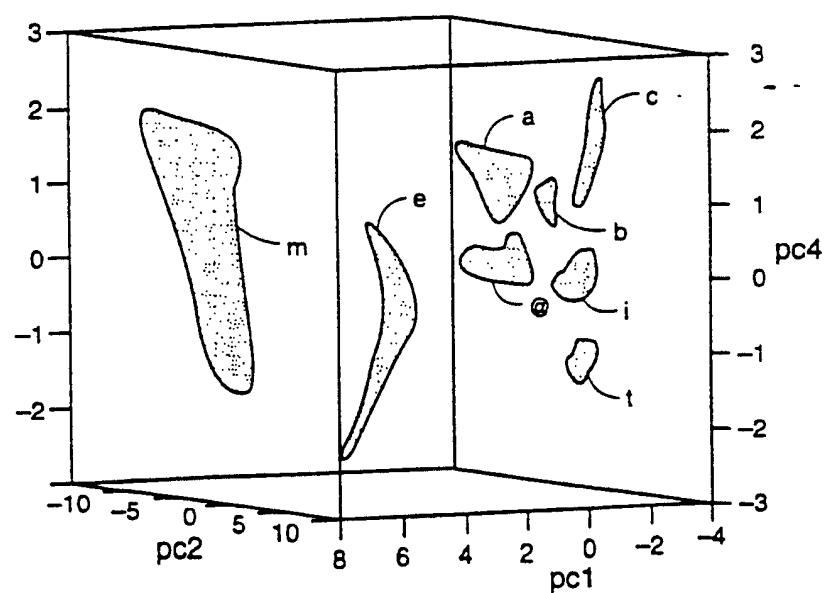


图 6B

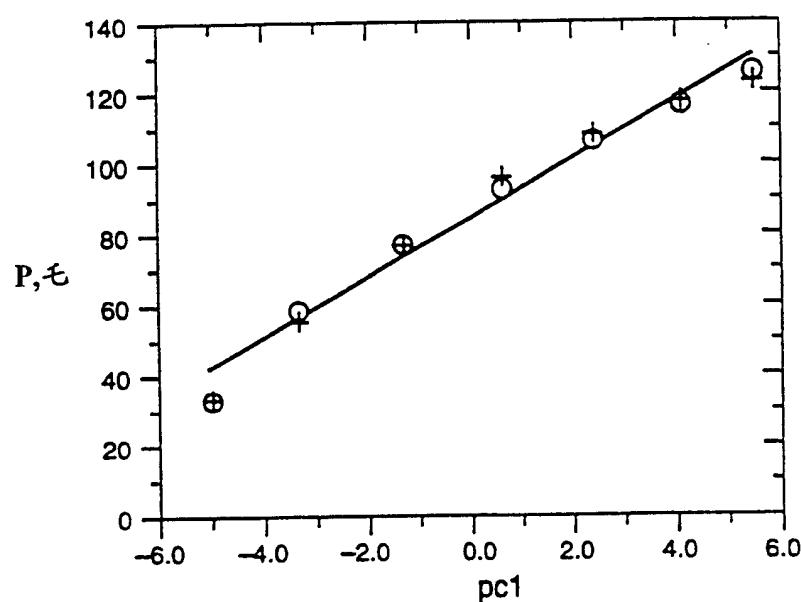


图 7A

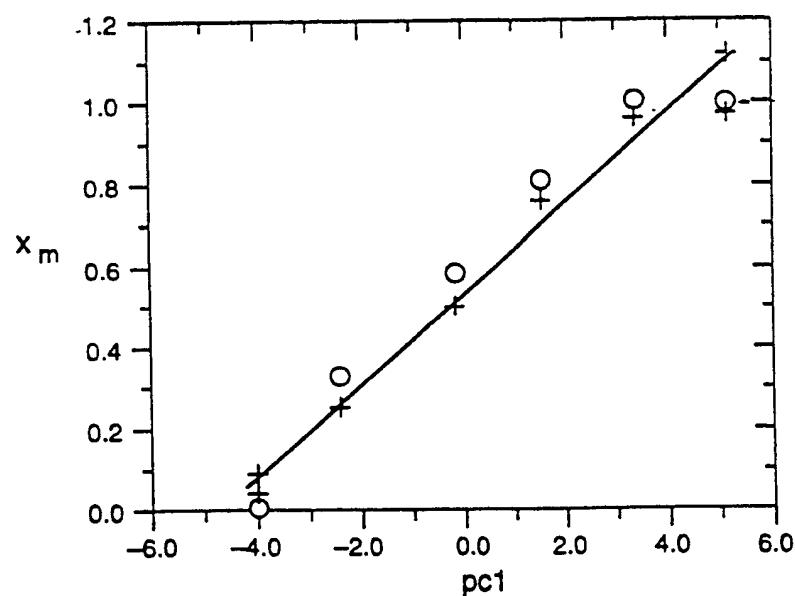


图 7B

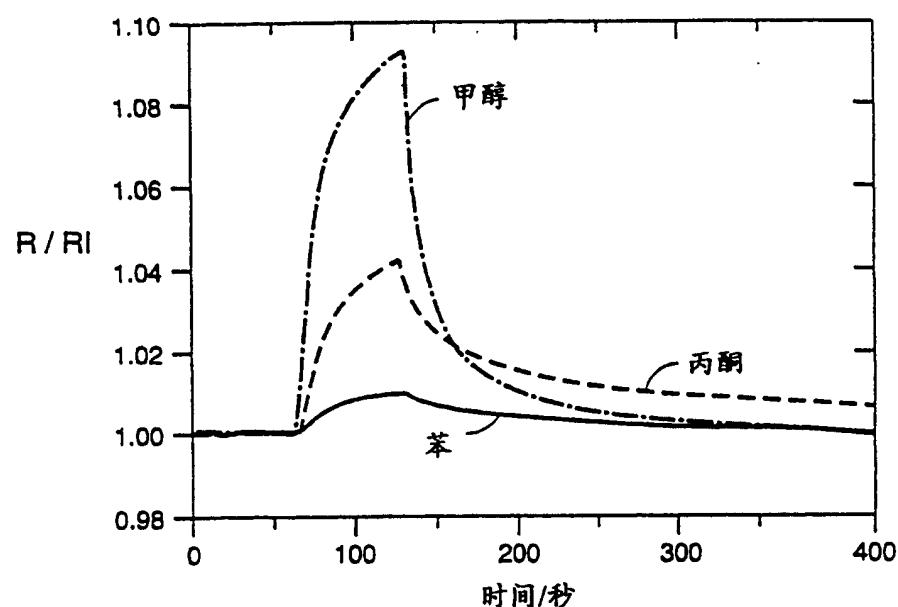


图 8

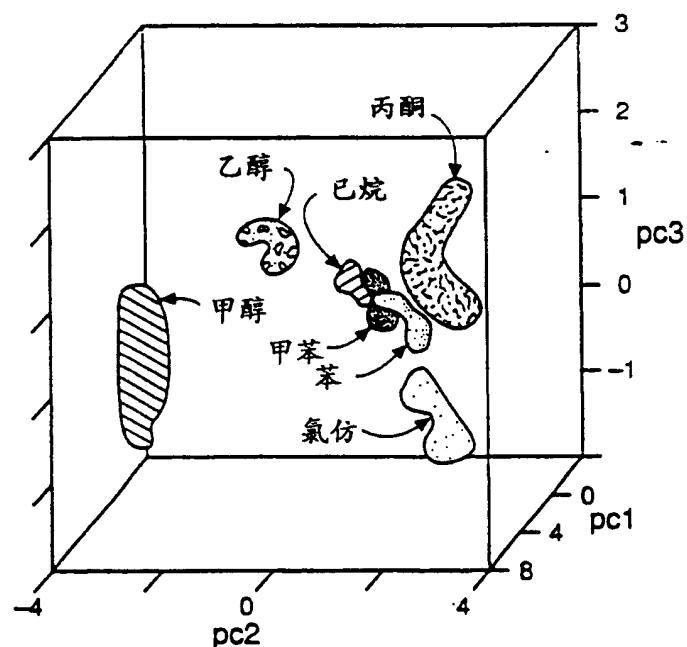


图 9