

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03823161.1

[51] Int. Cl.

G01N 31/22 (2006.01)

G01N 21/55 (2006.01)

G01N 33/52 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100425987C

[22] 申请日 2003.8.18 [21] 申请号 03823161.1

[30] 优先权

[32] 2002.9.30 [33] US [31] 10/260,369

[86] 国际申请 PCT/US2003/025711 2003.8.18

[87] 国际公布 WO2004/031760 英 2004.4.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.28

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 N·A·拉克 C·S·莱昂斯

S·P·梅基

[56] 参考文献

US4820649A 1989.4.11

WO8906284A 1989.7.13

DD222419A1 1985.5.15

US6312888B1 2001.11.6

US5639671A 1997.6.17

审查员 陈 静

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

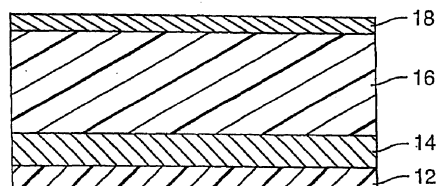
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

反光比色的传感元件

[57] 摘要

本发明公开了比色传感器薄膜，它包括反射层、聚合物检测层和半反射层。本发明也公开了包括所述传感器薄膜的设备以及制造所述薄膜和设备的方法。



1. 一种检测被分析物存在和浓度中的一种或两种的方法，所述方法包括：
形成比色传感器，所述比色传感器包括：
基本上连续的反射层；
覆盖所述反射层的多孔检测层，所述多孔检测层包括至少一种聚合物组分，
在暴露于所述被分析物中时所述多孔检测层的光学厚度能发生变化；以及
覆盖所述多孔检测层的基本上连续的能渗透被分析物的半反射层，所述半反射层包括金属或金属氧化物，其折射率与所述多孔检测层的折射率不同，
所述形成步骤后，将所述比色传感器暴露于可能包含所述被分析物的介质。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述形成步骤包括：
形成多孔检测层，所述多孔检测层包括不同的聚合物材料，所述聚合物材料
(i) 吸附不同的被分析物和/或 (ii) 对一种或多种被分析物具有不同的灵敏度。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述形成步骤包括：
形成多孔检测层，所述多孔检测层包括 (i) 一个或多个与特定被分析物反应第一部分和 (ii) 一个或多个与同一种被分析物不反应的第二部分。
4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征在于排列所述第一和第二部分，以使将所述传感器暴露于所述被分析物时形成可见图案。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在暴露于所述被分析物时，所述传感器能够变色。
6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的方法，它还包括：
检测所述被分析物的存在。
7. 如权利要求 1-5 中任一项所述的方法，它还包括：
在所述暴露步骤后，监测所述传感器的光学性质变化。
8. 如权利要求 1-5 中任一项所述的方法，它还包括：
在所述暴露步骤后，监测所述传感器的视觉颜色变化。
9. 一种比色传感器，它包括：
基本上连续的反射层；
覆盖所述反射层的多孔检测层，所述多孔检测层包括至少一种聚合物组

分，在暴露在被分析物中时所述多孔检测层的光学厚度能发生变化；

覆盖所述多孔检测层的基本上连续的能渗透被分析物的半反射层，所述半反射层包括金属或金属氧化物，其折射率与所述多孔检测层的折射率不同，

所述传感器能够检测被分析物存在和浓度中的一种或两种，所述被分析物穿过所述基本上连续的能渗透被分析物的半反射层，以使所述基本上连续的反射层和所述可渗透被分析物的基本上连续的半反射层之间的所述多孔检测层的光学厚度发生变化。

10. 如权利要求 9 所述的比色传感器，其特征在于所述多孔检测层包括纳米尺寸的孔。

11. 如权利要求 9 所述的比色传感器，其特征在于所述多孔检测层包括不同的聚合物材料，所述不同的聚合物材料 (i) 吸收不同的被分析物、(ii) 对一种或多种被分析物具有不同的灵敏度、或者 (iii) 具有 (i) 和 (ii) 的性质。

12. 如权利要求 9 所述的比色传感器，其特征在于所述多孔检测层包括 (i) 一个或多个与特定被分析物反应的第一部分和 (ii) 一个或多个与同一种被分析物不反应的第二部分。

13. 如权利要求 11 所述的比色传感器，其特征在于排列所述第一和第二部分，使得当传感器暴露于所述被分析物时形成视觉可见的图案。

14. 如权利要求 9—13 中任一项所述的比色传感器，其特征在于当暴露于经过所述基本上连续的能渗透被分析物的半反射层的被分析物时，所述传感器能改变颜色。

15. 一种包括两个或多个比色传感器的阵列，所述阵列中的至少一个比色传感器包括权利要求 9—14 中任一项所述的比色传感器 s。

16. 一种设备，它包括权利要求 9—14 中任一项所述的比色传感器和光源。

反光比色的传感元件

技术领域

本发明涉及比色传感器薄膜。

背景技术

人们一直以来努力开发用于许多被分析物的耐用化学传感器，例如用于环境监测、产物品质控制和化学剂量测定。在这些用于化学传感的许多方法中，比色技术具有一些优点，即人眼而不是昂贵的设备可用于信号转变。

尽管比色传感器目前可用于许多被分析物，但是绝大部分都使用了染料或着色的化学指示剂来监测。这些化合物通常是选择性，这意味着必须要有许多组这样的化合物能监测各种类型的化合物。而且，许多这些系统具有有限的寿命，这是由于存在光一漂白或不需要的副反应。其他光学传感技术（如表面等离子体共振和光谱干涉分析法）需要大量信号转变硬件来提供响应，从而对于简单的视觉指示是没有用的。

发明概述

本发明的特征在于新的多层比色传感器薄膜。所述薄膜通常组成了高着色多层干涉滤光片，它的色调在暴露在被分析物中时是变化的。所述多层结构体提供了结合各种化合物的通用平台，所述化合物能检测许多物质。所述薄膜是柔性且坚固的，能设计成提供快速的、可逆的（或者在某些情况下是永久的）响应。同样地，它们非常适合应用到上述领域中。

本发明一方面是用于测量被分析物的存在和浓度中的一种或两种的比色传感器，所述传感器包括基本上连续的反射层；覆盖在所述发射层上的检测层，所述检测层包括至少一种聚合物组分，在暴露在所述被分析物中时所述层的光学厚度能发生变化；覆盖在所述检测层上的基本连续的半反射层，所述半反射层的折射率不同于所述检测层的折射率。

本发明另一方面是包括所述比色传感器和光源的设备。本发明另一方面是测量被分析物的存在和浓度中的一种或两种的比色传感器,所述传感器包括基本上连续的反射层;覆盖在所述反射层上的检测层,所述检测层包括至少一种聚合物组分;覆盖在所述检测层上的基本上连续的半反射层,所述半反射层的折射率不同于所述检测层的反射系数,在暴露在所述被分析物中时所述传感器的颜色能发生变化。

本发明另一方面是一种检测被分析物存在或不存在的方法,所述方法包括:提供上述的比色传感器;提供光源;使所述传感器接触包含被分析物的介质;以及检测传感器光学性质的变化。

在本发明中:

“被分析物”指用化学分析中将被检测的特定组分;

“尺寸变化”指垂直于所述检测层表面的方向上的距离变化;

“多孔材料”指在其体积中包括连续孔网的材料;

“反射”指半反射或全反射;

“半反射”指既不是全反射也不是全透射,最好是约 30%—70%反射,更优选为约 40—60%;

“基本上连续”是指一层没有孔的材料,但可具有裂缝、细粒边界,或通过所述材料层形成通路的其他结构。

本发明至少一个实施方式的优点是所述多层传感器薄膜可这样构造,这样水蒸汽就不会造成光学性质的变化。

本发明至少一个实施方式的其他优点是所述薄膜容易加工。所述反射层可通过蒸汽涂覆或溅涂方法沉积,而所述检测层可通过溶剂涂覆、等离子体沉积和气相涂覆(参见美国专利 5877895)沉积。

本发明至少一个实施方式的其他优点是所述传感器的外观变化可设计成可逆或永久的。

本发明的其他特征和优点可从下述附图、详细说明和权利要求中明显得到。

附图简述

图 1 描述了本发明的多层薄膜。

详细描述

本发明的多层比色传感器薄膜可包括着色的薄膜，它包含在反射和半反射层之间的至少一层聚合物检测层，它们可以都是金属层。这些多层薄膜提供了用于视觉信号转变的一般方法。这些薄膜可用作干涉滤光片，从而能进行高着色，这是因为它能反射可见光区域的特定波长。所述传感器薄膜的显色与所述叠中的各层厚度紧密相关。

本发明多层传感器薄膜的一般描述参见图 1。通常，所述薄膜包括（任选）基材层 12、反射层 14、检测层 16 和半反射层 18。

所述传感器薄膜可用来检测被分析物的存在和/或浓度。所述被分析物可以是气体或液体。所述被分析物可存在于气相介质（如空气）中或液体介质（如水或其他液体）中。通常，所述被分析物是有机材料。

在至少一个实施方式中，通过暴露在所述被分析物中时包括聚合物的检测层的厚度变化来检测所述被分析物。所述被分析物穿过外面的半反射层，并改变所述检测层的厚度。在一个实施方式中，所述被分析物吸收入所述检测层的至少一部分中。在吸收过程中，颜色变化（通常鲜艳的）可指示所述被分析物的存在。

厚度的变化通常在可见光区域是看得见的，能由肉眼检测。但是，传感器可设计受到其他光源（如 UV、红外或近红外）照射时显示厚度的变化。各种检测装置也是已知的。合适的检测装置的例子包括光电探测器，例如电荷耦合器件（ccd）、数码相机等。

在一个实施方式中，当其存在使所述检测层从相邻层上脱层时，检测到所述被分析物。通常，脱层发生在被分析物湿润所述检测层和相邻层的界面时，从而降低了界面粘合。当发生脱层时，可破坏光学干涉，且所述传感器失去了可察觉的颜色。所述被分析物的存在也可使离开相邻层的检测层中的一种或多种聚合物反湿润。这种方法（它利用了检测层的形状变化，能减少与相邻层的界面积）使材料产生缺陷，从而永久地改变所述传感器薄膜的光学性质。

基材

所述基材是任选的，但是当其存在时，它可包括能提供支撑所述比色传感器的合适材料。它可以是柔性的或非柔性的。所述基材可根据用途定制。优选地，它

适合用在真空沉积方法中。

反射层

所述反射层可包括能形成全反射和半反射层的任何材料。优选地，所述材料厚度约 20—200 纳米时是全反射的。更薄的层通常可用来使所述反射层变成半反射。尽管所述反射层通常制成反射性高于半反射层，但是有时候需要使所述反射层和半反射层的反射性相同，这样对于被分析物存在的响应就能从所述传感器薄膜的任一侧面看出。

用于反射层的合适材料包括金属（如铝、铬、金、镍、硅和银）。其他合适材料包括金属氧化物如氧化铬和氧化钛。

在有些实施方式中，所述反射层也用作基材，提供对于传感器的支撑。

检测层

所述检测层可包括一种或多种聚合物或共聚物。在大部分实施方式中，所述检测层包括至少一种聚合物，在暴露在被分析物中时它的光学厚度会发生变化。所述光学厚度的变化可由尺寸（例如所述聚合物的物理厚度）变化引起，这是由于在被分析物的存在或化学反应条件下，检测层的隆起、收缩或折射率变化造成的。所述检测层可从一种颜色变成另一种颜色，从一种颜色变成没有颜色，或从没有颜色变成有颜色。

所述检测层可包括两层或多层子层。一层或多层的所述子层是不连续的或有图形的。所述子层通常包括不同的聚合物材料，它可吸收不同的被分析物和/或对于一种或多种被分析物具有不同的灵敏度。所述子层可具有各种结构。例如，它们可以是层叠的或可以是并排的。

所述检测层可包括一种图形，以在暴露在被分析物中时形成着色的图像、字母、或信息。子层可通过具有一个或多个与特定被分析物反应的部分，以及一个或多个与相同的被分析物不反应的部分来形成图案。或者，反应材料的图案可沉积在更大的非反应子层上。在这种情况下，优选制造非常薄的形成图案的层，这样直到被分析物给吸收，光学厚度才有明显差别。当暴露在被分析物中时，所述图形结构可给用户提可容易识别的提醒。

所述检测层的厚度可以图案修饰,例如美国专利 6010751。当所述传感器设计成被分析物存在时就能使检测层隆起或收缩,从而使图形消失(例如当较薄的部分隆起到与较厚部分的厚度相同)或图形出现(例如,当一部分收缩,其厚度小于相邻部分的厚度时)时,这是需要的。

检测层可包括聚合物组分的混合物。所述混合物可以是均相或非均相的。在所述检测层中,聚合物组分的混合物可使许多被分析物能用较小的传感器检测。

所述检测层可以是多孔的。这可提高检测的灵敏性,这是因为接触被分析物的表面积提高了。通过使用多孔材料(如由高内相乳状液形成的泡沫,具体参见 W001/21693)形成所述检测层,可得到多孔性。通过二氧化碳发泡形成双连续的、纳米多孔材料(参见“Macromolecules”, 2001, 34 卷,第 8792—8801 页),或者通过聚合物混合物的纳米相分离方法(参见“Science”, 1999, 283 卷,第 520 页),也能得到多孔性。通常,所述孔直径需要小于所述检测方法中所用光源的波长。纳米尺寸的孔是优选的。

包括所述检测层的一种或多种聚合物可以是至少部分交联的。在有些实施方式中,交联是需要的,因为它可提高机械稳定性和对于特定被分析物的灵敏性。通过在所述检测层中结合一种或多种多官能单体,或者通过用例如电子束或 γ 射线处理所述检测层就能达到交联。

对于许多用途,所述聚合物或共聚物优选是疏水性的。这可减少例如在检测有机溶剂蒸汽过程中,水蒸汽(或液态水)改变所述聚合物的光学厚度,以及干扰被分析物的检测机会。

为了检测有机溶剂蒸汽,适合用作检测层的聚合物材料包括但不限于由下述单体子层的聚合物和共聚物:疏水性丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、二官能单体、乙烯基单体、炔单体(烯炔)、硅烷单体和氟化单体。

疏水性丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的例子包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、丙烯酸异冰片酯。

多官能单体的例子包括二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙

二醇酯、二（甲基）丙烯酸三乙二醇酯、二（甲基）丙烯酸四乙二醇酯、二（甲基）丙烯酸三丙二醇酯、二（甲基）丙烯酸多乙二醇酯、二（甲基）丙烯酸 1,6-己二醇酯、三羟甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯、二（甲基）丙烯酸新戊基二醇酯、N,N-亚甲基二（甲基）丙酰胺、二丙烯酸酯（例如 IRR-214（UCB Chemicals）、季戊四醇三丙烯酸酯和四丙烯酸酯、以及三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯）。

乙烯基单体的例子包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基乙酸酯、乙烯基丁酸酯、乙烯基硬脂酸酯、氯乙烯、和乙烯基降冰片烯。

烃单体（烯烃）的例子包括异丁烯、乙烯、丙烯和降冰片烯。

硅烷单体的例子包括有机氢化硅烷（hydrosilane）、烷氧基硅烷、苯氧基硅烷和氟烷氧基硅烷。

氟化单体的例子包括四氟乙烯、偏二氟乙烯和六氟丙烯。

为了在溶液中检测、检测高极性被分析物和/或使用传感器阵列，适用于所述检测层的聚合物材料包括但不限于由下述单体制成的聚合物和共聚物：所述单体包括羟基化单体、丙酰胺、酐、醛官能化单体、胺或胺盐官能化单体、酸官能化单体、环氧化物官能化单体、乙烯基单体及其他聚合物。

羟基化单体的例子包括（甲基）丙烯酸羟基烷基酯。

丙酰胺的例子包括（甲基）丙酰胺、N-异丙基（甲基）丙酰胺、N,N-二甲基（甲基）丙酰胺。

酐的例子包括（甲基）丙烯酸酐。

醛官能化单体的例子包括丙烯醛。

胺或胺盐官能化单体的例子包括（甲基）丙烯酸叔丁基氨基乙酯、（甲基）丙烯酸二异丙基氨基乙酯、（甲基）丙烯酸二甲基氨基乙酯、乙烯基吡啶、（甲基）丙烯酸二甲基氨基乙酯-氯代甲烷盐、4-氨基苯乙烯和乙烯基咪唑。

酸官能化单体的例子包括（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸羧基乙酯、（甲基）丙烯酸-金属盐、和苯乙烯磺酸。

环氧化物官能化单体的例子包括（甲基）丙烯酸缩水甘油酯。

乙烯基单体的例子包括 N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基二甲基氮杂内酯（azalactone）（VDM）和偏二氯乙烯。

其他聚合物的例子包括聚（环氧乙烷）、聚（己内脂）（caprolactone）、

聚砜、聚乙二醇、聚氨酯、聚碳酸酯、乙基纤维素、氟代多元醇、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、和聚缩醛类 (polyacetal)。所述检测层的聚合物组分也可有适合检测特定被分析物的官能团或掺入的分子受体。例如，酸官能化聚合物（如聚丙烯酸）能检测有机碱（如氨气）。在所述检测层中结合金属络合物（例如金属卟啉）能检测配位物 (ligating species)（如磷或硫醇）。合适的分子受体包括杯芳烃、环糊精、吡冠 (azacrown)、冠醚、卟啉、金属卟啉、肽、蛋白质、寡聚核苷酸和核酸。

通过在所述检测层中掺入合适的化学物质，应该可行的是制造能用于许多在溶液中的被分析物的传感器。通过初始沉积或沉积材料的后官能化，受体分子（例如肽或抗体）可潜在地共价连接到所述聚合物上。在这种情况下，可制造选择性检测细菌、蛋白、离子等的生物传感器。

所述检测层的厚度可大于约 50 纳米，优选为约 100—1000 纳米。

半反射层

所述半反射层可包括能形成透光、基本连续、半反射层的任何材料，其折射率与所述检测层的折射率不同。在大部分实施方式中，所述材料优选是半反射性的，其厚度为约 5 纳米，因为在该厚度，大部分被分析物都能穿过该层进入所述检测层。所需厚度取决于用来形成所述层的材料、要检测的被分析物以及携带所述被分析物的介质。

合适的材料包括金属，如铝、铬、金、镍、硅和银。其他合适的材料包括氧化物，如氧化铝、氧化钛和氧化铬。

其他层

所述传感器薄膜可包括任何前述层之间的其他层，只要其他层没有干扰所述传感器薄膜的光学性质就可以了。其他层可包括连接层、结构层等。

制造方法

本发明的多层薄膜可通过各种方法（例如参见美国专利 5877895 所述的方法）制造。所述检测层也可由旋涂、溶液涂覆、挤出涂覆、或其他现有技术中已知的合

适技术制造。所述检测层也可由等离子体沉积方法（如等离子体聚合方法）制成。所述反射和半反射层也可由标准气相涂覆技术（如蒸发、溅射、化学气相沉积(CVD)、等离子体沉积、或火焰沉积）来制造。制造所述反射和半反射层的其他方法是用溶液电镀。

用途

所述薄膜传感器可用在包括所述传感器、光源和任选的检测所述传感器颜色变化的装置的系统。所述光源可以是天然或人造光源。所述检测可以各种方法完成。通过光电探测器、或其他合适的装置可用肉眼完成检测。

所述被分析物可存在于气相或液体介质中。例如，被分析物可存在于所述环境中，或者液体溶剂中。

两个或多个薄膜传感器可一起使用形成阵列。所述阵列可以是任何合适的结构。例如，阵列可包括并排的两个或多个传感器，或者传感器可连接到或建造到基材的相对侧面上。所述传感器可以是相同的类型，也可以是不同的。多层薄膜传感器的阵列可用来鉴别被分析物，而不是仅仅检测化学试剂的存在。

本发明的薄膜传感器具有许多有用的用途。它们可用来例如检测许多有机蒸汽。

实施例

本发明可通过下述实施例具体描述。

除非有其他说明，所述传感器薄膜的样品是从垂直于所述薄膜表面的角度观察的。也可使用其他观察角度。观察到的颜色根据观察角度变化。

实施例 1

通过美国专利 5877895 中所述的沉积方法制造多层比色传感器薄膜。

在单程中，通过真空输送带系统（web system），铝反射层（100 纳米）和聚合物检测层（500 纳米）先后沉积到聚酯基材（50 微米）上。所述铝反射层是通过以 225 毫米/分钟的速率输入 0.1587 厘米直径铝线（Alcoa 物料编号 1199，Pittsburgh, PA）到电加热（7V，1250 安培）的蒸发棒上热蒸发的。沉积所述聚

合物检测层（500 纳米），随后用 6.9 瓦一秒进行电子束固化。所述单体组合物是丙烯酸月桂酯（购自 Sartomer, Exton, PA）/IRR214（专卖的二丙烯酸羟酯，购自 UCB Chemicals, Drogenbos, Belgium）/Ebecryl 170（磷酸单丙烯酸酯化合物，也购自 UCB Chemicals）的 48.5/48.5/3 重量混合物。然后，在随后穿过（15.24 米/分钟）所述真空输送带系统中。接着，铬在下一程中（Academy Precision Materials, Albuquerque, NM）被溅射涂覆（2.95 瓦/厘米² DC 电源，2 mTorr Argon 压力）到固化的检测层上，得到 5 纳米厚的外层。所述多层传感器薄膜具有绿色色调。

所述多层薄膜部分（2.54 平方厘米）被固定到玻璃片（slide）上，并在密封罐中的各种有机溶剂饱和蒸汽中暴露 1 分钟。在各个罐中，所述多层薄膜悬在纯液体被分析物上方的顶部空间。如表 1 所示，所述暴露形成了鲜艳的、视觉可检测的颜色变化。在各种情况下，所述颜色变化在从所述溶剂蒸汽除去时在几十秒内是可逆的，恢复到原来的绿色调。由于重复暴露产生了相同的颜色变化，所以响应是定性再生的。

表 1
暴露在各种化合物中时的颜色变化

溶剂	初始颜色	暴露后的颜色
氯仿	绿色	红色/粉红色
甲苯	绿色	红色/粉红色
吡啶	绿色	红色/粉红色
乙醇	绿色	黄色
丙酮	绿色	红色/粉红色
水	绿色	绿色

实施例 2

在暴露在一些溶剂蒸汽中之前和之后，取得所述多层薄膜的可见光反射光谱。薄膜片段（2.54 平方厘米，来自实施例 1）被固定到玻璃片上，并暴露在密封罐中的饱和有机蒸汽中。一旦平衡，马上除去所述暴露过的薄膜，并立即用玻璃盖片覆

盖，以防止蒸汽解吸附。然后，使用扩散反射 UV-VIS 光谱仪得到所述暴露过的材料的反射光谱。对于所有测试的有机蒸气，在暴露在被分析物中时观察到反射最大值的实质红移。所述反射最大值集中在 524 纳米（暴露前），例如显示出移到更高的波长（红移）。如表 2 所示，红移幅度的范围为 22 纳米（乙腈）—116 纳米（二氯甲烷）。该实施例说明，多层比色传感器薄膜响应有机蒸气，对于卤化碳、芳烃、醇、酮、腈和醚显示出色调迁移。暴露在饱和水蒸汽中时，在反射光谱中没有观察到迁移。即使在将薄膜浸没在液体水中，也没有观察到颜色变化。

表 2

暴露在溶剂中时的最大反射波长的迁移

溶剂	波长迁移（纳米）
氯仿	65
甲苯	62
二氯甲烷	116
乙腈	22
丙酮	28.5
乙醇	29
二乙醚	35
溴苯	81
3-戊醇	51
3-戊酮	46
甲基乙基酮	62
水	0

实施例 3

在测量对于不同被分析物蒸气的响应灵敏性的努力中，如实施例 1 制得的传感器薄膜使用单程直通型装置暴露在不同浓度范围的被分析物中。通过浴温来控制浓度（通过分压力来测定）。空气鼓泡通过纯液体被分析物。固体二氧化碳（干冰）和 3-庚酮或乙二醇的混合物分别得到了-38℃和-15℃的浴温。冰水浴用来得到 0℃的温度。使用 Handbook of Vapor Pressure (Yaws, C.L. Gulf Publishing:

Houston, 1994) 的数据计算各种被分析物在这些温度的蒸汽压。然后, 各种空气/蒸气流体流过不锈钢套管, 进入含所述多层薄膜的隔膜密封瓶。暴露时, 各个薄膜的颜色变化可用肉眼检测, 并且进行多次观察以保证平衡。表 3 描述了作为浓度函数的响应, 其中“绿”表示未暴露的薄膜颜色, “粉红色”表示响应了饱和蒸气, “黄色”表示中间响应。所述结果表示使用本发明的比色传感器薄膜来确定被分析物浓度以及所述蒸气的定性存在的能力。

表 3
作为溶剂蒸气浓度函数的薄膜颜色

被分析物	浓度 (torr)	薄膜颜色 (肉眼观察)
氯仿	5.1	绿色/黄色
	25	黄色/黄色—粉红色
	59	粉红色
	196	粉红色
丙酮	6.4	绿色
	30	绿色/黄色
	69	黄色/黄色—粉红色
	230	粉红色
二氯甲烷	15	绿色/黄色
	63	黄色—粉红色
	141	粉红色
	430	粉红色
甲苯	0.37	绿色
	2.4	黄色—粉红色
	6.7	粉红色
	28	粉红色
溴苯	0.028	绿色/绿色—黄色
	0.24	黄色—粉红色
	0.79	粉红色
	4.2	粉红色

实施例 4

使用传感器薄膜（由实施例 1 制得）检测水中的有机化合物。将薄膜浸没在四氢呋喃（THF）的水溶液（5 体积%）中，得到了颜色从绿色变成黄色的视觉变化。浸没在丙酮水溶液（25 体积%）中，产生了从绿色变成黄色—绿色的可视颜色变化。本实施例说明，本发明所述的多层比色传感器薄膜可检测水中有机化合物的存在。所述薄膜在普通水中曝光时没有观察到颜色变化。

实施例 5

通过旋涂检测层制得两个多层传感器薄膜。所述结构是相同的，不同的是所述聚合物检测层。为了制造各个传感器薄膜，通过间隙式系统真空涂覆机中的电子束蒸发（2.5 纳米/秒蒸发速率），将铝反射层（100 纳米）沉积到 50 微米聚酯基材层上。聚苯乙烯和聚（甲基丙烯酸甲酯）检测层各自通过旋涂沉积在涂有铝的基材中的一个上。所述聚合物可分别以浓度为 5%（w/w）和 9.4%（w/w）的甲苯溶液涂覆。所述旋涂在 3500rpm 条件下进行 25 秒。得到的聚合物厚度为 260 纳米（聚苯乙烯）和 500 纳米（聚甲基丙烯酸甲酯）。然后，通过与实施例 1 所述相同的溅射条件将铬层（5 纳米）沉积到各个聚合物表面上。所述传感器薄膜暴露在饱和氯仿蒸汽中时得到了可逆的从紫色到蓝色（聚苯乙烯）和粉红色到浅绿色（聚甲基丙烯酸甲酯）的颜色变化。所述薄膜暴露在甲苯蒸汽中时永久损失了干涉基色，即除去被分析物后所述薄膜不能恢复其原来的颜色。透射电子显微镜（TEM）研究证明，该不可逆变化是由于所述铝层从所述层叠物的剩余层上脱开引起的。本实施例证明了通过旋涂形成多层比色传感器的能力。也证明了本发明传感器外观的永久变化是可通过适当选择材料和制造所述传感器的方法来实现的。

实施例 6

两种不同的多层薄膜制造成具有与实施例 1 相同的一般结构和组成，不同的是用于样品 6A 的所述检测层厚度为 500 纳米，而用于样品 6B 的厚度为 650 纳米。如实施例 1 所述，包含检测层的薄膜都通过聚合丙烯酸月桂酯/IRR214/EB170 混合物制成。两种薄膜对于一系列蒸气的响应如表 4 所述。尽管没有单个传感器能鉴别

每一种被分析物（即 6A 不能区别甲苯和丙酮，而 6B 不能区别丙烯腈和丙酮），来自传感器的混合响应对于各种待测试物质来说是唯一的。本实施例证明了可使用包含多于一种的特定多层薄膜的传感器阵列来鉴别被分析物。

表 4
暴露在各种溶剂中时的颜色变化

溶剂	6A (500 纳米厚的检测层)		6B (650 纳米厚的检测层)	
	初始	暴露后	初始	暴露后
丙烯腈	绿色	黄色	红色	绿色
甲苯	绿色	红色/粉红色	红色	褐色/红色
丙酮	绿色	红色/粉红色	红色	绿色

对于本领域的普通技术人员来说，本发明的各种变化和改进是明显的，它们并没有离开本发明的范围和精神，可以理解，本发明并没有局限于上述示例性实施方式中。

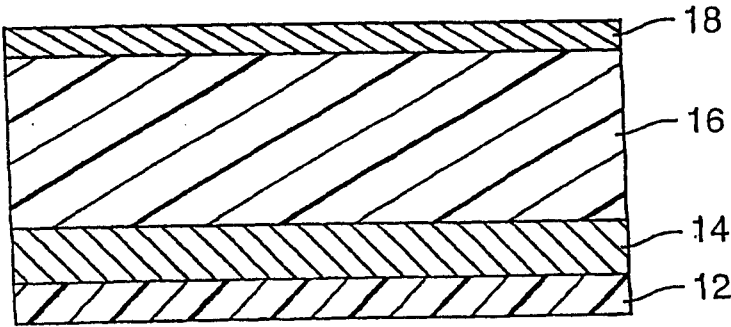


图 1