



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110520726 A

(43)申请公布日 2019.11.29

(21)申请号 201880021091.3

(22)申请日 2018.03.02

(30)优先权数据

1751751 2017.03.03 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/055233 2018.03.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/158458 FR 2018.09.07

(71)申请人 原子能和替代能源委员会

地址 法国巴黎

申请人 国家科学研究中心

格勒诺布尔大学 阿雅宝科技公司

艳霞·侯·布鲁汀

弗兰克斯·泽维尔·加拉特

蒂埃里·利瓦什

特里斯坦·鲁塞尔

(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

代理人 李雪 陈万青

(51)Int.Cl.

G01N 33/00(2006.01)

G01N 21/27(2006.01)

G01N 21/55(2014.01)

G01N 21/552(2014.01)

G01N 21/61(2006.01)

G01N 21/93(2006.01)

(72)发明人 西里尔·赫里埃

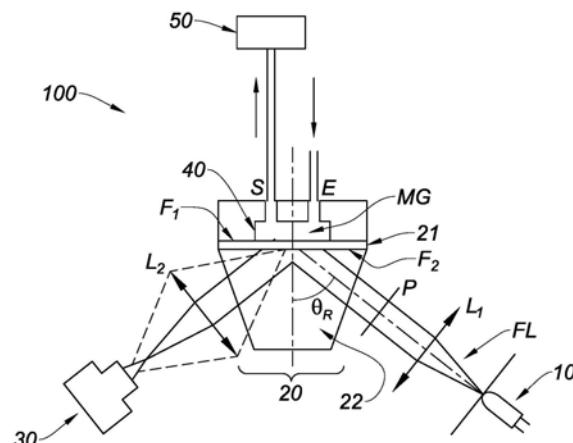
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

用于校准电子鼻的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于校准电子鼻的方法，所述电子鼻包括布置在表面上并且能够与感兴趣气态介质接触的多个光学传感器，所述光学传感器能够在它们被光子激发时传递代表感兴趣气态介质的局部光学指数的信号，该方法的特征在于，所述方法包括以下步骤：在将电子鼻放置在初始压力(P_0)和初始温度(T_0)的兴趣气态介质中之后，a)朝传感器的方向发射光子，以激发所述传感器；b)测量由每个所述传感器传递的信号，所述测量提供与传感器数量相同数量的响应；c)改变感兴趣气态介质的压力和/或温度；d)重复步骤b)；和e)对于每个传感器，确定校正因子，使得由所述校正因子校正的步骤d)和b)之间的信号变化等于或基本等于这些相同步骤之间的参比的信号变化，所述参比由参比传感器或参比传感器的组合提供。这种方法使得能够在不同的传感器之间进行物理校准，在本发明的情况下为相对校准。



1. 一种用于校准电子鼻的方法,所述电子鼻包括布置在表面上并且能够与感兴趣气态介质接触的多个光学传感器,所述光学传感器能够在它们被光子激发时传递代表所述感兴趣气态介质的局部光学指数的信号,所述方法的特征在于,所述方法包括以下步骤:在将所述电子鼻放置在初始压力 P_0 和初始温度 T_0 的兴趣气态介质中之后,

- a) 朝所述传感器的方向发射光子,以激发所述传感器;
- b) 测量由每个所述传感器传递的信号,该测量提供与传感器数量相同数量的响应;
- c) 改变感兴趣气态介质的压力和/或温度;
- d) 重复步骤b);和

e) 对于每个传感器,确定校正因子,使得由所述校正因子校正的步骤d) 和b) 之间的信号变化等于或基本等于这些相同步骤之间的参比的信号变化,所述参比由参比传感器或参比传感器的组合提供。

2. 根据权利要求1所述的用于校准电子鼻的方法,其中,在步骤a)之前,确定所述感兴趣气态介质的初始压力 P_0 和/或初始温度 T_0 。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的用于校准电子鼻的方法,其中,在步骤b) 或d) 中进行的测量,例如反射率或透射率的测量,在0.1秒至60分钟,优选在1秒至10分钟的时间段内进行,然后取平均值。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的用于校准电子鼻的方法,其中,在实施步骤e) 之前,重复步骤c) 和d) N次,其中,N是大于或等于1的自然数,使得所述感兴趣气态介质的压力和/或温度不同于所述感兴趣气态介质的已经测量过的压力和/或温度。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的用于校准电子鼻的方法,其中,在步骤c) 中,将所述感兴趣气态介质的压力和/或温度改变为另一已知值。

6. 根据前一权利要求所述的用于校准电子鼻的方法,其中,在步骤c) 中,以+10毫巴至+2巴,优选+50毫巴至+150毫巴的值,或者以-10毫巴至-900毫巴,优选-50毫巴至-150毫巴的值改变所述感兴趣气态介质的压力;和/或以+1°C至+100°C,优选+5°C至+15°C,或-1°C至-50°C,优选-5°C至-15°C的值改变所述感兴趣气态介质的温度。

7. 根据权利要求5或6所述的用于校准电子鼻的方法,其中,在即将进行步骤e) 之前,实施包括将所述感兴趣气态介质的压力和/或温度改变为所述初始压力 P_0 和/或初始温度 T_0 的附加步骤。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的用于校准电子鼻的方法,其中,所述光学传感器选自诸如在平坦表面上、光纤上或纳米腔上的等离子体效应传感器,或者能够通过折射法操作的传感器,诸如谐振器传感器。

9. 一种用于校准电子鼻的方法,所述电子鼻包括布置在表面上并且能够与感兴趣气态介质接触的多个光学传感器,所述光学传感器能够在被光子激发时传递代表所述感兴趣气态介质的局部光学指数的信号,所述方法的特征在于,所述方法包括以下步骤:在将所述电子鼻放置在初始压力 P_0 和初始温度 T_0 的兴趣气态介质中之后,

- A) 确定所述感兴趣气态介质的初始压力 P_0 和初始温度 T_0 ;
- B) 朝所述光学传感器的方向发射光子,以激发所述传感器;
- C) 测量由每个所述光学传感器传递的信号,该测量提供与光学传感器数量相同数量的响应;

- D) 将所述感兴趣气态介质的压力和/或温度改变为另一已知值或其他已知值；
- E) 重复步骤C)；和
- F) 对于每个传感器，使用在步骤C) 和E) 中进行的测量来计算所述感兴趣气态介质的光学指数的变化。

10. 根据前一权利要求所述的用于校准电子鼻的方法，其中，在步骤A)之前，将所述气态介质的压力和/或温度调节为预定值。

11. 根据权利要求9或10所述的用于校准电子鼻的方法，其中，在步骤C) 或E) 中进行的测量，例如反射率或透射率的测量，在0.1秒至60分钟，优选在1秒至10分钟的时间段内进行，然后取平均值。

12. 根据权利要求9至11中任一项所述的用于校准电子鼻的方法，其中，在实施步骤F)之前，重复步骤D) 和E) N次，其中，N是大于或等于1的自然数，使得感兴趣气态介质的压力或视情况而定的温度不同于感兴趣气态介质的已经测量过的压力或视情况而定的温度。

13. 根据权利要求9至12中任一项所述的用于校准电子鼻的方法，其中，在步骤D) 中，以+10毫巴至+2巴，优选+50毫巴至+150毫巴的值，或者以-10毫巴至-900毫巴，优选-50毫巴至-150毫巴的值改变所述感兴趣气态介质的压力；和/或以+1°C至+100°C，优选+5°C至+15°C，或-1°C至-50°C，优选-5°C至-15°C的值改变所述感兴趣气态介质的温度。

14. 根据权利要求9至13中任一项所述的用于校准电子鼻的方法，其中，在即将进行步骤F)之前，实施包括将所述感兴趣气态介质的压力和/或温度改变为初始压力P₀和/或初始温度T₀的附加步骤。

15. 根据权利要求9至14中任一项所述的用于校准电子鼻的方法，其中，所述光学传感器选自诸如在平坦表面上、光纤上或纳米腔上的等离子体效应传感器，或者能够通过折射法操作的传感器，诸如谐振器传感器。

用于校准电子鼻的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于校准电子鼻的方法。

背景技术

[0002] 电子鼻通常由用于识别气体样品中存在的目标化合物(例如化学或生物分析物)的几个传感器组成。

[0003] 传感器通常不特定于某一特定的目标化合物。此外,在给定的应用中,通常在由电子鼻的不同传感器提供的数据和参比数据之间进行比较,其中,电子鼻的不同传感器提供识别印记,参比数据例如由对所讨论的目标化合物的先前学习来产生。

[0004] 已知在使用中获得识别印记的一种技术是表面等离子体共振成像(对于“表面等离子体共振(Surface Plasmon Resonance)”,首字母缩略词SPR更为人所知)。该技术检测表征目标化合物与电子鼻的每个传感器相互作用的光学指数(光学指数=折射率)的局部变化。

[0005] 然而,由于每个电子鼻传感器与给定目标化合物的化学亲和力初看是未知的,并且在识别目标化合物时仅考虑了所有传感器的印记,因此每个传感器必须相对于彼此以及相对于不同的实验提供可再现的响应。类似地,不同的电子鼻,尤其是来自不同生产批次的电子鼻,必须能够给出可再现的答案。

[0006] 设计用于特定目标化合物的传感器遇到这些相同的再现性困难。

[0007] 否则,不可能获得可靠的可与参比数据相比较的识别印记。

[0008] 事实上,尽管电子鼻的制造非常精心,但传感器与其理想的设计略有不同。

[0009] 已经有几种可以用来校准电子鼻的技术。

[0010] 2016年6月14日的博纯(Permapure)文档中提出了第一种技术,其标题为“气体传感器校准(Gas Sensor Calibration)”,可在网站<http://www.permapure.com/wp-content/uploads/2013/01/calibration.pdf>上获取,选自图书“Air Monitoring for Toxic exposure”,Henry J.McDermott,2004年第2版,John Wiley&Sons Inc.,第161-173页(D1)。

[0011] 在该技术中,通过注入含有机参比化合物的气体来进行校准。

[0012] 第二种技术在于注入不同浓度的有机参比化合物后使用预测模型。这就是由Tian等人提出的“On-line calibration of semiconductor gas sensors based on, prediction model”,J.of computers,第8卷,第2204页,2013年9月(D2)。

[0013] 因此,对于这两种技术,所有传感器共有的刺激是基于参比有机化合物。正在讨论的是化学校准。

[0014] 此外,在实际运用中,如果希望获得一个通用的电子鼻,则需要几种有机参比化合物。

[0015] 然而,利用这些技术,取决于参比有机化合物的浓度,或通过从一种参比有机化合物切换到另一种参比有机化合物,电子鼻的不同传感器之间可能存在不同的亲和力。

[0016] 然而,这不利于校准质量。

[0017] 此外,这种类型的校准不太实用,因为有时需要随身携带各种有机参比化合物。

发明内容

[0018] 因此,本发明的目的之一是提出一种不具有至少一个上述缺点的用于校准电子鼻的方法。

[0019] 为了实现这个目的,本发明提出了一种用于校准电子鼻的方法,所述电子鼻包括布置在表面上并且能够与感兴趣气态介质接触的多个光学传感器,所述光学传感器能够在它们被光子激发时传递代表感兴趣气态介质的局部光学指数的信号,该方法的特征在于,所述方法包括以下步骤:在将电子鼻放置在初始压力 P_0 和初始温度 T_0 的兴趣气态介质中之后,

[0020] a)朝传感器的方向发射光子,以激发所述传感器;

[0021] b)测量由每个传感器传递的信号,所述测量提供与传感器数量相同数量的响应;

[0022] c)改变感兴趣气态介质的压力和/或温度;

[0023] d)重复步骤b);和

[0024] e)对于每个传感器,确定校正因子,使得由校正因子校正的步骤d)和b)之间的信号变化等于或基本上等于这些相同步骤之间的参比的信号变化,所述参比由参比传感器或参比传感器的组合提供。

[0025] 应当记得,传感器由于使用的读取方法而对局部光学指数的变化敏感,因此本质上对温度和/或压力是敏感的。这被本领域技术人员认为是一个缺点。

[0026] 因此可以理解,在本发明的上下文中,提出使用这种敏感性来进行物理校准。

[0027] 根据本发明的方法可以单独或以组合的方式包括以下特征中的至少一个:

[0028] -在步骤a)之前,确定感兴趣气态介质的压力 P_0 和/或温度 T_0 ;

[0029] -在步骤b)或d)中进行的测量,例如反射率或透射率的测量,在0.1秒至60分钟,优选在1秒至10分钟的时间段内进行,然后取平均值;

[0030] -在实施步骤e)之前,重复步骤c)和d)N次,其中,N是大于或等于1的自然数,使得感兴趣气态介质的压力和/或温度不同于感兴趣气态介质的已经测量过的压力和/或温度;

[0031] -在步骤c)中,感兴趣气态介质的压力和/或温度被改变为另一已知值;

[0032] -在步骤c)中,以+10毫巴至+2巴,优选+50毫巴至+150毫巴的值,或者以-10毫巴至-900毫巴,优选-50毫巴至-150毫巴的值改变所述感兴趣气态介质的压力;和/或以+1°C至+100°C,优选+5°C至+15°C,或-1°C至-50°C,优选-5°C至-15°C的值改变所述感兴趣气态介质的温度;

[0033] -在即将进行步骤e)之前,实施包括将感兴趣气态介质的压力和/或温度改变为初始压力(P_0)和/或初始温度(T_0)的附加步骤;

[0034] 光学传感器选自诸如在平坦表面上、光纤上或纳米腔上的等离子体效应传感器,或者能够通过折射法操作的传感器,诸如谐振器传感器。

[0035] 为了实现该相同目的,本发明还提出了一种用于校准电子鼻的方法,所述电子鼻包括布置在表面上并且能够与感兴趣气态介质接触的多个光学传感器,所述光学传感器能够在被光子激发时传递代表感兴趣气态介质的局部光学指数的信号,该方法的特征在于,

所述方法包括以下步骤：在将电子鼻放置在初始压力 P_0 和初始温度 T_0 的兴趣气态介质中之后，

- [0036] A) 确定兴趣气态介质的初始压力 P_0 和初始温度 T_0 ；
- [0037] B) 朝光学传感器的方向发射光子，以激发所述传感器；
- [0038] C) 测量由每个光学传感器传递的信号，所述测量提供与光学传感器数量相同数量的响应；
- [0039] D) 将兴趣气态介质的压力和/或温度改变为另一个或其他已知值；
- [0040] E) 重复步骤C)；和
- [0041] F) 对于每个传感器，使用在步骤C) 和E) 中进行的测量来计算兴趣气态介质的光学指数的变化。
- [0042] 根据本发明的该方法可以单独或以组合的方式包括以下特征中的至少一个：
- [0043] -在步骤A)之前，将兴趣气态介质的压力和/或温度调节到预定值；
- [0044] -在步骤C) 或E) 中进行的测量，例如反射率或透射率的测量，在0.1秒至60分钟，优选在1秒至10分钟的时间段内进行，然后取平均值；
- [0045] -在实施步骤F)之前，重复步骤D) 和E) N次，其中，N是大于或等于1的自然数，使得兴趣气态介质的压力或视情况而定的温度不同于已经测量过的兴趣气态介质的压力或视情况而定的温度；
- [0046] -在步骤D) 中，以+10毫巴至+2巴，优选+50毫巴至+150毫巴的值，或者以-10毫巴至-900毫巴，优选-50毫巴至-150毫巴的值改变所述气态介质的压力；和/或以+1°C至+100°C，优选+5°C至+15°C，或-1°C至-50°C，优选-5°C至-15°C的值改变所述气态介质的温度；
- [0047] -在即将进行步骤F)之前，实施包括将兴趣气态介质的压力和/或温度改变为初始压力(P_0) 和/或初始温度(T_0)的附加步骤；
- [0048] 光学传感器选自诸如在平坦表面上、光纤上或纳米腔上的等离子体效应传感器，或者能够通过折射法操作的传感器，诸如谐振器传感器。

附图说明

[0049] 通过参考作为示例给出的附图进行的描述，本发明的其他特征、目的和优点将显现出来，并且其中：

- [0050] 图1表示用于实施根据本发明的方法的可能的装置，该装置基于与电子鼻相关的反射率测量以及气态介质的压力变化；
- [0051] 图2是由上述装置生成的一种典型图像，在该图像上可以看到电子鼻的传感器；
- [0052] 图3示出了利用图1和图2的装置以干空气作为气态介质进行反射率测量的结果；
- [0053] 图4包括图4(a) 至图4(c)，表示可以通过图1和图2的装置以包含空气(干空气)和作为分析物的乙醇的气态介质进行的应用情况；
- [0054] 图5表示用于实施根据本发明的方法的装置的变型，该变型基于与电子鼻相关的反射率测量以及气态介质的温度变化；
- [0055] 图6表示用于实施根据本发明的方法的图1和图2中的装置的另一种变型，该变型基于与电子鼻相关的透射率测量以及气态介质的压力和温度的变化。

具体实施方式

[0056] 图1示出了用于实施根据本发明的用于校准电子鼻的方法的实验装置100的示例。[0057] 该实验装置100包括能够发射给定波长的光源10(例如LED)、电子鼻20和光学探头30(例如CCD相机)。透镜L1和偏振片P可以设置在光源10和电子鼻20之间。透镜L2也可以设置在电子鼻20和光学探头30之间。

[0058] 应当注意,光学探针30布置在金属层21的与光源20相同的一侧。因此,该实验装置100使得能够进行反射测量。

[0059] 电子鼻20包括金属层21,在这种情况下为平坦的金(Au)。

[0060] 电子鼻20还包括布置在所述金属层21的第一面F1上的多个传感器C₁,……,C_N,使得金属层21的所述第一面F1和所述传感器与气态介质(其本质上是电介质)接触。如同任何电子鼻一样,电子鼻的许多光学传感器中具有至少两个化学灵敏度不同的光学传感器。

[0061] 电子鼻20还包括用于所述金属层21的支撑件22。支撑件22抵靠金属层21的第二面F2布置,所述第二面F2与所述第一面F1相反。通常,支撑件22选自电介质材料,其在光源10发射的波长下是透明的,并且具有比气态介质的光学指数(光学指数=折射率)n_G更高的光学指数n_S。在这种情况下,它是一个由玻璃制成的棱镜。例如由铬(Cr)制成的另一薄金属层(未示出)设置在金属层21的第二面F2和支撑件22之间,以确保金属层21粘附在支撑件22上。

[0062] 这种装置100使得在与气态介质接触的金属层21的第一面上能够产生等离子体共振。更准确地说,如果定义光束FL的传播方向和金属层21的法线之间的入射角,则可以定义以下关系式:

$$[0063] n_S \sin(\theta_R) = \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_g}{\epsilon_m + \epsilon_g}} \quad (R1)$$

[0064] 其中,

[0065] n_S是支撑件22的折射率,

[0066] ε_m是形成金属层21的金属的介电常数,

[0067] ε_g是气态介质MG的介电常数,并且

[0068] θ_R是等离子体共振的入射角。

[0069] 关系式(R1)隐含地涉及由光源10发射的光束FL的波长。事实上,例如,气态介质MG的光学指数n_G及其介电常数ε_g取决于波长。

[0070] 因此,对于给定波长的光束FL,对于给定金属层21(金属材料的性质)以及对于给定气态介质MG,存在如上定义的入射角θ_R,这使得能够获得等离子体共振。

[0071] 因此,该实验装置100具有克里施曼(Kretschmann)结构的特征。

[0072] 这种克里施曼结构的制造是本领域技术人员已知的,因此没有具体说明。然而,可以参考Guedon等人的标题为“Characterization and Optimization of a Real-Time, Parallel, Label-Free, Polypyrrole based DNA Sensor by Surface Plasmon Imaging”,Anal.Chem.,2000年,第72卷,第6003-6009页的文章,以了解更多信息。

[0073] 在这种情况下,等离子体共振使得能够在金属层和气态介质之间的界面处诱导等

离子体波,等离子体波的振幅使得能够以良好的灵敏度观察光学特性的局部变化,例如光学指数的变化或反射率的变化。同样,在等离子体共振的情况下,由传感器C₁,……,C_N传递的信号尤其可以表示反射率的变化。

[0074] 本申请人已经察觉到,通过改变气态介质MG的压力和/或温度,实验装置100可以进行传感器的校准,在这种情况下是相对校准。

[0075] 相对校准是指传感器相对于彼此的校准,更准确地说,是通过选择一个传感器作为参比或传感器的组合作为参比,然后相对于该参比传感器或传感器的组合作为参比对其他传感器进行校准。因此,应当理解,参比传感器是在电子鼻的不同光学传感器中选择的一个传感器,或者类似地,参比传感器的组合是在电子鼻的不同光学传感器中选择的一组传感器。在这种相对校准中,始终存在共同的刺激(common stimulus),因为这对于确保所有传感器的相同响应是必要的。该共同的刺激是气态介质MG的压力和/或温度。然而,对该共同刺激的确切认识(值)对于进行相对校准并不是必要的。

[0076] 另一方面,这种相对校准并不校准电子鼻以确保当使用时(即,在校准之后并检测例如特定目标化合物的存在时),使用克里施曼结构类型的装置将提供能够表征该特定目标化合物的局部光学指数变化的绝对值。

[0077] 然而,可以例如在工厂预先进行化学校准。这种化学校准可以使用已知的技术来进行,例如文献D1或D2中描述的技术。

[0078] 在这种情况下,作为本发明的一部分进行的相对校准将肯定使得电子鼻能够被校准以便可以使用该电子鼻。

[0079] 实验装置100被更精确地设计成确保共同的压力刺激。为此目的,金属层21及其传感器容纳在具有入口E和出口S的腔室40中。出口S连接到泵50,以向腔室提供完全受控的气流。这意味着控制(即已知)气体流速以在腔室内获得层流气流。事实上,气流的压力和速度之间具有联系。通常,在牛顿流体的情况下,可以依赖于伯努利关系。

[0080] 根据本发明的第一方法是一种用于校准电子鼻的方法,所述电子鼻20具有布置在表面上并且能够与感兴趣气态介质接触的多个光学传感器,所述光学传感器能够在它们被光子激发时传递代表感兴趣气态介质的局部光学指数的信号,该方法的特征在于,它包括以下步骤:在将电子鼻放置在初始压力P₀和初始温度T₀的兴趣气态介质中之后,

[0081] (a)朝光学传感器的方向发射光子,以激发所述传感器;

[0082] (b)测量由每个光学传感器传递的信号,所述测量提供与光学传感器数量相同数量的响应;

[0083] (c)改变感兴趣气态介质的压力和/或温度;

[0084] (d)重复步骤(b);和

[0085] (e)对于每个传感器,确定校正因子,使得由校正因子校正的步骤d)和b)之间的信号变化等于或基本等于这些相同步骤之间的参比的信号变化,所述参比由参比光学传感器或参比光学传感器的组合提供。

[0086] 该第一校准方法使得能够进行相对校准。

[0087] 事实上,一旦确定了各传感器的校正因子,电子鼻的校准即为完成。剩下的就是在用这种电子鼻开始有效测量之前把它考虑进去。以下给出了一个示例,在该示例中第一方法用实验装置100实现。

[0088] 图2是金属层21及其传感器C₁,……,C_N的视图。

[0089] 由金制成的金属层21在632nm的波长下具有复介电常数 ϵ_m ,其表示为 $\epsilon_m = \epsilon_r + i * \epsilon_i = -11.6 + i * 1.5$ (其中*i*²=-1)。

[0090] 此外,所有光学传感器都是通过Hou等人“Continuous evolution profiles for electronic-tongue-based analysis”,Angewandte Chem. Int.Ed. 2012,第51卷,第10394-10398页中提出的技术进行训练的;例如,对于癸硫醇,表面功能化后获得的光学传感器的形状都是圆形的。

[0091] 可对所有传感器进行测量。然而,仅出于示例的目的,这里只选择了其中的四个。这可以通过提供掩盖物来覆盖校准期间不需要响应的传感器来容易地实现。

[0092] 气态介质MG是干空气。

[0093] 进行实验的腔室内的干燥空气的压力和温度为初始压力P₀=1.063巴,并且温度T₀=25°C。

[0094] 作为提示,为了获得相对校准,不必知道这些T₀、P₀数据。然而,这对于进行化学校准很重要。

[0095] 此外,通过关系式R1,这些值使得能够计算允许获得等离子体共振的理论入射角。

[0096] 光束FL的波长λ为λ=632nm。

[0097] 在这些条件(T₀、P₀和λ)下,气态介质的相对静态介电常数 $\epsilon_g/\epsilon_0 = 1.00058986$,其中, ϵ_0 为真空介电常数。

[0098] 此外,如已经指出的,支撑件22是由玻璃制成的正确定向的棱镜。其光学指数为n_s=1.51。

[0099] 根据这些不同的值,根据关系式(R1)可以推导出如前所述的能够获得等离子体共振的入射角θ_R为θ_R=43°。

[0100] 应该注意,作为一种选择,可以通过实验来寻求该角度。

[0101] 然后,可以在压力P₀下获得四个所选传感器中每一个的反射率响应。在这种情况下,对这些传感器中的每一个的反射率变化的获取是在几分钟内进行的,以便为每个传感器获得一定数量的值,然后有利地对这些值进行平均以提高测量的精度。

[0102] 为了进行以下步骤,进行压力跃变(在这种情况下,进行100毫巴的正压跃变)以将压力设置为值P₁=1,163毫巴。同时,室温没有改变。

[0103] 在该示例中,选择重复步骤b)和c)七次,以定义八个压力水平。

[0104] 反射率测量结果(来自光学传感器C₁,……,C_N的信号)如图3所示。该图3示出了反射率变化(%)随时间的变化以及四个所选传感器中的每一个的反射率变化。反射率(%)由光学探头接收的光束强度与光源发送的光束强度之比来定义。

[0105] 随着时间推移实施了气态介质的几个压力水平,可以观察到所测量的反射率也呈水平的形式。

[0106] 这些结果表明,以气态介质的压力作为共同刺激,用等离子体共振装置很有可能测量气态介质压力的影响。

[0107] 这些结果还表明需要校准各传感器,因为当压力不再是实验装置最初所处的参比压力P₀时,每个传感器的反射率响应存在差异。事实上,如果传感器在相同的条件下(气态介质的温度和压力、波长,尤其是限定气态介质的介电常数)提供不同的反射率,则意味着

每个传感器检测不到相同的等离子体共振角(参见关系式R1),或者它们具有与例如形成传感器的化合物的性质相关的可变灵敏度,换句话说,它们相对于等离子体共振峰值彼此偏移。

[0108] 因此,一旦获得图3中的结果,就实施了步骤e)。

[0109] 为此目的,在这种情况下,选择一个传感器作为参比,对于所有压力水平,该参比传感器的反射率变化被认为是准确的。

[0110] 对于每个其他传感器,并且在每个压力水平下,因此已经确定了校正因子,使得步骤d) 和b) 之间的信号差(这里是指反射率变化差) 等于或基本等于参比传感器的反射率变化。

[0111] 例如,在图3中,在1.463巴的压力下,参比传感器C1表明测量的反射率变化为0.54%,这被认为是正确的,传感器C4表明测量的反射率变化为0.42%。对于传感器C4,校正因子为54/42以获得传感器C4的校正的反射率变化等于参比传感器的反射率变化,即0.54%。

[0112] 如果事先已经进行了化学校准(例如,通过已知的方法,特别是在工厂中),那么可以确保按照前文提出的相对校准能够正确校准电子鼻,因为在这种情况下,可以确定参比传感器提供了正确的值。

[0113] 在提供的并得到图3的示例中,压力跃变被精确地确定,这使得在实施步骤d) 之后能够知道改变的压力。

[0114] 然而,应该注意,在这种相对校准方法中,知道在步骤c) 中进行的准确压力跃变并不重要,因为校正并非基于该压力跃变的知识。重要的是压力范围与电子鼻的工作范围一致。

[0115] 作为本发明的一部分,可以考虑实施电子鼻的第二校准方法,这也使得能够进行相对校准。

[0116] 更确切地说,它是一种用于校准电子鼻的方法,所述电子鼻具有布置在表面上并且能够与感兴趣气态介质接触的多个光学传感器,所述光学传感器能够在它们被光子激发时传递代表感兴趣气态介质的局部光学指数的信号,该方法的特征在于,它包括以下步骤:在将电子鼻放置在初始压力 P_0 和初始温度 T_0 的兴趣气态介质中之后,

[0117] A) 确定感兴趣气态介质的初始压力 P_0 和初始温度 T_0 ;

[0118] B) 朝光学传感器的方向发射光子,以激发所述传感器;

[0119] C) 测量由每个光学传感器传递的信号,所述测量提供与光学传感器数量相同数量的响应;

[0120] D) 将感兴趣气态介质的压力和/或温度改变为另一个或其他已知值;

[0121] E) 重复步骤C);和

[0122] F) 对于每个传感器,使用在步骤C) 和E) 中进行的测量来计算感兴趣气态介质的光学指数的变化。

[0123] 第二方法的步骤B)、C)、D) 和E) 分别与第一方法的步骤a)、b)、c) 和d) 相对应。

[0124] 然而,在第二方法中,需要知道压力 P_0 和温度 T_0 。这是步骤A) 的目的,它在根据本发明的第一方法中是不必要的。

[0125] 因此,第二种方法的步骤D) 不同于第一种方法的步骤c),因为必须知道压力或温

度的值,或者压力和温度两者的值。

[0126] 例如,如果决定仅改变压力,如上述实验装置100可能的那样,温度可以保持恒定(T_0 =腔室的温度)。实际上,对于第二方法来说,重要的是确定压力变化值(在本示例中)以便能够实施步骤F)。

[0127] 回到上面描述的具体示例,在重复步骤C) 和D) 七次之后,获得了图3中包括八个压力水平的曲线。

[0128] 步骤F) 可以如下进行。

[0129] 众所周知,气态介质MG的光学指数 n_G 取决于温度T(单位为°C)、压力P(单位为托)和波长 λ (单位为 μm),其关系式如下:

[0130]

$$(n_G - 1)_{TP} = (n_G - 1)_\lambda * \frac{P}{720,775} * \left[\frac{1 + P * (0,817 - 0,0133 * T) * 10^{-6}}{1 + 0,003661 * T} \right] \quad (\text{R2})$$

[0131] 其中,

[0132] $(n_G - 1)_\lambda$ 是代表气态介质MG在15°C的温度和1.013巴(标准条件)下的光学指数 n_G 的量,表示为:

[0133]

$$(n_G - 1)_\lambda * 10^{-8} = 8342,54 + \frac{2\,406\,147}{130 - \lambda^2} + \frac{15\,998}{38,9 - \lambda^2} \quad (\text{R3})$$

[0134] 对于小的压力变化,即介于1巴至几十巴之间,例如50巴的压力变化,关系式R2的二次压力项对量 $\left(\frac{\partial(n_G-1)_{TP}}{\partial P}\right)_{C_i}$ 变化的贡献很小。例如,对于温度约为25°C且压力变化为2巴的干空气,该二次项的贡献不超过0.1%。对于温度约为25°C和压力变化为50巴的干空气,该二次项的变化不超过几个百分点。

[0135] 因此,根据图3中对应于总压力变化不超过1巴的数据,可以认为该量 $\left(\frac{\partial(n_G-1)_{TP}}{\partial P}\right)_{C_i}$ 不取决于压力。换句话说,可以认为该量 $(n_G-1)_{TP}$ 随压力线性变化。

[0136] 此外,从图3中还可以注意到,测量的反射率变化R随压力线性变化,因为对于每个传感器和每个压力水平,获得了该测量的反射率变化的恒定值。

[0137] 因此,对于每个传感器,该量 $(n_G-1)_{TP}$ 根据反射率变化线性变化。换句话说,对于每个传感器 C_i (其中*i*表示 $1 \leq i \leq N$ (N为自然数)的传感器的编号),可以构造以下类型的关系式:

[0138]

$$(n_G - 1)_{T_0 P, C_i} = \left(\frac{\partial(n_G - 1)_{T_0 P}}{\partial P} \right)_{C_i} * \left(\frac{\partial R}{\partial P} \right)_{C_i} * R_{C_i} + (n_G - 1)_{T_0 P_0, C_i} \quad (\text{R4})$$

[0139] 其中,

[0140] 对传感器 C_i ,该量 $\left(\frac{\partial R}{\partial P}\right)_{C_i}$ 来自根据反射率测量值R作为压力P的函数(在所提供的

示例中,来自图3中的数据)进行的线性回归,

[0141] 对于传感器 C_i 来说,该量 $\left(\frac{\partial(n_G-1)_{T_0P}}{\partial P}\right)_{Ci}$ 干预以归一化测量的反射率变化,

[0142] 对于传感器 C_i 来说, R_{Ci} 是测量的反射率变化(见图3)。

[0143] 在所提供的示例中,气态介质是 $T=T_0=25^\circ\text{C}$ 的干空气,光束F1的波长 λ 为 $\lambda=632\text{nm}$ 。

[0144] 由于关系式R2和R3,并考虑到在所考虑的压力范围内的线性近似,由此可以推导,

量 $\left(\frac{\partial(n_G-1)_{T_0P}}{\partial P}\right)_{Ci}=2,64 \cdot 10^{-4}$ (已考虑单位)。

[0145] 类似地,通过该关系式还可以推导出,该量 $(n_G - 1)_{T_0P_0,Ci} = 0.000275545$
($T_0=25^\circ\text{C}$,且 $P_0=1.063\text{巴}$)。

[0146] 因此,得到了关系式R4,对于每个传感器 C_i ,给出了作为图3数据的函数的局部光学指数的变化,即 $\left(\frac{\partial R}{\partial P}\right)_{Ci}$ 和 R_{Ci} 。

[0147] 由于这是一种校准,因此每个传感器根据关系式R4提供该局部光学指数的相同变化作为气态介质的压力的函数。

[0148] 应当理解,除了相对校准之外,该第二方法还可以获得各传感器的绝对校准,只要其能够根据关系式R4获得光学指数的变化。事实上,一旦确定了不同传感器的不同光学指数变化,电子鼻的校准即为完成。剩下的就是在用该电子鼻开始有效的测量之前把它考虑进去。

[0149] 换句话说,通过使用该第二校准方法来进行相对校准,还获得了绝对校准。

[0150] 如果存在与测量不确定性相关的细微差异,则可以选择这些传感器中的一个传感器作为参比,并可以将该传感器获得的关系式R4应用于所有其他传感器。

[0151] 对于该第二方法,并且与第一方法不同的是,需要精确地知道压力跃变(步骤D),以便正确地确定每个传感器的局部光学指数的变化(步骤F)。

[0152] 图4示出了在与上述相同的条件下利用图1中的实验装置100进行的测试,不同之处在于所选的用于分析的传感器数量($N=14$ 个传感器)和气态介质MG的性质。事实上,这里的气态介质是含有200ppm的乙醇的干空气。乙醇充当分析物。

[0153] 该测试的目的是示出一个特定的应用实例,其中乙醇作为分析物。

[0154] 图4包括图4(a)至4(c)。

[0155] 图4(a)以直方图的形式示出了测量的反射率变化(原始数据—与图3中的数据进行比较)。

[0156] 然后可以推导出校正因子,例如基于作为参比的 C_1 传感器。

[0157] 图4(b)示出了每个传感器的校正系数。因此,在这个阶段,知道用于校准的校正因子。

[0158] 最后,图4(c)示出了每个传感器校正的反射率变化。因此,该图4(c)对应于由图4(b)校正的图4(a)。因此,在这一阶段,准备好开始有效的测量。

[0159] 有利地并考虑到实验装置100的灵敏度,在每次压力跃变时可以以+10毫巴至+2巴,优选+50毫巴至+150毫巴或-10毫巴至-900毫巴,优选-50毫巴至-150毫巴的值改变气态介质的压力。

[0160] 此外,为了进行精确的测量,有利的是在0.1秒至60分钟,优选1秒至10分钟的时间段内进行反射率的测量(第一方法的步骤b)或d),或者第二方法的步骤C)或E)),然后取平均值。测量的持续时间取决于所需的精度,也取决于取样装置的特性。

[0161] 如在所提供的示例中所实现的,在实施步骤e)之前,步骤c)和d)有利地重复N次,或者视情况而定,在实施步骤F)之前,步骤D)和E)重复N次,其中N是大于或等于1的自然数。

[0162] 因此,在每次重复时,气态介质的压力不同于已经进行测量的压力(或视情况,温度或者压力和温度两者)。这允许进行两次以上的测量,从而提高测量质量。

[0163] 在任何情况下,有利的是,在反射率测量结束时并在进行步骤e)之前或视情况在步骤F)之前,将压力改变回初始值 P_0 (或将温度T改变回值 T_0 或温度和压力两者),以便消除测量期间测量信号的任何漂移。这是在这里提供的示例中实现的,其中最后一次测量是在压力 $P_0=1.063$ 巴下完成的(见图3)。

[0164] 应当注意,上述两种方法可以在不同的实施方式中实施。

[0165] 特别地并如将理解的,通过将压力 P_0 保持在该气态介质的压力的恒定值,或者还通过改变气态介质的压力,来进行基于气态介质MG的温度T变化的反射率测量(反射率变化)。

[0166] 这示出在图5中。

[0167] 与图1相比,注意到实验装置100'包括温度控制装置50',以便能够改变温度。实际上,该装置可以采用由输电干线提供的电线的形式,以产生与温度控制回路相关的焦耳效应加热系统。

[0168] 为了建立思路,应该注意气态介质MG的10°C的温度变化基本上对应于100毫巴的压力变化所获得的效果。为此目的,可以依赖于关系式R1。因此,对于每次测量,温度变化通常可以预测为+1°C至+100°C,优选为+5°C至+15°C或-1°C至-50°C,优选为-5°C至-15°C。

[0169] 当然,当希望改变温度和压力两者时,上述控制装置可以由温度和压力控制装置代替,该装置例如是上述装置的组合,其一方面改变温度,另一方面改变压力。

[0170] 此外,无论是基于气态介质的压力变化(在恒定温度下)(图1),还是基于气态介质的温度变化(在恒定压力下或非恒定压力下)(图5),都可以用透射率测量代替反射率测量来实施根据本发明的方法。

[0171] 因此图6示出了一个实验装置100'',其能够实施气态介质的压力和/或温度变化,并进行透射率测量。然而,为了方便起见,在图6中未示出泵50和/或视情况而定的温度控制装置50',其目的仅仅是示出如何进行测量。

[0172] 更一般地,根据本发明的方法可以利用不同于分别在图1、图5和图6中示出的装置100、100'、100''的装置来实现。

[0173] 事实上,对于上述所有装置,表面等离子体共振(SPR)用于平坦表面(金属层21放置在平坦支撑件22在这种情况下为棱镜)上)的情况。

[0174] 然而,本领域技术人员知道能够基于等离子体共振进行测量的许多其他装置。

[0175] 以下,以非穷尽的方式提到了一些能够使用的可能的技术。

[0176] 根据本发明的方法,无论是反射还是透射,可以使用光纤上的表面等离子体共振来实施。这种技术例如由Burgmeier等人提出,“Plasmonic nanoshelled functionalized etch fiber Bragg gratings for highly sensitive refractive index measurements”,Optics Letters,第40卷(4),第546-549页(2015)。该文献中提出的装置用于液体介质,但是也可以同样容易地用于气态介质,因此用于电子鼻。

[0177] 根据本发明的方法,无论是反射还是透射,可以使用球上的表面等离子体共振来实施。例如,在反射用途的情况下,Frederix等人,“Biosensing based on light absorption on nanoscaled gold and silver nanoparticles”,Anal.Chem.,2003年,第75卷,第6894-6900页提出了这种技术。所考虑的电介质更多的是液体,但是可以用于气态介质,因此也可以用于电子鼻。

[0178] 根据本发明的方法也可以使用基于纳米腔的等离子体共振来实施。例如,Zhao Hua-Jin的文章“High sensitivity refractive index gas sensing enhanced by surface plasmon resonance with nano-cavity antenna array”,2012年,中国物理学会和英国物理学会出版社,《中国物理B》(Chinese Physical Society and IOP Publishing Ltd,Chinese Physics B),第21卷(8),明确指出这种纳米腔对局部光学折射率的变化敏感。因此,这可以用于进行校准,例如电子鼻的校准。

[0179] 此外,等离子体共振的使用不是实施本发明的唯一可能的技术。

[0180] 因此,可以考虑基于折射法的测量技术来测量光学指数的变化。为此目的,可以使用“光学谐振器”类型的光学传感器。在这种情况下,谐振器实现等离子体效应传感器的金属层的功能。

[0181] 可以参考Luchansky等人的文章“High-Q optical sensors for chemical and biological analysis”,Analytical chemistry,2011,第84(2)卷,第793-821页。

[0182] 还可以参考Kim等人的文章,“Integrated photonic glucose biosensor using a vertically coupled microring resonator in polymers”,Optics Communications,2008,第281(18)卷,第4644-4647页,其中使用这一特性来测量液体介质中的光学指数。

[0183] 也可以参考Passaro等人的“Ammonia Optical Sensing by Microring Resonators”,Sensors 2007,第7卷,第2741-2749页,其中测量由气态氨产生的光学指数的局部变化。特别要注意的是,第7744页的图表显示测量是通过改变光学指数来进行的。因此,在这方面,它可能对压力或温度变化敏感。

[0184] 在上面提供的示例中,用于进行校准的感兴趣气态介质是干空气。本发明不限于干空气。特别地,用于校准的感兴趣气态介质可以是但不限于环境空气、载气,即可载有待测量的气体(例如挥发性有机化合物(VOC))的气体。

[0185] 此外,在实践中,校正因子可以在电子鼻的制造过程中获得,但是也可以由用户在其感兴趣测量相同的环境中获得,或者例如在维护过程中获得。

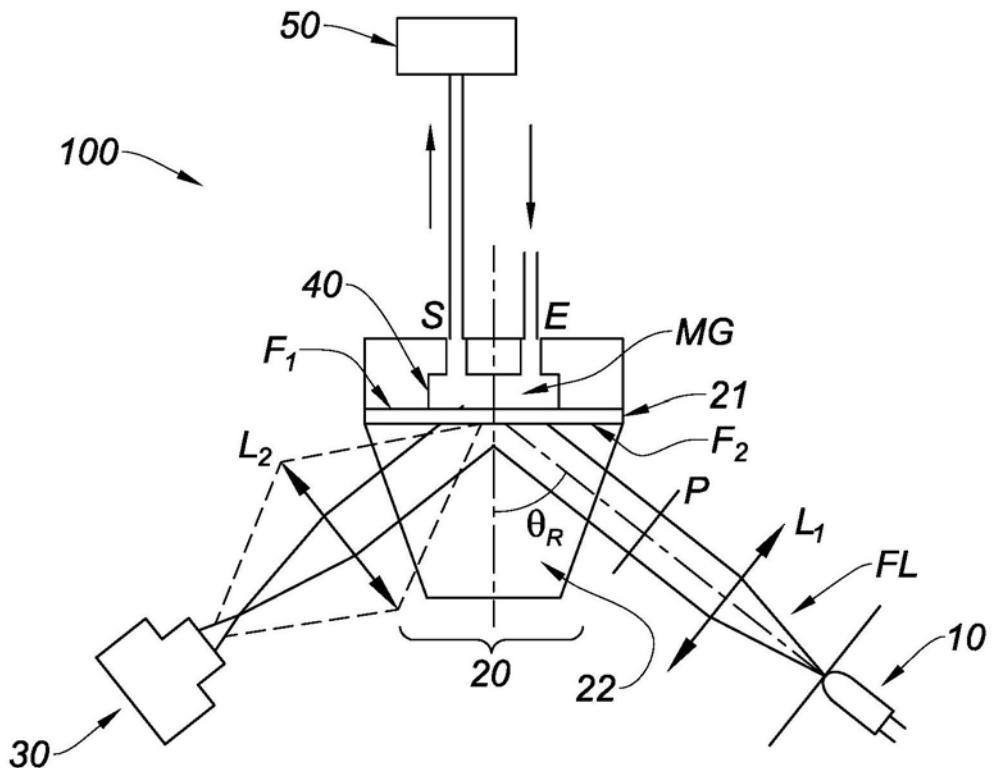


图1

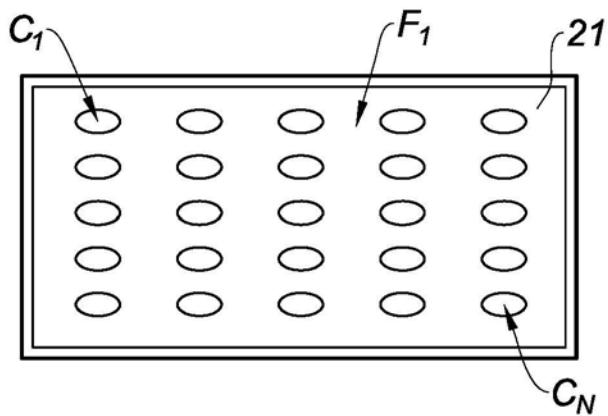


图2

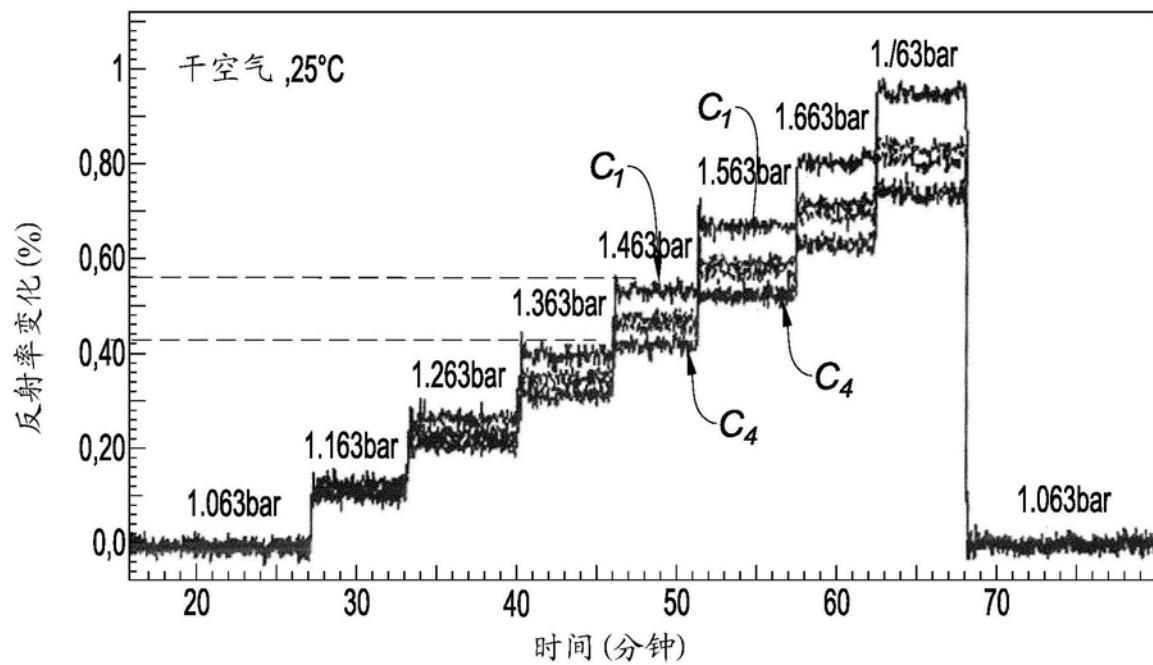


图3

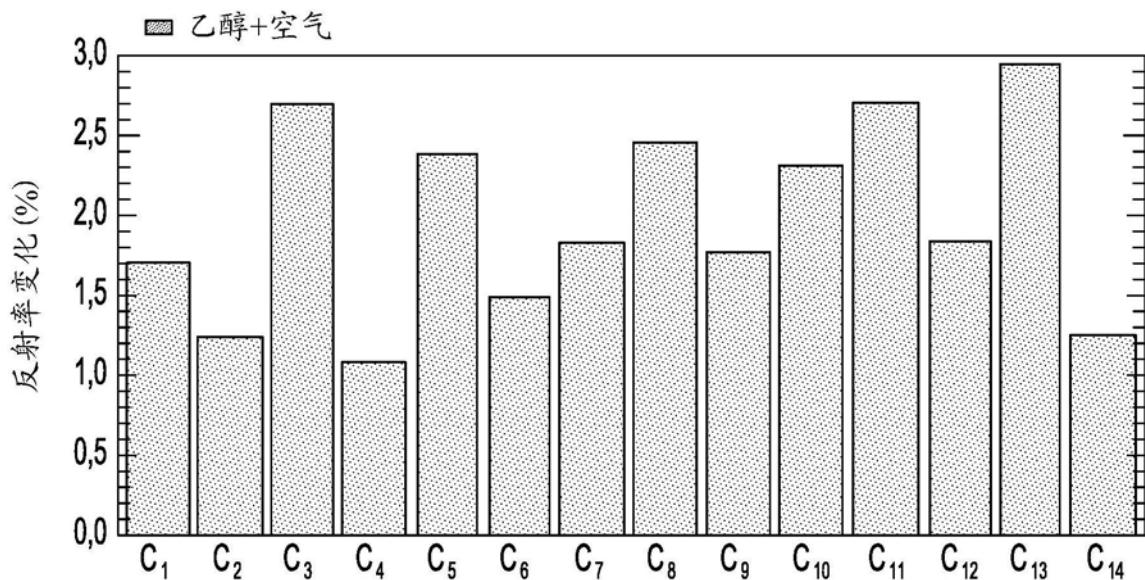


图4 (a)

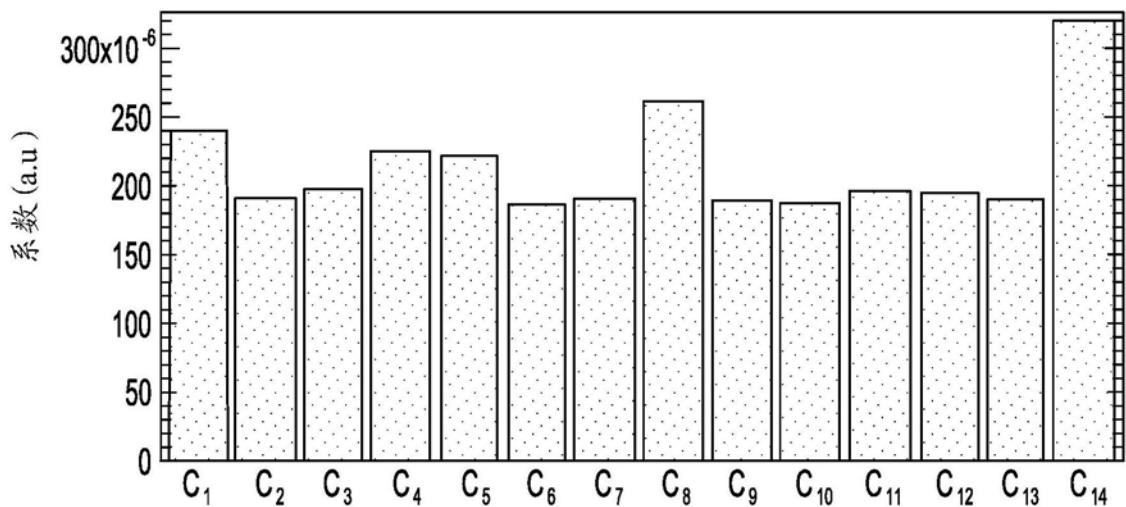


图4 (b)

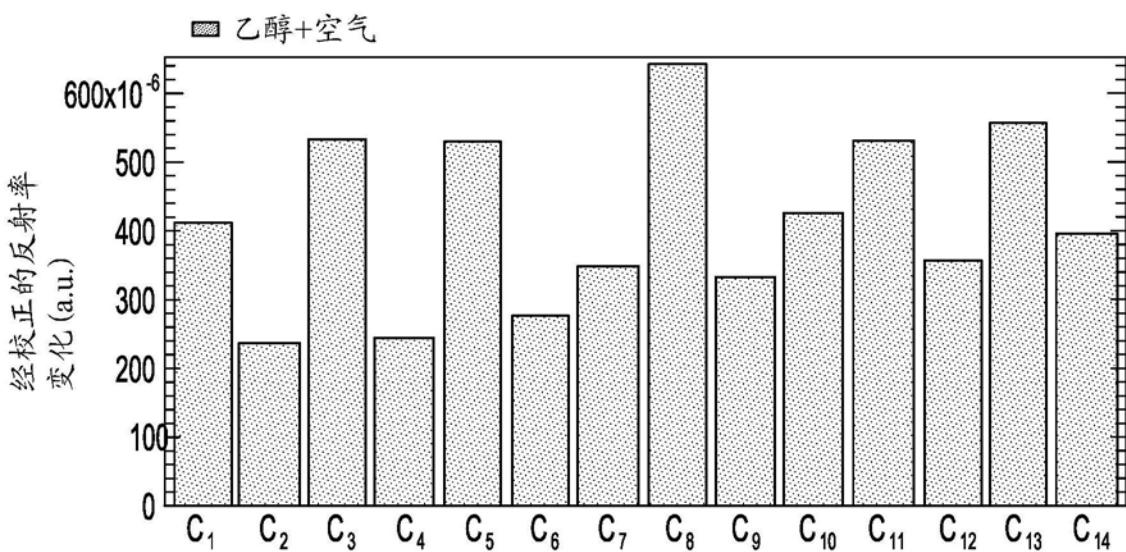


图4 (c)

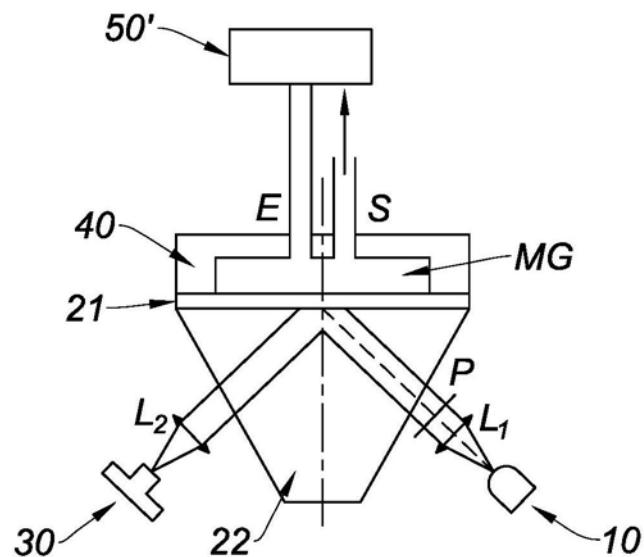


图5

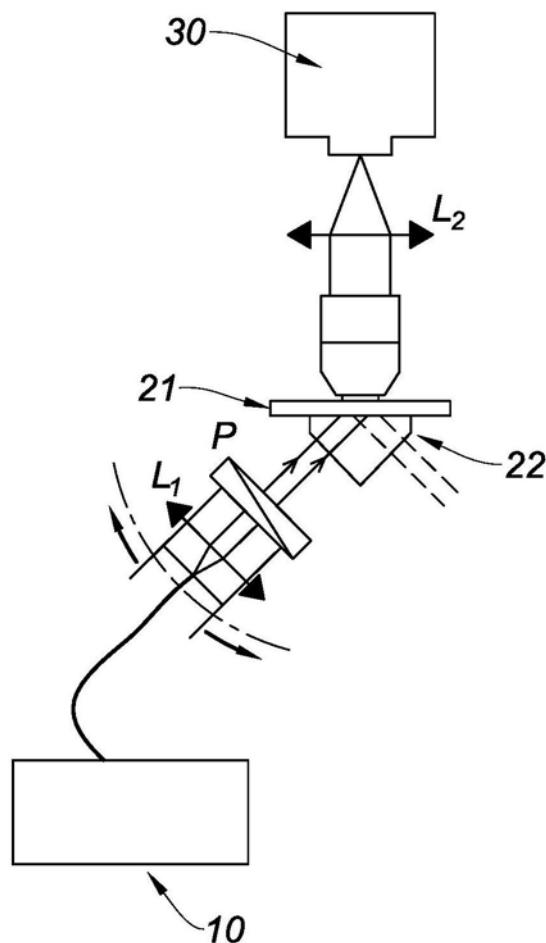


图6