

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 973802 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 973802

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
G01N 27/12

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 26.03.1996

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 26.09.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 29.09.1997

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 26.03.1996 PCT/US1996/004105  
Internationell ansökan - International  
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority  
27.03.1995 US 410809

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 • California Institute of Technology**, Office of Technology Licensing, MS 315-6 1201 East California Boulevard, Pasadena,  
CA 91125, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 • Lewis, Nathan S.**, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)  
**2 • Freund, Michael S.**, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Keijo Heinonen Oy**, Fredrikinkatu 61 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Sensorjärjestelmä analyttien havaitsemiseksi fluideissa**  
**Censorsystem för observation av analyter i fluider**

## SENSORIJÄRJESTELMIÄ ANALYYTTIEN HAVAITSEMISEKSI FLUIDEISSA

## JOHDANTO

## 5 Keksinnön ala

Keksinnön kohteena ovat sähköiset sensorit analyyttien havaitsemiseksi fluideissa.

## 10 Tausta

Nisäkkäiden hajuaistin vastineena toimivien sensorien kehittämiseen on merkittävää mielenkiintoa (Lundström et al. (1991) Nature 352:47-50; Shurmer and Gardner (1992) Sens. Act. B 8:1-11). Tämän systeemin arvellaan käyttävän monien erilaisten reseptorien todennäköisysohjelmistoja tunnistukseen yksittäisen hajun (Reed (1992) Neuron 8:205-209; Lancet and Ben-Airie (1993) Curr. Biol. 3:668-674). Sellaisessa konfiguraatiossa tunnistaminen ei rasita korkeasti erikoistuneita reseptoreja, kuten perinteinen kemiallisen mittauksen lähestymistapa "lukko-ja-avain" molekylaarinen tunnistaminen, vaan nojaa sitä vastoin hajukäämin ja aivojen hajautetun kaavan käsittelyyn (Kauer (1991) TINS 14:79-85; DeVries and Baylor (1993) Cell 10(S):139-149). Aiemmissa yrityksissä laajasti vastaavan sensorijärjestelmän valmistamiseksi on hyödynnetty kuumennettuja metallioksidiohutfilmiresistoreja (Gardner et al. (1991) Sens. Act. B 4:117-121; Gardner et al. (1991) Sens. Act. B 6:71-75; Corcoran et al. (1993) Sens Act. B 15:32-37), polymeerisorptiokerroksia akustisten aaltoresonaattorien pinnoilla (Grate and Abraham (1991) Sens. Act. B 3:85-111; Grate et al. (1993) Anal. Chem. 65:1868-1881), elektrokemiallisia sensorijärjestelmiä (Stetter et al. (1986) Anal. Chem. 58:860-866; Stetter et al. (1990) Sens. Act. B 1:43-37; Stetter et al. (1993) Anal. Chem. Acta 284:1-11), tai konduktiivisia polymeerejä (Pearce et al. (1993) Analyst 118:371-377; Schurmer et al. (1991) Sens. Act. B 4:29-33). Metallioksidi-ohutfilmiresistorijärjestelmät, jotka tyypillisesti perustuvat SnO<sub>2</sub>-filmeihin, jotka on päällystetty

erilaisilla katalyyteillä, tuottavat selviä, diagnostisia vasteita useille kaasuille (Gardner et al. (1991) Sens. Act. B 4:117-121; Gardner et al. (1991) Sens. Act. B 6:71-75; Corcoran et al. (1993) Sens. Act. B 15:32-37). Kuitenkin johtuen katalyyysin toimintatavan puutteellisesta ymmärtämisestä SnO<sub>2</sub>-järjestelmät eivät salli harkittua järjestelmien elementtien vasteen kemiallista kontrollia, eivätkä vasteen toistamista järjestelmästä toiseen. Pinta-akustiset aaltoresonaattorit ovat äärimmäisen herkkiä järjestelmän elementtien päällysteen sekä massa- että akustisen impedanssin muutoksille, mutta signaalin siirtomekanismi tarvitsee hieman monimutkaista elektroniikkaa, vaaten 1 Hz taajuuden mittausta vahvistaen samanaikaisesti 100 MHz Rayleig-aaltoa kristallissa (Grate ja Abraham (1991) Sens. Act. B 3:85-111; Grate et al. (1993) Anal. Chem. 65:1868-1881). On yritetty rakentaa sensoreita, joissa on johtavia polymeerielementtejä, jotka on kasvatettu elektrokemiallisesti nimellisesti identtisistä polymeerifilmeistä ja päällysteistä (Pearce et al. (1993) Analyst 118:371-377; Shurmer et al. (1991) Sens. Act. B 4:29-33; Topart and Josowicz (1992) J. Phys. Chem. 96:7824-7830; Charlesworth et al. (1993) J. Phys. Chem. 97:5418-5423).

Keksinnön kohteena on tarjota laajasti vastaava analyyttien havaitsemissensorijärjestelmä, joka perustuu erilaisiin "kemiresistori"-elementteihin. Sellaiset elementit ovat yksinkertaisia valmistaa ja helposti kemiallisesti muutettavissa vastaamaan laajaa valikoimaa analyyttejä. Lisäksi nämä sensorit tuottavat nopean, matalatehoisen dc sähköisen signaalin vasteena kiinnostavasta fluidista, ja niiden signaalit yhdistyvät helposti software- ja hardware-pohjaisiin neuroverkkoihin analyyttien identifioimista varten.

35 Olennainen kirjallisuus

Pearce et al. (1993) Analyst 118:371-377 ja Gardner et al. (1994) Sensors and Actuators B 18-19:240-243 kuvaavat poly-

pyrroolipohjaisia sensorijärjestelmiä oluen flavorin seuraamiseksi. Shurmerin (1990) US-patentti no. 4,907,441 kuvaa yleisesti sensorijärjestelmiä erityisillä sähköisillä kytkennöillä.

5

#### KEKSINNÖN YHTEENVETO

Keksintö tarjoaa menetelmät, laitteet ja asiantuntijasysteemit analyyttien havaitsemiseksi fluideissa. Laitteet sisältävät kemiallisen sensorin, joka koostuu ensimmäisestä ja toisesta johtavasta elementistä (esim. sähköisestä johtimesta), jotka on sähköisesti kytketty kemiallisesti herkkään resistoriin, joka tarjoaa sähköisen polun johtavien elementtien välillä. Resistori koostuu monista vaihtelevista ei-johtavista alueista (sisältäen ei-johtavan orgaanisen polymeerin) ja johtavista alueista (sisältäen johtavan materiaalin). Sähköinen polku ensimmäisen ja toisen johtavan elementin välillä on poikittainen (eli menee läpi) mainittuja monia vaihtelevia ei-johtavia ja johtavia alueita vastaan. Käytössä resistori tarjoaa resistanssieron johtavien elementtien välillä, kun ne ovat kosketuksissa kemiallista analyyttiä sisältävän fluidin kanssa ensimmäisessä konsentraatiossa verrattuna toiseen konsentraatioon.

25

Sähköinen polku minkä tahansa annetun ei-johtavan alueen läpi on tyypillisesti leveydeltään 100 Å:n suuruusluokkaa, tarjoten alueen yli resistanssin, joka on 100 mΩ:n luokkaa. Kemiallisen herkkyyden vaihtelu sensorista toiseen hoidetaan mukavasti muuntelemalla kvalitatiivisesti tai kvantitatiivisesti johtavien ja ei-johtavien alueiden koostumusta. Esimerkiksi yhdessä suoritusmuodossa johtava materiaali jokaisessa resistorissa pidetään vakiona (esim. sama johtava materiaali, kuten polypyrrooli), kun taas ei-johtava orgaaninen polymeeri vaihtelee resistorista toiseen (esim. erilaiset muovit, kuten polystyreeni).

35

Tällaiset sensorijärjestelmät kootaan vähintään kahdesta sensorista, joissa on erilaiset kemiallisesti herkäät resistorit, jotka antavat erilaiset resistanssierot. Sähköinen  
 5 nenä analyytin havaitsemiseksi fluidissa voi olla koottu käyttämällä tällaisia järjestelmiä yhdistettynä sähköiseen mittauslaitteeseen, joka on kytketty jokaisen sensorin johtaviin elementteihin. Tällaiset sähköiset nenät voivat sisältää moninaisia lisäkomponentteja sisältäen välineet jokaisen sensorin ajallisen vasteen seuraamiseksi, sensorin  
 10 tietojen keräämisen ja analysoimisen analyytin identifioimiseksi, jne. Myös osoitettujen sensorien, järjestelmien ja sähköisten nenien valmistusmenetelmät ja käyttö tuodaan esille.

15

#### KUVIEN LYHYT KUVAUS

Kuva 1A esittää sensorimallin yleiskuvan; Kuva 1B esittää sensorioperaation yleiskuvan; Kuva 1C esittää systeemioperaation yleiskuvan.  
 20

Kuva 2 esittää poly(pyrrooli)-päällystetyn platinaelektro-  
 25 din syklisen voltammogrammin. Elektrolyytti oli 0,10 M  $[(C_4H_9)_4N]^+[ClO_4]^-$  asetonitriilissä, jolla oli 0,10 V/s pyyhkäisy- nopeus.

Kuva 3A esittää optisen spektrin spin-päällystetylle poly(pyrrooli)filmille, joka pestiin metanolilla ylimääräisen pyrroolin poistamiseksi ja joka pelkistettiin fosfomolybdiinihapolla. Kuva 3B esittää optisen spektrin spin-päällystetylle poly(pyrrooli)filmille indiumtinoksidilla 10 jännitesyklin, jotka olivat välillä +0,70 ja -1,00 V, jälkeen vs. SCE liuoksessa 0,01 M  $[(C_4H_9)_4N]^+[ClO_4]^-$  asetonitriilissä, jolla oli 0,10 V/s pyyhkäisy- nopeus. Spektri saatiin liuoksessa 0,10 M KCl - H<sub>2</sub>O.  
 35

Kuva 4A on sensorijärjestelmän kaaviokuva, joka esittää suurennoksen yhdestä muutetusta keraamisesta kondensaatto-

rista, jota käytetään mittauselementtinä. Sensorijärjestelmän muodostamat vastekaavat, jotka on esitetty taulukossa 3 on ilmaistu seuraavasti kuvissa: Kuva 4B asetoni; Kuva 4C bentseeni; ja Kuva 4D etanoli.

5

Kuvassa 5 on autoskaalatun datan pääkomponenttianalyysi yksittäisestä sensorista, joka sisältää erilaisia pehmentimiä. Jokaisen neliön yläoikeassa kulmassa olevat numerot viittaavat eri sensorelementteihin, jotka on lueteltu taulukossa 3.

10

Kuvissa 6A ja 6B on kaikista sensoreista (taulukko 3) saadun datan pääkomponenttianalyysi. Olosuhteet ja symbolit ovat samanlaiset kuin kuvissa 5A-5D. Kuva 6A esittää ensimmäisten kolmen pääkomponentin  $pc1$ ,  $pc2$  ja  $pc3$  datan, kun taas kuva 6B esittää  $pc1:n$ ,  $pc2:n$  ja  $pc4:n$  esittämän datan. Korkeampi erotuskyky joidenkin liuottimien välillä saavutettaisiin tarkastelemalla neljättä pääkomponenttia kuten kuvattiin, mutta suuremilla eroilla kloroformin, tetrahydrofuraanin ja isopropanolin välillä kuin kuvassa 6B.

15

20

Kuva 7A on asetonin osapaineen (O) käyrä ensimmäisen pääkomponentin funktiona; lineaarinen pienimmän neliösumman sovitus (--) asetonin osapaineen ja ensimmäisen pääkomponentin välillä ( $P_a = 8,26 \cdot pc1 + 83,4, R^2 = 0,989$ ); asetonin osapaine (+) ennustettuna multilineaarista pienimmän neliösumman sovitukselta asetonin osapaineen ja ensimmäisten kolmen pääkomponentin välillä ( $P_a = 8,26 \cdot pc1 - 0,673 \cdot pc2 + 6,25 \cdot pc3 + 83,4, R^2 = 0,998$ ). Kuva 7B on metanolin moolifraktion,  $x_m$ , käyrä (O) metanoli-etanoliseoksessa ensimmäisen pääkomponentin funktiona; pienimmän neliösumman sovitus (-----)  $x_m:n$  ja ensimmäisen pääkomponentin välillä ( $x_m = 0,112 \cdot pc1 + 0,524, R^2 = 0,979$ );  $x_m$  ennustettuna multilineaarista pienimmän neliösumman sovitukselta (+)  $x_m:n$  ja ensimmäisten kolmen pääkomponentin välillä ( $x_m = 0,112 \cdot pc1 - 0,0300 \cdot pc2 - 0,0444 \cdot pc3 + 0,524, R^2 = 0,987$ ).

25

30

35

Kuva 8 esittää poly(N-vinyylipyrrolidoni):hiilimusta (20 paino-% hiilimustaa) sensorielementin vastusvastetta metanolille, asetonille ja bentseenille. Analyytti lisättiin t=60 s:ssa 60 s:lle. Jokainen jälki normalisoitiin sensorielementin vastuksella (noin 125 $\Omega$ ) ennen jokaista valotusta.

Kuvassa 9 on kolmen ensimmäisen pääkomponentin vaste hiilimustapohjaisella sensorijärjestelmällä, jossa oli 10 elementtiä. Hiilimustakomposiittien ei-johtavat komponentit on lueteltu taulukossa 3, ja resistorit olivat 20 paino-% hiilimustaa.

#### 15 KEKSINNÖN YKSITYISKOHTAINEN SELITYS

Keksinnön kohteena on sensorijärjestelmät analyyttien havaitsemiseksi fluideissa käytettäväksi yhdistettynä sähköisiin mittausrakenteisiin. Nämä järjestelmät sisältävät monia koostumukseltaan erilaisia kemiallisia sensoreita. Jokainen sensorisi sisältää ainakin ensimmäisen ja toisen johtavan johtimen, jotka on kytketty sähköisesti toisiinsa ja erotettu kemiallisesti herkällä resistorilla. Johtimet voivat olla mitä tahansa sopivaa johtavaa materiaalia, yleensä metallia, ja voivat olla lomisormitettuja (interdigitized) signaalin voimakkuuden maksimoimiseksi häiriöön verrattuna.

Resistori sisältää monia vaihtelevia ei-johtavia ja johtavia alueita poikittain johtavien johtimien välissä olevaa sähköistä polkua vastaan. Yleensä resistorit on valmistettu sekoittamalla johtavaa materiaalia ei-johtavan orgaanisen polymeerin kanssa siten, että johtimien välissä oleva sähköisesti johtava polku, joka on kytketty resistoriin, häiriintyy ei-johtavan orgaanisen polymeerimateriaalin muodostamien välien takia. Esimerkiksi hiukkasmaisen johtavan materiaalin kolloidissa, suspensiossa tai dispersiossa, joka on ei-johtavan orgaanisen polymeerimateriaalin matriisissa, hiukkasia erottavat matriisialueet aiheuttavat auk-

koja. Ei-johtavat aukot asettuvat polkumaisesti riviin, jonka pituus on noin 10-1000 Å, tavallisesti alueella 100 Å, antaen yksittäisen resistanssin, joka on noin 10-1000 mΩ, tavallisesti alueella 100 mΩ, jokaisen aukon yli. Polun

5 pituus ja annettujen aukkojen resistanssi ei ole vakio, vaan pikemminkin sen oletetaan muuttuvan, kun ei-johtavan alueen orgaaninen polymeeri absorboi tai imee itseensä analyyttiä. Vastaavasti näiden aukkojen aiheuttama dynaaminen yhdistelmäresistanssi annetussa resistorissa on ei-johtavi-

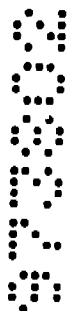
10 en alueiden analyytin läpäisevyyden funktio. Joissakin suoritusmuodoissa johtava materiaali voi myös vaikuttaa osaltaan dynaamiseen yhdistelmäresistanssiin analyytin läpäisevyyden funktiona (esim. kun johtava materiaali on johtava orgaaninen polymeeri, kuten polypyrrooli).

15

Laajaa valikoimaa johtavia materiaaleja ja ei-johtavia orgaanisia polymeerejä voidaan käyttää. Taulukko 1 antaa esimerkkejä johtavista materiaaleista resistorin valmistamista varten; seoksia, sellaisia kuin on listattu, voidaan

20 myös käyttää. Taulukko 2 antaa esimerkkejä ei-johtavista orgaanisista materiaaleista; seoksia ja kopolymeerejä, sellaisia kuin tässä listatut polymeerit, voidaan myös käyttää. Yhdistelmät, konsentraatiot, seos-stoikiometriat, perkolointirajat jne. ovat helposti määritettävissä empiri-

25 sestä valmistamalla ja lajittelemalla prototyyppiresistoreja (kemiresistoreja), kuten yllä on kuvattu.



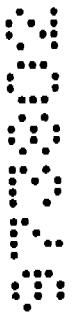
Taulukko 1.

Pääluokka	Esimerkit
Orgaaniset johtimet	johtavat polymeerit (poly(aniiliini), poly(tiofeeni), poly(pyrrooli), poly(asetyleeni), jne.), hiilimäiset materiaalit (hiilimustat, grafiitti, koksi, C <sub>60</sub> , jne.), varausta kuljettavat yhdistelmät (tetrametyyliparafenyleenidiamiinikloraniili, alkaalimetalli-tetrasyanokinodimetaaniyhdistelmät, tetrafulvovaleenihalidiyhdistelmät, jne.), jne.
Epäorgaaniset johtimet	metallit ja metallilejeeringit (Ag, Au, Cu, Pt, AuCu-lejeerinki, jne.), korkeasti kyllästetyt semikonduktorit (Si, GaAs, InP, MoS <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , jne.), johtavat metallioksidit (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> , Na <sub>x</sub> Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , jne.), superkonduktorit (YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> , Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , jne.), jne.
Sekoitetut epäorgaaniset/orgaaniset johtimet	tetrasyanoplatinaattiyhdistelmät, iridiumhalokarbonyyliyhdistelmät, kerrostuneet makrosykliset yhdistelmät, jne.

5

Taulukko 2.

Pääluokka	Esimerkit
Pääketju-hiilipolymeerit	poly(dieenit), poly(alkeenit), poly(akryylit), poly(metakryylit), poly(vinyylieetterit), poly(vinyylitioetterit), poly(vinyylialkoholit), poly(vinyyliketoni), poly(vinyylihalidit), poly(vinyylinitriilit), poly(vinyyliesterit), poly(styreenit), poly(aryleenit), jne.
5 Pääketju-asykliset heteroatomipolymeerit	poly(oksidit), poly(karbonaatit), poly(esterit), poly(anhydridit), poly(uretaanit), poly(sulfonaatit), poly(siloksaanit), poly(sulfidit), poly(tioesterit), poly(sulfonit), poly(sulfonamidit), poly(amidit), poly(ureat), poly(fosfatseenit), poly(silaanit), poly(silatsaanit), jne.



Pääketju-heterosykliset polymeerit	poly(furaanitetrakarboksyylihappodi-imidit), poly(bentsoksatsolit), poly(oksadiatsolit), poly(bentsotiatsinofenotiatsiinit), poly(bentsotiatsolit); poly(pyratsiinikinksaaliinit), poly(pyromellitimidit), poly(kinoksaaliinit), poly(bentsimidatsoolit), poly(oksindoolit), poly(oxoisoindoliinit), poly(dioxo-isoindoliinit), poly(triatsiinit), poly(pyridatsiinit), poly(piperatsiinit), poly(pyridiinit), poly(piperidiinit), poly(triatsoolit), poly(pyratsoolit), poly(pyrrolidiinit), poly(karbo-raanit), poly(oksabisyklononaanit), poly(dibentsofuraanit), poly(ftalidit), poly(asetaalit), poly(anhydridit), karbohydraatit, jne.
------------------------------------	--

5 Kemiresistoreja voidaan valmistaa monilla tekniikoilla, kuten liuosvalulla, suspensiovalulla ja mekaanisesti sekoittamalla, mutta ei rajoittuen näihin. Yleisesti liuosvalumenetelmät ovat edullisia, koska niillä on homogeeniset rakenteet ja niitä on helppo prosessoida. Liuosvalumenetelmällä resistorielementit voidaan valmistaa helposti kehre-,
 10 sumute- tai upotuspäällälystyksellä. Koska kaikkien resistorien elementtien täytyy olla liukenevia, liuosvalumenetelmät ovat kuitenkin hieman rajoitettuja soveltuvuudeltaan. Myös suspensiovalu mahdollistaa kehre- sumute- ja upotuspäällälystyksen, mutta aikaansaa heterogeenisempiä rakenteita kuin liuosvalussa on odotettavissa. Mekaanisessa sekoittamisessa ei ole liukoisuusrajoituksia, koska se koskee vain resistorikomponenttien fyysistä sekoittamista, mutta laitteen valmistus on vaikeampaa, koska kehre-, sumutus- ja upotuspäällälystys eivät ole enää mahdollisia. Seuraavassa selostetaan kaikkia näitä tarkemmin.
 15
 20

Systeemeissä, joissa sekä johtava että ei-johtava väliaine tai niiden reaktioprekursorit ovat liukoisia yleiseen liuottimeen, kemiresistorit voidaan valmistaa liuosvalulla. Pyrroolin oksidaatio fosfomolybdeenihapolla, mikä esitetään tässä, esittää sellaista systeemiä. Tässä reaktiossa fosfomolybdeenihappo ja pyrrooli liuotetaan tetrahydrofuraaniin (THF) ja liuottimen höyrystyessä tapahtuu polymerisaatio. Tämä mahdollistaa THF-liukoisten ei-johtavien polymeerien liukenemisen tähän reaktioseokseen mahdollistaen siten yhdistelmän muodostumisen yhdessä vaiheessa liuottimen höyrystyessä. Ei-johtavien polymeerien valinta tässä menetelmässä on tietenkin rajoitettu niihin, jotka ovat liukoisia reaktioväliaineeseen. Edellä esitetyssä poly(pyrroolin) tapauksessa esireaktiot toteutettiin THF:ssä, mutta tämä reaktio pitäisi yleistää muihin ei-vesipitoisiin liuottimiin, kuten asetonitriiliin tai eetteriin. Tätä mallia on mahdollista vaihdella monilla tavoilla muilla johtavilla polymeereillä. Joitakin näistä on lueteltu alla. Tietty johtavat polymeerit, kuten substituoidut poly(syklo-oktatetraanit), ovat liukoisia kyllästymättömässä, ei-johtavassa tilassa liuottimiin, kuten THF:n ja asetonitriiliin. Sen seurauksena yhdistelmät kyllästymättömän polymeerin ja pehenninpolymeerin välillä voidaan muodostaa liuksesta valamalla. Tämän jälkeen kyllästysprosessi (hetkellinen alustus I<sub>2</sub>-höyrylle) voidaan suorittaa yhdistelmässä substituoidun poly(syklo-oktatetraanin) saattamiseksi johtavaksi. Taas ei-johtavien polymeerien valinta on rajoittunut niihin, jotka ovat liukoisia niihin liuottimiin, joihin kyllästymätön johtava polymeeri on liukoinen, ja niihin, jotka ovat stabiileja kyllästymisreaktiossa. Tiettyjä johtavia polymeerejä voidaan myös syntetisoida liukoisen prekursoripolymeerin kautta. Näissä tapauksissa yhdistelmät prekursoripolymeerin ja ei-johtavan polymeerin välillä voidaan muodostaa ennen kemiallista reaktiota prekursoripolymeerin muuntamiseksi halutuksi johtavaksi polymeeriksi. Esimerkiksi poly(*p*-fenyleenivinyleeni) voidaan syntetisoida liukoisen sulfiiniprekursorin kautta. Yhdistelmät tämän sulfiiniprekursorin ja ei-johtavan polymeerin välillä voidaan muo-

dostaa liuosvalulla. Tämän jälkeen yhdistelmä voidaan lämpökäsitellä tyhjöissä sulfiiniprekursorin muuntamiseksi halutuksia poly(*p*-fenyleenivinyleeniksi).

5 Suspensiovalussa yksi tai useampi resistorikomponentti suspendoidaan ja muut liuotetaan yleiseen liuottimeen. Suspensiovalu on melko yleinen tekniikka, joka sopii laajalle valikoimalle lajeja, kuten hiilimustille tai kolloidisille metalleille, jotka voidaan suspendoida liuottimiin voimakkaasti sekoittamalla tai sonikaatiolla. Yhdessä  
10 suspensiovalun toteutusmuodossa ei-johtava polymeeri liuotetaan sopivaan liuottimeen (kuten THF, asetonitriili, vesi, jne.). Kolloidinen hopea suspendoidaan tähän liuokseen ja saatu seos käytetään elektrodien upotuspäällystyksen.  
15 seen.

Mekaaninen sekoitus on sopiva kaikille mahdollisille johtava/ei-johtava -yhdistelmille. Tässä tekniikassa materiaalit sekoitetaan fyysisesti kuulamylyssä tai muussa sekoittimessa. Esimerkiksi hiilimusta : ei-johtava polymeeri -komposiitit tehdään helposti kuulamylyssä. Kun ei-johtava polymeeri voidaan sulattaa tai merkittävästi pehmentää ilman hajoamista, mekaaninen sekoitus korkeassa lämpötilassa voi parantaa sekoitusprosessia. Vaihtoehtoisesti komposiitin valmistusta voidaan joskus parantaa useilla jaksottaisilla kuumennus- ja sekoitusaskeleilla.  
20  
25

Kun yksittäiset elementit on kerran valmistettu, ne voidaan optimoida erityisiin sovelluksiin vaihtelemalla niiden kemiallista valmistusta ja morfologioita. Resistorien kemiallinen laatu määrittelee, mille analyyteille ne antavat vasteen ja niiden kyvyn erottaa eri analyytit. Johtavien komponenttien suhteellinen osuus verrattuna eristäviin komponentteihin määrittää vasteen suuruuden, koska elementtien resistanssi sorboiduille molekyyille tulee herkemäksi, kun perkolointiraja saavutetaan. Filmimorfologia on myös tärkeä määritettäessä vasteominaisuuksia. Esimerkiksi ohutfilmit reagoivat analyytteihin nopeammin kuin paksut.  
30  
35

Siksi empiirisellä tietoluettelolla kemiallisesti kirjavat sensorit, jotka on tehty muuttamalla eristävien ja johtavien komponenttien suhdetta ja vaihtelemalla valmistusmenetelmiä, voidaan valita siten, että ne ovat sopivia oletetuille analyyteille erityisessä sovelluksessa, ja voidaan valita niiden konsentraatiot ja toivotut vasteajat. Optimointia voidaan sitten suorittaa edelleen iteratiivisessa muodossa, kun järjestelmän suorituskyvystä saadaan palautetta erityisissä olosuhteissa.

10

Resistori voi itse muodostaa substraatin johtimen tai resistorin kiinnittämiseksi. Esimerkiksi rakenteellista resistorien jäykkyyttä voidaan lisätä monilla tekniikoilla: polymeerikomponenttien kemiallisella tai säteilyristiliittymisellä (dikumyyliperoksiidiradikaaliristiliittyminen, poly(olefiinien) UV-säteilyristiliittyminen, kumien rikki-ristiliittyminen, nylonin e-säderistiliittyminen, jne.), polymeerien tai muiden materiaalien yhdistämisellä resistoreihin fyysisten ominaisuuksien lisäämiseksi (esimerkiksi korkeamoolimassaisten, runsaasti siirtymämetalleja (transition metal, Tm) sisältävien polymeerien yhdistäminen yhdeksi kokonaisuudeksi), resistorielementtien yhdistäminen tukimatriiseihin, kuten saviin tai polymeeriverkkoihin (resistoriyhdistelmien muodostaminen poly(metyylimetakrylaatti)verkoissa tai montmorilloniittilamellissa, esimerkiksi), jne. Toisessa suoritusmuodossa resistori saostetaan pinta-kerrokseksi kiinteälle matriisille, joka soveltuu johtimien alustaksi. Tyypillisesti matriisi on kemiallisesti inertti, ei-johtava substraatti, kuten lasi tai keramiikka.

30

Sensorijärjestelmät, jotka soveltuvat erityisen hyvin suuremman mittakaavan tuotantoon, valmistetaan käyttämällä integroitujen piirien (integrated circuit, IC) mallitekologioita. Esimerkiksi kemiresistorit voidaan helposti integroida yksinkertaisen vahvistimen etuseinälle, joka vahvistin on liitetty A/D muuntimeen, jotta datavirta saadaan tehokkaasti syötettyä suoraan neuroverkon software- tai hardware-analyysiosastoon. Mikrovalmistusmenetelmillä voi-

35

daan kemiresistorit integroida suoraan mikrosirulle, joka sisältää piirin analogiselle signaalin muokkaukselle/pro-

5 sessorinnille ja sitten data-analyysille. Tällä tavalla voidaan valmistaa miljoonia kasvavasti erilaisia senso-

rielementtejä yhdellä valmistusaskelleella käyttäen mus-

tesuihkutekniikkaa. Kontrolloidut koostumusgradientit sen-

sorijärjestelmän kemiresistorielementeissä voidaan indusoi-

10 da samanlaisella menetelmällä kuin värimustesuihkutulostin tulostaa ja sekoittaa monia värejä. Kuitenkin tässä tapauk-

sessä käytetään monien värien sijasta useita erilaisia

liuoksessa olevia polymeerejä, joita voidaan saostaa. Mil-

joonien selvästi erotettavien elementtien sensorijärjestel-

mä vaatii vain 1 cm x 1 cm -kokoisen sirun, jolla on 10

15  $\mu\text{m}$ :n ominainen litografiakerros, joka on tavanomaisten kaupallisten prosessointi- ja saostusmenetelmien kapasitet-

tialueella. Tämä teknologia mahdollistaa herkkien, pienten, ainutlaatuisten kemiallisten sensorien valmistuksen.

Edullisilla sensorijärjestelmillä on esimääritetyt sensorin

20 sisäiset variaatiot rakenteessa tai koostumuksessa ei-joh-

tavien orgaanisten polymeerien alueella. Variaatiot voivat olla kvantitatiivisia ja/tai kvalitatiivisia. Esimerkiksi ei-

johtavan orgaanisen polymeerin konsentraatio yhdistel-

mässä voi vaihdella sensorien yli. Vaihtoehtoisesti monia

25 erilaisia orgaanisia polymeerejä voidaan käyttää erilaisissa sensoreissa. Elektroninen nenä analyysin havaitsemiseksi fluidissa rakennetaan sähköisesti kytkemällä koostumuksel-

taan erilaisten sensorien järjestelmän sensorijohtimet sähköiseen mittauslaitteeseen. Laite mittaa ominaisvastuk-

30 sen muutokset järjestelmän jokaisessa sensorissa, edullisesti samanaikaisesti ja edullisesti koko ajan. Usein laite sisältää signaaliprosessointivälineet ja sitä käytetään yh-

distettynä tietokoneeseen ja datarakenteeseen annetun vasteprofiilin vertailemiseksi rakennevasteprofiilitietokan-

35 taan kvalitatiivisten ja kvantitatiivisten analyysien suorittamiseksi. Tyypillisesti sellainen nenä vertaa ainakin kymmentä, tavallisesti ainakin 100, ja usein ainakin 1000 erilaista sensoria, vaikka massasaostusvalmistustekniikoil-

la, joita on kuvattu tässä tai jotka ovat muuten tunnettua tekniikkaa, voidaan helposti valmistaa järjestelmiä, joissa on ainakin suuruusluokkaa  $10^6$  sensoria.

5 Käytössä jokainen resistori antaa ensimmäisen sähköisen resistanssin johtavien johtimiensa välillä, kun resistori koskettaa ensimmäistä fluidia, jossa on kemiallista analyyttiä ensimmäisessä konsentraatiossa, ja toisen sähköisen resistanssin johtavien johtimiensa välillä, kun resistori  
10 koskettaa toista fluidia, jossa on samaa kemiallista analyyttiä toisessa, erilaisessa konsentraatiossa. Fluidit voivat olla laadultaan nestemäisiä tai kaasumaisia. Ensimmäiset ja toiset fluidit voivat heijastaa näytteitä kahdesta erilaisesta ympäristöstä, fluidissa olevan analyytin  
15 konsentraatiomuutoksia, kun näyte on otettu kahdessa aikapisteessä, näytettä ja negatiivista vertailunäytettä, jne. Sensorijärjestelmä vertaa välttämättä sensoreita, jotka antavat erilaisen vasteen analyyttikonsentraation muutokseen, s.o. yhden sensorin ensimmäisen ja toisen sähköisen  
20 resistanssin välinen ero on erilainen kuin vastaava ero toisessa sensorissa.

Edullisessa suoritusmuodossa jokaisen sensorin ajallinen vaste (resistanssi ajan funktiona) tallennetaan. Jokaisen  
25 sensorin ajallinen vaste voidaan normalisoida maksimi-prosentuaaliseen kasvuun ja -prosentuaaliseen laskuun resistanssina, joka tuottaa analyyttillä altistamisen vastekaavan. Tunnettujen analyyttien iteratiivisella profiloinnilla tuotetaan rakennefunktio-tietokanta, joka korreloi  
30 analyyttien ja vasteiden profiileita. Tuntematon analyytti voidaan sitten tunnistaa tai identifioida käyttäen vastekaavan vertailu- ja tunnistamisalgoritmejä. Vastaavasti annetaan käyttöön analyytin ilmaisuusysteemit, jotka sisältävät sensorijärjestelmät, sähköinen mittauslaite jokaisen kemiresistorin läpi kulkevan resistanssin havaitsemiseksi,  
35 tietokone, sensorijärjestelmän vasteprofiilien datarakenne ja vertailualgoritmi. Toisessa suoritusmuodossa sähköinen mittauslaite on integroitu piiri, joka sisältää neuroverk-

kopohjaisen tietokonelaitteiston ja digitaali-analogikon-  
vertterin (DAC), joka on limitetty jokaiseen sensoriin, tai  
monia DAC:ja, joista jokainen on kytketty eri sensoriin/ei-  
hin.

5

Laaja valikoima analyyttejä ja fluideja voidaan analysoida  
osoitetuilla sensoreilla, järjestelmillä ja nenillä niin  
kauan kuin kohdeanalyytti kykenee tuottamaan differentiaa-  
lisen vasteen järjestelmän monien sensorien yli. Analyyt-  
tisovellukset sisältävät laajan valikoiman kemiallisia  
luokkia, kuten orgaanisia aineita, kuten alkaaneja, al-  
keeneja, alkyynejä, dieenejä, alisyklisiä hydrokarboneita,  
areeneja, alkoholeja, eettereitä, ketoneja, aldehydejä,  
karbonyylejä, karbanioneja, moniytimisiä aromaatteja ja  
sellaisten orgaanisten aineiden derivaattoja, esim. halidi-  
derivaattoja, jne., biomolekyylejä, kuten sokereita, iso-  
preenejä ja isoprenoideja, rasvahappoja ja derivaattoja,  
jne. Vastaavasti sensorien, järjestelmien ja nenien kauppal-  
liset sovellukset sisältävät ympäristötoksikologian ja  
parannuskeinot, biolääketieteen, materiaalien laadunvalvon-  
nan, ruoka- ja maataloustuotteiden seurannan, jne.

20

Yleinen menetelmä osoitettujen sensorien, järjestelmien ja  
sähköisten nenien käyttöön, analyytin läsnäolon havaitsemi-  
seksi fluidissa koskee fluidissa läsnäolevan analyytin  
resistiivistä mittausta kemiallisella sensorilla, jossa  
ovat ensimmäinen ja toinen johtava johdin sähköisesti kyt-  
kettyinä toisiinsa ja erotettuina kemiallisesti herkällä  
resistorilla, kuten edellä on esitetty, mittaamalla ensim-  
mäistä resistanssia johtavien johtimien välillä, kun resis-  
tori koskettaa ensimmäistä fluidia, jossa on analyyttiä  
ensimmäisessä konsentraatiossa, ja toista, erilaista resis-  
tanssia, kun resistori koskettaa toista fluidia, jossa on  
analyyttiä toisessa, erilaisessa konsentraatiossa.

30

35

Seuraavat esimerkit tarjotaan kuvaaviksi, mutta ei rajoit-  
taviksi.

## ESIMERKIT

## Polymeerisynteesi

5 Poly(pyrrooli)filmejä, joita käytetään konduktiivisissa, elektrokemiallisissa ja optisissa mittauksissa, valmistettiin injektoimalla yhtäsuuret tilavuudet N<sub>2</sub>-puhdistettuja pyrrooliliuoksia (1,50 mM 4,0 ml:ssa kuivaa tetrahydrofuraania) ja fosfomolybdeenihappoa (0,75 mM 4,0 ml:ssa tetrahydrofuraania) N<sub>2</sub>-puhdistettuun koeputkeen. Kun liuokset 10 oli sekoitettu, keltainen fosfomolybdeenihappoliuos muuttui tummanvihreäksi, ilman huomattavaa saostumista useiden tuntienkaan kuluttua. Tätä liuosta käytettiin filmien valmistukseen tunnin sisällä sekoittamisesta.

15

## Sensorin valmistus

Pehmennetyt poly(pyrrooli)sensorit valmistettiin sekoittamalla 20 kalla kahta liuosta, joista toinen sisälsi 0,29 mM pyrroolia 5,0 ml:ssa tetrahydrofuraania, ja toinen 0,25 mM fosfomolybdeenihappoa ja 30 mg pehmentintä 5,0 ml:ssa tetrahydrofuraania. Näiden kahden liuoksen sekoitus tuotti painosuhteen 2:3 pyrroolia pehmentimessä. Halpa, nopea menetelmä 25 kemiresistorijärjestelmän elementtien päällystämiseksi saatiin aikaan tekemällä kaupallisten 22 nF keraamisten kondensaattorien (Kemet Electronics Corporation) poikkileikkaus. Mekaaniset lamellit näiden kondensaattorien läpi paljastavat lomisormitettuja sarjoja metallilinjjoja (25% Ag:75% Pt), jotka ovat toisistaan 15 μm erossa, ja jotka 30 voitaisiin helposti päällystää johtavalla polymeerillä. Monomeeri-pehmentin-hapetin-liuoksia käytettiin sitten lomisormitettujen elektrodien upotuspäällystyksen tarkoituksena antaa vankka sähköinen kontakti polymerisoiduille 35 orgaanisille filmeille. Sen jälkeen, kun polymerisointi oli täydellinen, filmi oli liukenematon ja huuhdottiin liuottimella (tetrahydrofuraanilla tai metanolilla) jäännösfosfomolybdeenihapon ja reagoimattoman monomeerin poistamiseksi.

Sensorit kytkettiin sitten kaupalliseen väyläkaistaleeseen, jolla oli helppo seurata monien "kemiresistori"-elementtien resistansseja käyttämällä limittäistä digitaalista vastusmittaria.

5

### Instrumentointi

Optiset spektrit saatiin Hewlett Packard 8452A -spektrofotometrillä, joka oli liitetty IBM XT:hen. Elektrokemalliset kokeet suoritettiin käyttäen Princeton Applied Research Inc. 173 potentiostaatti/175 universaali -ohjelmoijaa. Kaikki elektrokemialliset kokeet suoritettiin Pt-rinnakkaisilmmaisimella ja kyllästetyllä kalomelireferenssielektrodilla (SCE). Kehrepäällystys suoritettiin Headway Research Inc.:n valosähköisellä kehre-estepinnoittimella. Filmin paksuudet määritettiin Dektak Model 3030 pinnankarkeusmittarilla. Johtokyky mittaukset suoritettiin osmiumkärkisellä nelipistekoettimella (Alessi Instruments Inc., kärkeiden väli =  $0,050'' = 12,7$  mm, kärkien säteet =  $0,010'' = 2,54$  mm). Kytkentäresistanssimittaukset tehtiin tavanomaisella yleismittarilla (Fluke Inc., "Hydra Data Logger" Meter).

Pääkomponenttianalyysit ja multilineaariset pienimmän neliösumman sovituksot. Yhdestä järjestelmän altistamisesta hajunlähteelle saatu datajoukko tuotti joukon määreitä (s.o. resistansseja),  $d_i$ . Siten monista altistuksista saatiin datamatriisi D, missä jokainen rivi, joita merkitään j:llä, muodostui n:stä määreestä, joka kuvasi datajoukon yksittäistä jäsentä (s.o. yksittäistä altistumista hajulle). Koska perusviivan resistanssi ja suhteelliset resistanssin muutokset vaihtelivat sensorien välillä, datamatriisi autoskaalattiin ennen jatkoprosessointia (Hecht (1990) Mathematics in Chemistry: An Introduction to Modern Methods (Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ)). Tässä jälleenkäsittelytekniikassa kaikki data, joka liittyi yksit-

täiseen määreeseen (s.o. datamatriisin sarake), keskiöitiin nollan ympärille yksikkökeskihajonnalla

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

missä  $\bar{d}_i$  on määreen  $i$  keskiarvo ja  $\sigma_i$  on vastaava keskihajonta.

Pääkomponenttianalyysi (Hecht (1990)) suoritettiin lineaaristen datayhdistelmien määrittämiseksi siten, että maksimivarianssi [määritetty keskihajonnan neliönä] datajoukon jäsenten välillä saatiin  $n$ :ssä keskinäisesti kohtisuorassa ulottuvuudessa. Datan lineaariset yhdistelmät antoivat suurimman varianssin [tai eroamisen] datajoukon jäsenten välillä ensimmäisessä pääkomponentissa (pc1) ja tuottivat laskevia varianssisuuruuksia toisesta  $n$ :nteen pääkomponenttiin (pc2 - pcn). Kertoimet, jotka tarvittiin autoskaalatun datan muuntamiseksi pääkomponenttitasoon (lineaariyhdistelmällä), määritettiin kertomalla datamatriisi,  $D$ , transpoosillaan,  $D^T$  (s.o., lävistämällä matriisi) (Hecht (1990))

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

Tämä operaatio tuotti korrelaatiomatriisin,  $R$ , jonka diagonaaliset elementit olivat ykkösiä ja jonka diagonaalisten elementtien ulkopuoliset elementit olivat datan korrelaatiokertoimia. Datan kokonaisvarianssi annettiin siten diagonaalielementtien summana  $R$ :ssä. Sitten  $R$ :lle määritettiin  $n$  ominaisarvoa ja vastaavat  $n$  ominaisvektoria. Jokainen ominaisvektori sisälsi sarjan  $n$ -kertoimia, joita käytettiin datan muuntamiseksi lineaariyhdistelmällä yhdeksi sen  $n$ :stä pääkomponentista. Vastaava ominaisarvo tuotti kokonaisvarianssifraktion, joka sisältyi tähän pääkomponenttiin. Tämä operaatio tuotti pääkomponenttimatriisin,  $P$ , jolla oli samat dimensiot kuin alkuperäisellä matriisilla. Näissä olosuhteissa jokainen matriisin  $P$  rivi yhdistettiin vielä erityiseen hajuun ja jokainen sarake yhdistettiin erityiseen pääkomponenttiin.

Koska pääkomponenttitilan arvoilla ei ollut fysikaalista merkitystä, oli hyödyllistä ilmaista pääkomponenttianalyysi-

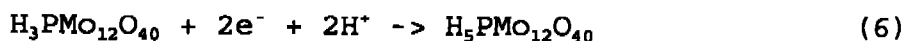
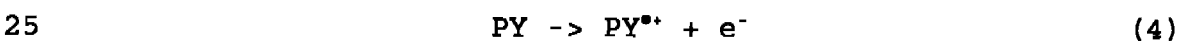
sin tulokset fysikaalisten parametrien, kuten osapaineen ja moolifraktion, avulla. Tämä saavutettiin pääkomponenttiarvojen ja vastaavien kiinnostavien parametrien välillä multilineaarisen pienimmän neliösumman sovituksen avulla.

5 Multilineaarinen pienimmän neliösumman sovitus tuotti pääkomponenttien lineaarisen yhdistelmän, joka tuotti parhaan sovituksen vastaavalle parametriarvolle. Sovitukset saavutettiin lisäämällä sarake jokaiseen sisäntuloon, joka oli ykkönen pääkomponenttimatriisille  $P$ , jokaiseen riviin  $j$ ,  
10 joka vastasi erilaisia parametrien arvoja (esim. osapaine),  $v_j$ , sisältyen vektoriin  $V$ . Kertoimet parhaaseen multilineaariseen sovitukseen pääkomponenttien ja kiinnostavien parametrien välillä saatiin seuraavalla matriisioperaatiolla

$$15 \quad C = (P^T \bullet P)^{-1} \bullet P^T \bullet V \quad (3)$$

missä  $C$  oli vektori, joka sisälsi kertoimet lineaariyhdistelmään.

20 Avain kykyymme valmistaa kemiallisesti monenlaisia antureita oli prosessoitavien, ilmastabiilien filmien valmistaminen sähköisesti johtavista orgaanisista polymeereistä. Tämä saavutettiin kontrolloidun pyrroolin (PY) kemiallisen hapetuksen kautta käyttäen fosfomolybdeenihappoa ( $H_3PMO_{12}O_{40}$ ) (20 tetrahydrofuraanissa):



Redox-ajettu tai elektrokemiallisesti indusoitu pyrroolin polymerisointi on löydetty aiemmin, mutta tämä prosessi tuottaa tyypillisesti liukenemattomia, vaikeasti käsiteltäviä poly(pyrrooli)sakkoja (Salmon et al. (1982) J. Polym. Sci., Polym. Lett. 20:187-193). Meidän lähestymistapamme oli käyttää alhaisia konsentraatioita  $H_3PMO_{12}O_{40}$ -hapetinta ( $E^\circ = +0,36$  V vs. SCE) (Pope (1983) Heteropoly and Isopoly Oxometalates (Springer-Verlag, New York), Chap.4). Koska  $PY^{*+}/PY$ :n elektrokemiallinen potentiaali on positiivisempi ( $E^\circ = +1,30$  V vs. SCE) (Andrieux et al. (1990) J. Am. Chem. Soc. 112:2439-2440) kuin  $H_3PMO_{12}O_{40}/H_5PMO_{12}O_{40}$ :n potentiaali,

PY<sup>+</sup>:n tasapainokonsentraatio, ja siten polymerisaatioaste, oli suhteellisen alhainen laimennetuissa liuoksissa (0,19 M PY, 0,09 M H<sub>3</sub>PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub>). Kuitenkin on osoitettu, että pyrroolioligomeerien hapetuspotentiaali laskee +1,20 V:sta +0,55 V:n ja +0,26 V:n vs. SCE, kun yksikkömäärä nousee yhdestä kahteen ja kolmeen, ja että bulkkipoly(pyrroolin) hapetuspotentiaali on -0,10 V vs. SCE (Diaz et al. (1981) J. Electroanal. Chem. 121:355-361). Tämän tuloksena pyrroolitrimeerien hapetuksen fosfomolybdeenihapolla oletetaan olevan termodynaamisesti edullinen. Tämä mahdollisti monomeeri-hapetin-liuoksen prosessoinnin (s.o. kehrepäälylystyksen, upotuspäälylystyksen, pehmentimen lisääksen, jne.), minkä jälkeen polymerisaatio ohuiden filmien muodostamiseksi toteutettiin yksinkertaisesti haihduttamalla liuotin. Poly(pyrrooli)filmien dc sähköinen johtavuus, joka saatiin tällä menetelmällä lasilevyille sen jälkeen, kun ylimääräinen fosfomolybdeenihappo ja/tai monomeeri oli poistettu huuhtelemalla filmit metanolilla, oli 15 - 30 Scm<sup>-1</sup>:n suuruusluokkaa filmeille, jotka olivat paksuudeltaan 40 - 100 nm:n suuruusluokkaa.

Poly(pyrrooli)filmit, jotka valmistettiin tässä tutkimuksessa osoittivat erinomaisia elektrokemiallisia ja optisia ominaisuuksia. Esimerkiksi kuva 2 esittää kemiallisesti polymerisoidun poly(pyrrooli)filmin syklistä voltammetristä käyttäytymistä seuraten kymmenen kierrosta -1,00 V:sta +0,70 V:n vs. SCE. Katodinen aalto -0,40 V:ssa vastasi poly(pyrrooli)n pelkistymistä neutraaliin, ei-johtavaan tilaansa, ja anodinen aalto -0,20 V:ssa vastasi poly(pyrrooli)n uudelleen hapettumista johtavaan tilaansa (Kanazawa et al. (1981) Synth. Met. 4:119-130). Puute ylimääräisestä faradisesta virrasta, joka olisi tullut fosfomolybdeenihapon hapettumisesta ja pelkistymisestä filmissä, antaa aiheen olettaa, että filmin anioneissa ei ollut fosfomolybdeenihapon Keggin-rakennetta (Bidan et al. (1988) J. Electroanal. Chem. 251:297-306), ja viittaa siihen, että MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tai muut anionit toimivat poly(pyrrooli)n vastaioneina polymerisoiduissa filmeissä.

Kuva 3A esittää prosessoidun polypyrrolifilmin, joka oli kehrepäällystetty lasille ja sitten huuhdeltu metanolilla, optisen spektrin. Yksittäinen absorptiomaksimi oli tunnusomainen korkeasti hapettuneelle poly(pyrroolille) (Kaufman et al. (1984) Phys. Rev. Lett. 53:1005-1008), ja absorbtiovyöhyke 4,0 eV:ssa oli tunnusomaista vyöhykkeiden väliselle siirtymiselle johtavien ja valenssivyöhykkeiden välillä. Muiden vyöhykkeiden puuttuminen tällä energia-alueella oli osoitus kaksinapaisten tilojen olemassaolosta (kts. kuva 3A), kuten oli havaittu korkeasti hapettuneessa poly(pyrroolissa) (Id.). Kastamalla filmi jaksottaisesti 0,10 M:ssa  $[(C_4H_9)_4N]^+[ClO_4]^-$ -asetonitriilissä ja sitten tallettamalla optinen spektri 0,10 M:ssa KCl - H<sub>2</sub>O, oli mahdollista havaita optiset siirtymät, jotka olivat tunnusomaisia hapettuneen poly(pyrrooli)n polaarille tiloille (kts. kuva 3B). Polaaristen tilojen on raportoitu tuottavan kolme optista siirtymää (Id.), jotka havaittiin 2,0, 2,9 ja 4,1 eV:ssa kuvassa 3B. Filmin pelkistyessä (vrt. kuva 3B), kasvanut intensiteetti ja sininen kerros havaittiin 2,9 eV:ssä, kuten oli odotettu  $\pi \rightarrow \pi^*$ :n siirtymästä, joka liittyy polymeeripääketjun pyrroolilyksikköihin (Yakushi et al. (1983) J. Chem. Phys. 79:4774-4778).

Kuten on kuvattu kokeellisessa osassa, monia pehmentimiä lisättiin polymeerifilmeihin (taulukko 3).

Taulukko 3. Järjestelmäelementeissä käytetyt pehmentimet\*

	sensori	pehmentin
	1	ei
	2	ei**
5	3	poly(styreeni)
	4	poly(styreeni)
	5	poly(styreeni)
	6	poly( $\alpha$ -metyylistyreeni)
	7	poly(styreeniakrylonitriili)
10	8	poly(styreenimaleiininianhydridi)
	9	poly(styreeniallyylialkoholi)
	10	poly(vinyylipyrrolidoni)
	11	poly(vinyylifenoli)
	12	poly(vinylibutraali)
15	13	poly(vinyliasettaatti)
	14	poly(karbonaatti)

\*Sensorit sisälsivät 2:3 (w:w) pyrroolia suhteessa pehmentimeen.

\*\*Filmejä ei huuhdeltu ylimääräisen fosfomolybdeenihapon poistamiseksi.

25 Nämä sisällytykset sallivat tuotettujen pehmenettyjen polymeerien sidosominaisuuksien ja sähköisen johtavuuden kemiallisen kontrollin. Sensorijärjestelmät koostuivat jopa 14 erilaisesta elementistä siten, että jokainen elementti oli syntetisoitu tuottamaan erillistä kemiallista koostumusta, ja siten erillistä sensorivastetta, polymeerifilmilleen. Jokaisen filmipäällystetyn yksittäisen sensorin resistanssi, R, tallennettiin automaattisesti ennen altistamista erilaisille hajulähteille, altistamisen aikana ja altistamisen jälkeen. Tyypillinen koe koostui 60 sekunnin lepojaksosta, jossa sensorit altistettiin virtaavalle ilmalle (3,0 litraa/min), 60 sekunnin altistamisesta ilma-

30 seokselle (3,0 litraa/min) ja ilmalle, joka oli kyllästetty liuottimella (0,5 - 3,5 litraa/min), ja sitten 240 sekunnin

35 altistamisesta ilmalle (3,0 litraa/min).

Datan alkuprosessoinnissa, joka on esitetty tässä selostuksessa, ainoa käytetty tieto oli jokaisen yksittäisen sensorelementin resistanssin muutoksen maksimiampplitudi jaettuna alkuresistanssilla,  $\Delta R_{\max}/R_1$ . Useimmat sensoreista osoittivat joko resistanssin nousua tai laskua altistettaessa erilaisille kaasuille, kuten oletettiin polymeeriominaisuuksissa tapahtuneiden muutosten perusteella, kun polymeerejä altistettiin erilaisille kemikaalityypeille (Topart and Josowics (1992) *J. Phys. Chem.* 96:7824-7830; Charlesworth et al. (1993) *J. Phys. Chem.* 97:5418-5423). Kuitenkin joissakin tapauksissa sensorit ilmaisivat ensin resistanssin laskua, jota seurasi resistanssin nousu vasteessa testihajuun. Koska jokaisen sensorin resistanssi voi nousta ja/tai laskea suhteessa sen alkuarvoon, jokaisesta sensorista raportoitiin kaksi  $\Delta R_{\max}/R_1$ :n arvoa. Joidenkin sensorihaju-parien kaksisuuntaisen käyttäytymisen lähdettä ei vielä ole tutkittu yksityiskohtaisesti, mutta useimmissa tapauksissa tämä käyttäytyminen johtui veden läsnäolosta (joka itsessään indusoi nopean laskun filmin resistanssissa) reagenttिलाadun liuoksissa, joita käytettiin tämän tutkimuksen testihajujen muodostamiseen. Havaittu käyttäytyminen vastauksena näihin ilmalle altistettuihin, vettä sisältäviin testiliuoksiin oli toistettavissa ja reversiibeli annetulla sensorijärjestelmällä, ja ympäristö edusti monia käytännön hajun aistimissovelluksia, joissa ilmaa ja vettä ei helposti voida sulkea ulkopuolelle.

Kuvat 4B-4D kuvaavat sensorijärjestelmän sensoriampplitudivasteiden malliesimerkkejä (kts. taulukko 3). Tässä kokeessa data tallennettiin kolmesta erillisestä kaasun altistamisesta ilmassa virtaavalle asetonille, bentseenille ja etanolille. Sensorijärjestelmän luomat vastekaavat, jotka on kuvattu taulukossa 3, on kuvattu (B) asetonille, (C) bentseenille ja (D) etanolille. Sensorivaste määriteltiin jokaisen sensorin resistanssin maksimaalisena prosentuaalisena nousuna ja laskuna jaettuna alkuresistanssilla (harmaa palkki ja musta palkki, vastaavasti), kun sensori altistettiin liuotinhörylle. Monissa tapauksissa sensorit

osoittivat toistettavia resistanssin nousuja ja laskuja. Altistaminen koostui: (i) 60 sekunnin lepojaksosta, jossa sensorit altistettiin virtaavalle ilmalle (3,0 litraa/min); (ii) 60 sekunnin altistamisesta ilmaseokselle (3,0 litraa/min) ja ilmalle, joka oli kyllästetty liuottimella (0,5 litraa/min), ja (iii) 240 sekunnin altistamisesta ilmalle (3,0 litraa/min). On helposti huomattavissa, että jokainen näistä hajulähteistä tuotti erillisen vasteen sensorijärjestelmässä. Ylimääräisissä kokeissa yhteensä 8 erillistä kaasua (asetoni, bentseeni, kloroformi, etanoli, isopropyylialkoholi, metanoli, tetrahydrofuraani ja etyyliasetatti), jotka oli valittu siten, että ne käsittivät valikoiman kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia, arvioitiin viiden päivän ajan 14-elementtisellä sensorijärjestelmällä (taulukko 3). Kuten alla todetaan, jokainen hajulähde voitiin selvästi ja toistettavasti identifioida toisista käyttämällä tätä sensorijärjestelmää.

Pääkomponenttianalyysiä (Hecht (1990) Mathematics in Chemistry: An Introduction to Modern Methods (Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ)) käytettiin yksinkertaistamaan datan esittelyä ja kvalifioimaan yksittäisten sensorien ja koko järjestelmän erottamiskyvyt. Tässä lähestymistavassa  $\Delta R_{\max}/R_i$ -datan lineaariyhdistelmät järjestelmän elementeille rakennettiin siten, että maksimivarianssi (määritettynä normaalihajonnan neliönä) sisällytettiin harvimpiin moleminpuolisesti kohtisuorasti leikkaaviin ulottuvuuksiin. Tämä antoi mahdollisuuden kuvata suurimman osan datajoukkojen sisältämästä informaatiosta, joka on esitetty kuvissa 4B-4D. Saatua ryhmittymistä, tai sen puuttumista, vastavassa altitumisdatassa uudessa ulottuvuusavaruudessa käytettiin sensorijärjestelmän erottamiskyvyn ja toistettavuuden mittana.

Tarkoituksena kuvata yksittäisen sensorin sensorivasteen muuntelua, joka johtui pehmeninpolymeerin muutoksista, pääkomponenttianalyysi toteutettiin yksittäisellä, jokaisen 14 yksittäisen sensorielementin eristetyllä vasteella tyy-

pillisessä järjestelmässä (kuva 5). Data saatiin useista altistamisista asetonille (a), bentseenille (b), kloroformille (c), etanolille (e), isopropyylialkoholille (i), metanolille (m), tetrahydrofuraanille (t) tai etyyliasetaatille (@) viiden päivän ajan siten, että järjestelmä altistettiin testikaasuille useissa jaksoissa. Kuvien numerot viittaavat taulukossa 3 kuvattuihin sensorielementteihin. Akselin yksiköt merkitsevät pääkomponentin amplitudia, jota käytettiin kuvaamaan hajun erityistä datajoukkoa. Mustat alueet merkitsevät ryhmiä, jotka vastaavat yksittäistä liuotinta, joka voitaisiin erottaa kaikista muista; harmaat alueet korostavat dataa niistä liuottimista, joiden signaalit olivat päällekkäin muiden ympäröivien kanssa. Altistamisolosuhteet olivat samat kuin kuvassa 4.

Koska jokainen yksittäinen sensori tuotti kaksi data-arvoa, näiden vasteiden pääkomponenttianalyysi tuotti vain kaksi kohtisuoraa pääkomponenttia;  $pc_1$  ja  $pc_2$ . Esimerkkinä yksittäisen sensorielementin osoittamasta selektiivisyydestä sensori, jota merkitään numerolla 5 kuvassa 5 (joka pehmentettiin poly(styreenillä)) sekoitti asetonin kloroformiin, isopropyylialkooliin ja tetrahydrofuraaniin. Se sekoitti myös bentseenin etyyliasetaattiin, kun se taas erotti etanolin ja metanolin kaikista muista liuottimista. Pehmentimen vaihtamisella poly( $\alpha$ -metyyli-styreeni)in (sensori numero 6 kuvassa 5) oli pieni vaikutus vasteiden avaruusjakumaan suhteessa toisiinsa ja suhteessa origoon. Siten, kuten oli oletettu, melko pienellä kemiallisella pehmentimen muutoksella oli pieni vaikutus kahdeksan testihajun suhteelliseen varianssiin. Päinvastoin lisäämällä pehmentimeen syanoryhmä poly(styreeniakrylonitriili)n muodossa, (sensori numero 7 kuvassa 5), saatiin aikaan bentseenin ja kloroformin kokonaisvariانسsin osuuden kasvua, kun taas etanolin osuus pieneni. Vaihtamalla pehmentimen substituenttiryhmä vetysidoksiseen happoon (poly(styreeniallyylialkoholi), sensori numero 9 kuvassa 5) nousi asetonin osuus kokonaisvariانسsissa, kun taas muihin hajulähteisiin tällä oli vähän vaikutusta, paitsi, että metanoli ja etanoli sekoi-

tettiin. Nämä tulokset antavat aiheen olettaa, että sensorin käyttäytymistä voidaan systemaattisesti muuttaa vaihtelemalla pehenninpolymeerin kemiallista koostumusta.

5 Kuvat 6A ja 6B esittävät pääkomponenttianalyysin kaikille  
14 sensorille, jotka on kuvattu taulukossa 3 ja kuvissa 4  
ja 5. Kun liuottimet projisoitiin kolmidimensionaaliseen  
hajuavaruuteen (kuva 6A tai 6B), kaikki kahdeksan liuotinta  
10 olivat helposti erotettavissa erityisellä järjestelmällä,  
joita on kuvattu tässä. Yksittäisen testihajun havaitsemi-  
nen, joka pohjautui vain kriteeriin  $\sim 1\% \Delta R_{\max}/R_i$  arvoista  
havaitseminen kaikilla järjestelmän elementeillä, saatiin  
helposti tehtyä tasolla ppt (parts per thousand) ilman  
15 virtaavan ilman lämpötilan tai kosteuden kontrollointia.  
Herkkyyden tulevat nousut ovat todennäköisiä  $\Delta R_{\max}/R_i$ -datan  
väliaikaisten komponenttien läpikotaisen käytön jälkeen,  
kuten myös järjestelmän häiriöiden täydellisempi tunnistami-  
nen.

20 Tutkimme myös tämän sensorin sopivuutta tiettyjen tes-  
tiseosten komponenttien identifioimiseksi. Tämä työ helpot-  
tuu suuresti, jos järjestelmä osoittaa ennalta arvattavasti  
signaalivasteen, kun annetun hajun konsentraatio vaihtelee,  
ja jos useiden yksittäisten hajujen vasteet voidaan lisätä  
25 toisiinsa (s.o. jos päällekkäisyys säilyy). Kun 19-element-  
tinen sensorijärjestelmä altistettiin n:lle erilaiselle  
asetonikonsentraatiolle ilmassa,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  konsentraatio oli  
semikvantitatiivisesti ennakoitavissa ensimmäisestä pääkom-  
ponentista. Tämä oli selvää hyvästä lineaarisesta pienimmän  
30 neliösumman sovitukselta kolmella ensimmäisellä pääkompo-  
nentilla (kts. kuva 7A ensimmäisen pääkomponentin lineaari-  
selle pienimmän neliösumman sovitukselle).

35 Sama sensorijärjestelmä pystyi myös ratkaisemaan kompen-  
tit useissa metanoli-etanolitestiseoksissa (Morris et al.  
(1942) Can. J. Res. B 20:207-211). Kuten on esitetty kuvas-  
sa 7B, lineaarinen suhde havaittiin ensimmäisen pääkom-  
ponentin ja metanolin moolifraktion välillä nestefaasissa,

$x_m$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -seoksessa, osoittaen, että päällekkäisyys säilyi tässä seos/sensorijärjestelmäyhdistelmässä. Edelleen, vaikka seoksen komponentit voitiin ennakoida melko tarkasti vain ensimmäisestä komponentista, tarkkuuden parantuminen voitiin saavuttaa käyttämällä multilineaarista pienimmän neliösumman sovitus kolmesta ensimmäistä komponentista. Tämä yhteys oli voimassa  $\text{CH}_3\text{OH}/(\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ -suhteille 0 - 1,0 tämän kaasuseoksen ilmalla kyllästetyissä liuoksissa. Johtavat polymeeripohjaiset sensorijärjestelmät pystyivät ei vain erottamaan puhtaita testikaasuja, mutta mahdollistivat myös hajulähteiden ja binääristen kaasuseosten konsentraatioanalyysin.

Yhteenvedona, tulokset, jotka on esitetty tässä edistävät analyttisensorisuunnittelun aluetta. Suhteellisen yksinkertaisen järjestelmämallin, käyttäen vain limittäistä matalaenergiaista dc sähköistä resistanssilukemasignaalia, on osoitettu helposti erottavan useita testihajulähteitä. Sellaiset johtavat polymeeripohjaiset järjestelmät ovat yksinkertaisia rakentaa ja muuntaa, ja tarjoavat mahdollisuuden saada aikaan kaasun vastekaavan perusteella kemiallista kontrollia. Esimerkiksi nostamalla johtavan polymeerin pehmentimen suhdetta, on mahdollista saavuttaa perkolointiraja, jossa pisteessä johtokyky osoittaa hyvin herkästi vasteen sorboitujen molekyylien läsnäollessa. Edelleen ohuempien filmien valmistaminen tarjoaa mahdollisuuden saavuttaa vasteaikojen alentumista, ja pehenninpolymeerien lukumäärän kasvu ja polymeeripääketjuaiheet luultavasti aiheuttavat kasvavaa kirjavuutta sensoreissa. Tämän tyyppinen polymeeripohjainen järjestelmä on kemiallisesti joustava, on helppo rakentaa, muuntaa ja analysoida, ja käyttää matalaenergiaista dc sähköistä resistanssilukemasignaalin siirtymäpolkua kemiallisen datan muuttamiseksi sähköiseksi signaaleksi. Se tarjoaa uuden lähestymistavan laajavasteisiin nisäkkäiden hajuaistin hajusensoreihin kemikaalijäljittelmien perus- ja soveltaviin tutkimuksiin. Sellaiset systeemit ovat käytännöllisiä arvioitaessa peruskäsitteitä neuroverkkojen algoritmeissa, jotka on kehitetty tarkoituk-

sena ymmärtää, miten nisäkkäiden hajuaisti tunnistaa suuntatarkasti konsentraation ja useiden hajujen lajin.

5 Hiilimustapohjaisten sensorijärjestelmien valmistaminen ja testaus

Sensorien valmistaminen

10 Yksittäiset sensorelementit valmistettiin seuraavalla tavalla. Jokainen ei-johtava polymeeri (80 mg, kts. taulukko 4) liuotettiin 6 ml:n THF:ä.

Taulukko 4.

15

sensori nro.	ei-johtava polymeeri
1	poly(4-vinyylifenoli)
2	poly(styreeniallyylialkoholi)
3	poly( $\alpha$ -metyylistyreeni)
4	poly(vinylikloridivinyyliasettaatti)
5	poly(vinyyliasettaatti)
6	poly(N-vinyylipyrrolidooni)
7	poly(bisfenoli-A-karbonaatti)
8	poly(styreeni)
9	poly(styreenimaleiinihydriidi)
10	poly(sulfoni)

20

25

30

Sitten 20 mg hiilimustaa (BP 2000, Cabot Corp.) suspendoitiin voimakkaasti sekoittamalla. Lomisormitetut elektrodit (edellä kuvatut halkaistut kondensaattorit) upotettiin sitten tähän seokseen ja liuottimen annettiin haihtua. Valmistettiin sarjoja sellaisia sensorelementtejä vaihtelemalla ei-johtavaa polymeeriä ja ne yhdistettiin kaupalli-

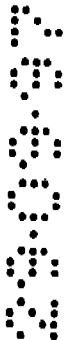
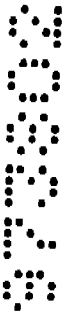
seen väyläkaistaleeseen, joka mahdollisesti kemiresistorien helpon seuraamisen limittäisellä vastusmittarilla.

## 5 Sensorijärjestelmättestaus

Hiilimustapohjaisten sensorien suorituskyvyn arvioimiseksi, jopa 20 elementin järjestelmiä altistettiin analyyttisarjoille. Sensorin altistaminen koostui (1) 60 sekunnin altistamisesta virtaavalle ilmalle (6 litraa/min), (2) 60 sekunnin altistamisesta ilmaseokselle (6 litraa/min) ja ilmalle, joka oli kyllästetty analyytillä (0,5 litraa/min), (3) viiden minuutin palautumisjaksosta, jonka aikana sensorijärjestelmä altistettiin virtaavalle ilmalle (6 litraa/min). Elementtien resistanssia seurattiin altistamisen aikana ja, riippuen filmin paksuudesta ja kemiallisesta koostumuksesta, jopa 250% resistanssin muutoksia voitiin havaita analyytin vasteessa. Yhdessä kokeessa 10 elementin sensorijärjestelmä, joka koostui hiilimustakomposiiteista, jotka oli muodostettu ei-johtavien polymeerisarjojen kanssa (kts. taulukko 4) altistettiin asetonille, bentseenille, kloroformille, etanolille, heksaanille, metanolille ja tolueenille kahden päivän ajan. Tänä aikana suoritettiin yhteensä 58 altistamista näille analyyteille. Kaikissa tapauksissa resistanssin muutos vasteena analyyteille oli positiivinen ja, poikkeuksena asetoni, palautuva (kts. kuva 8). Maksimipositiiviset poikkeamat otettiin sitten pääkomponenttianalyysiin samalla tavalla kuin on selostettu poly(pyrrooli)pohjaisilla sensoreilla. Kuva 9 esittää pääkomponenttianalyysin tulokset koko 10-elementtiselle järjestelmälle. Poikkeuksena tolueenin päällekkäisyys bentseenin kanssa, analyytit erotettiin toisistaan.

Kaikki julkaisut ja patenttihakemukset, joita on tässä selostuksessa lainattu, yhdistettiin viittauksella siten, että jokainen yksittäinen julkaisu tai patenttihakemus oli spesifisesti ja itsenäisesti ilmaistu yhdistettäväksi lainaukseen. Vaikka esillä oleva keksintö on kuvattu joillakin

yksityiskohdilla keksinnön kuvaamiseksi ja joillakin esi-  
merkeillä ymmärtämisen helpottamiseksi, alan ammattimiehel-  
le on itsestään selvää tämän keksinnön valossa, että tiet-  
tyjä vaihtoja ja muutoksia voidaan tehdä poistumatta liit-  
teenä olevien patenttivaatimustenvaatimusten hengestä ja  
5 laajuudesta.



## PATENTTIVAATIMUKSET

1. Sensorijärjestelmä analyyttien havaitsemiseksi fluideissa, joka sensorijärjestelmä sisältää ensimmäisen ja toisen kemiallisesti herkän resistorin, joka on sähköisesti kytketty sähköiseen mittauslaitteeseen, jotka molemmat kemiallisesti herkäät sensorit sisältävät:

ei-johtavan orgaanisen polymeerin ja johtavan materiaalin, joka on koostumukseltaan erilainen kuin ei-johtava orgaaninen polymeeri, seoksen, jossa jokainen resistori antaa

sähköisen polun ei-johtavan orgaanisen polymeerin ja johtavan materiaalin seoksen läpi,

ensimmäisen sähköisen resistanssin, kun se koskettaa ensimmäistä fluidia, jossa on kemiallinen analyytti ensimmäisessä konsentraatiossa, ja

toisen sähköisen resistanssin, kun se koskettaa toista fluidia, jossa on kemiallinen analyytti toisessa, erilaisessa konsentraatiossa,

missä ero ensimmäisen kemiallisesti herkän resistorin ensimmäisen sähköisen resistanssin ja toisen sähköisen resistanssin välillä on erilainen kuin ero toisen kemiallisesti herkän resistorin ensimmäisen sähköisen resistanssin ja toisen sähköisen resistanssin välillä samoissa olosuhteissa.

2. Patenttivaatimuksen 2 mukainen sensorijärjestelmä, jossa ensimmäisen kemiallisesti herkän resistorin ei-johtava orgaaninen polymeeri on erilainen kuin toisen kemiallisesti herkän resistorin ei-johtava orgaaninen polymeeri.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sensorijärjestelmä, jossa johtava materiaali on epäorgaaninen johdin.

4. Systemi analyytin määrittämiseksi fluidissa, joka systeemi sisältää:

sensorijärjestelmän, joka sisältää ainakin ensimmäisen ja toisen kemiallisesti herkän resistorin, joista

jokainen kemiallisesti herkkä sensori sisältää ei-johtavan orgaanisen polymeerin ja johtavan materiaalin, joka on koostumukseltaan erilainen kuin ei-johtava orgaaninen polymeeri, seoksen, jossa jokainen resistori antaa sähköisen polun ei-johtavan orgaanisen polymeerin ja johtavan materiaalin seoksen läpi, ensimmäisen sähköisen resistanssin, kun se koskettaa ensimmäistä fluidia, jossa on kemiallinen analyytti ensimmäisessä konsentraatiossa, ja toisen, erilaisen sähköisen resistanssin, kun se koskettaa toista fluidia, jossa on kemiallinen analyytti toisessa, erilaisessa konsentraatiossa, missä ero ensimmäisen kemiallisesti herkän resistorin ensimmäisen sähköisen resistanssin ja toisen sähköisen resistanssin välillä on erilainen kuin ero toisen kemiallisesti herkän resistorin ensimmäisen sähköisen resistanssin ja toisen sähköisen resistanssin välillä samoissa olosuhteissa;

sähköisen mittauslaitteiston, joka on sähköisesti kytketty sensorijärjestelmään; ja

tietokoneen, joka sisältää pysyvän algoritmin; sähköisen mittauslaitteiston, joka ilmaisee ensimmäisen ja toisen sähköisen resistanssin jokaisessa kemiallisesti herkässä resistorissa, ja tietokoneen, joka kokoaa resistanssit sensorijärjestelmän vasteprofiiliin.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen systeemi, jossa ensimmäisen kemiallisesti herkän resistorin ei-johtava orgaaninen polymeeri on erilainen kuin toisen kemiallisesti herkän resistorin ei-johtava orgaaninen polymeeri.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen systeemi, jossa johtava materiaali on epäorgaaninen johdin.

7. Menetelmä analyytin läsnäolon määrittämiseksi fluidissa, joka menetelmä sisältää:

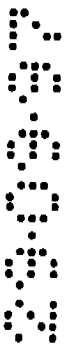
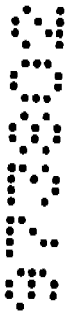
analyytin läsnäolon resistiivisen mittauksen fluidissa sensorijärjestelmällä, joka sisältää ainakin ensimmäisen ja toisen kemiallisesti herkän resistorin, joista jokainen kemiallisesti herkkä sensori sisältää ei-johtavan

orgaanisen polymeerin ja johtavan materiaalin, joka on koostumukseltaan erilainen kuin ei-johtava orgaaninen polymeeri, seoksen, jossa jokainen resistori antaa sähköisen polun ei-johtavan orgaanisen polymeerin ja johtavan materiaalin seoksen läpi, ensimmäisen sähköisen resistanssin, kun se koskettaa ensimmäistä fluidia, jossa on kemiallinen analyytti ensimmäisessä konsentraatiossa, ja toisen, erilaisen sähköisen resistanssin, kun se koskettaa toista fluidia, jossa on kemiallinen analyytti toisessa, erilaisessa konsentraatiossa.

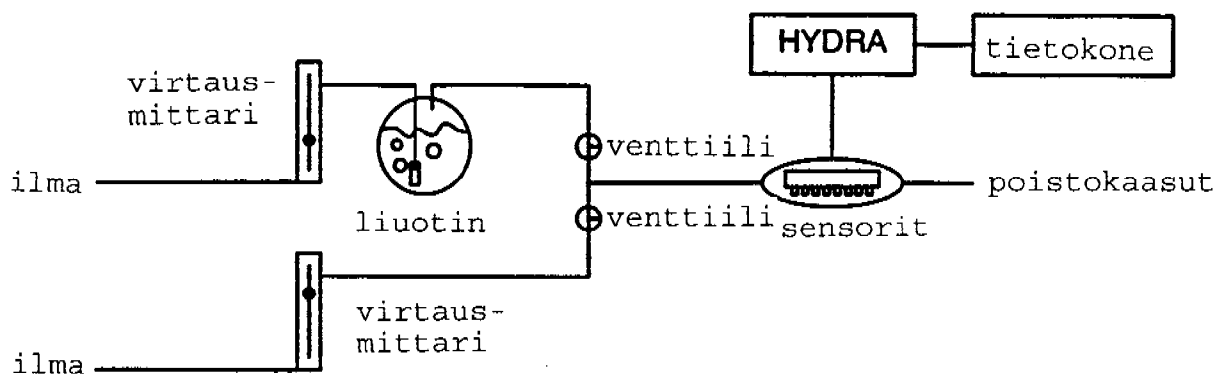
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa ensimmäisen kemiallisesti herkän resistorin ei-johtava orgaaninen polymeeri on erilainen kuin toisen kemiallisesti herkän resistorin ei-johtava orgaaninen polymeeri.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa johtava materiaali on epäorgaaninen johdin.

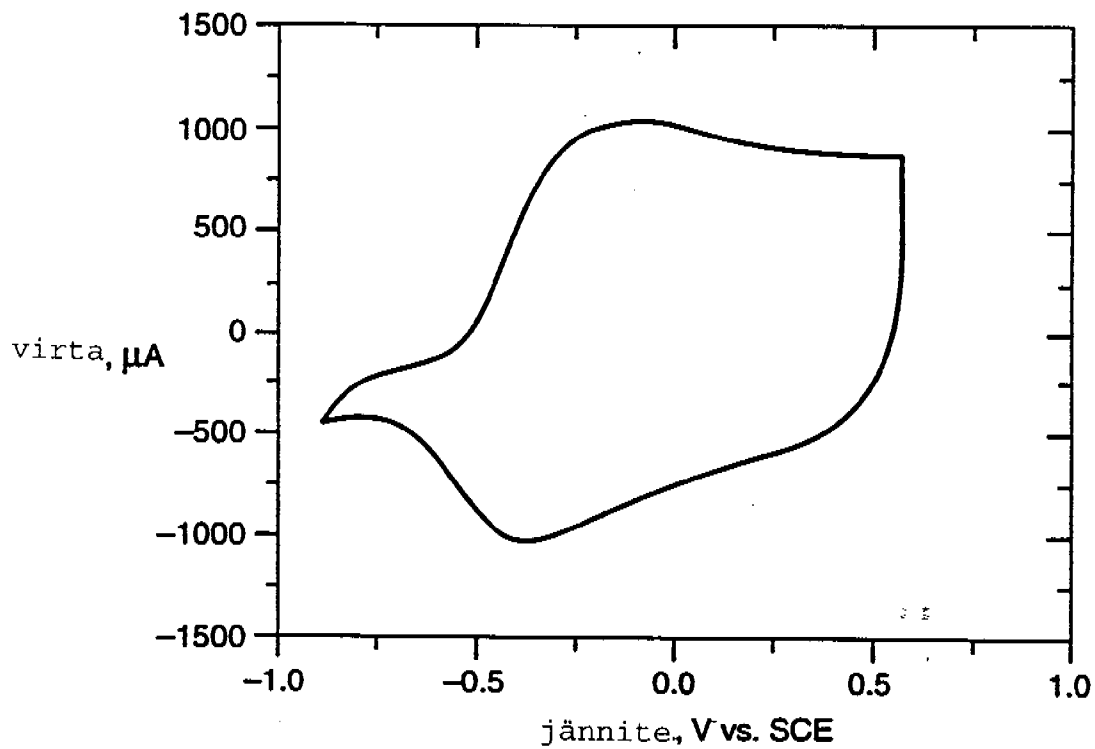
10. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa sekä ensimmäinen että toinen resistanssi ovat molemmat resistentteja ajan suhteen.



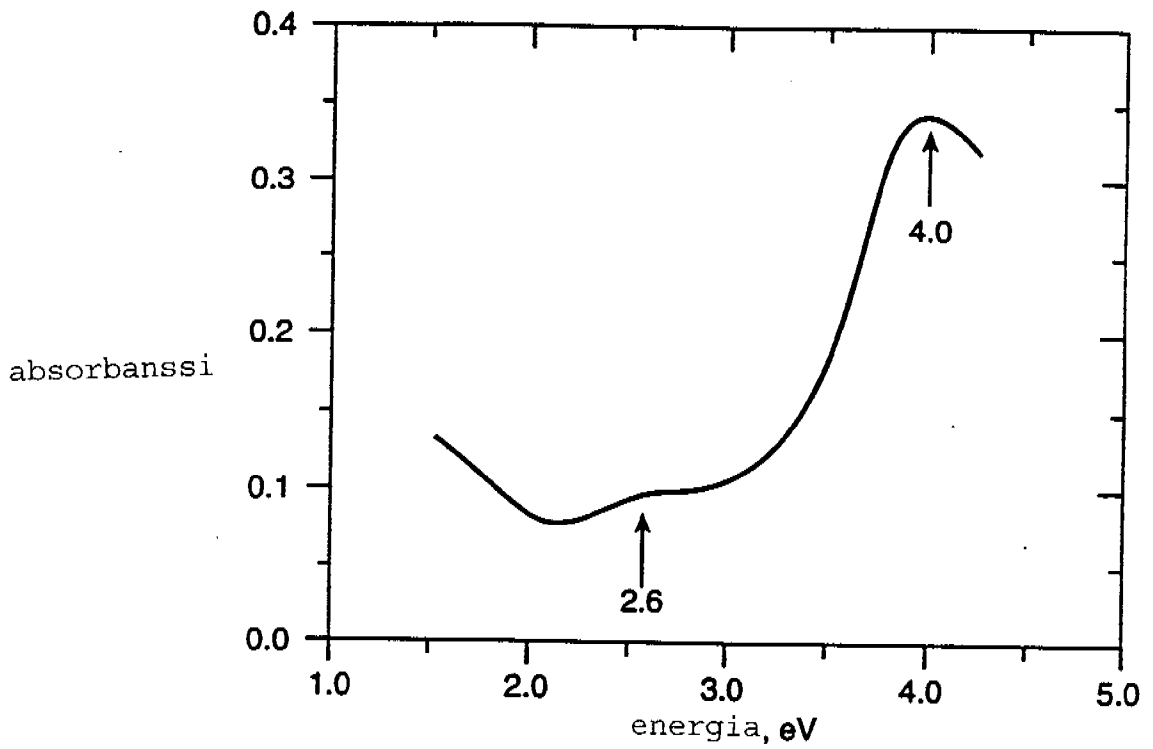




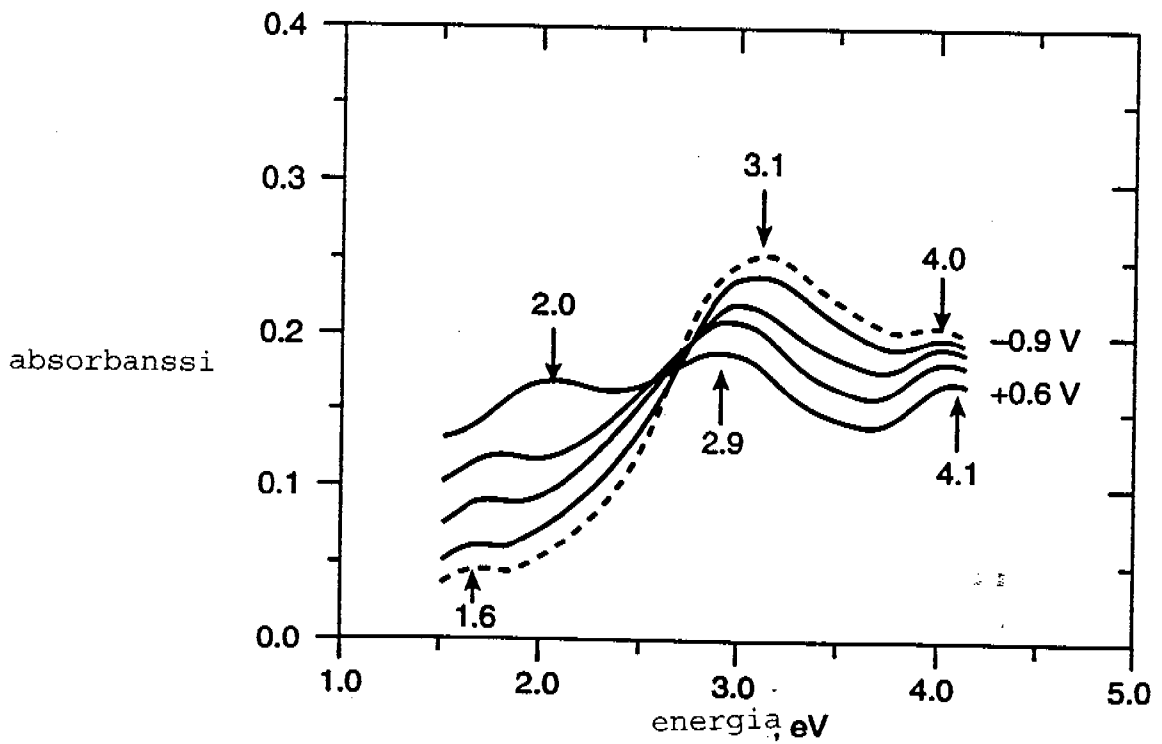
KUVA 1 C



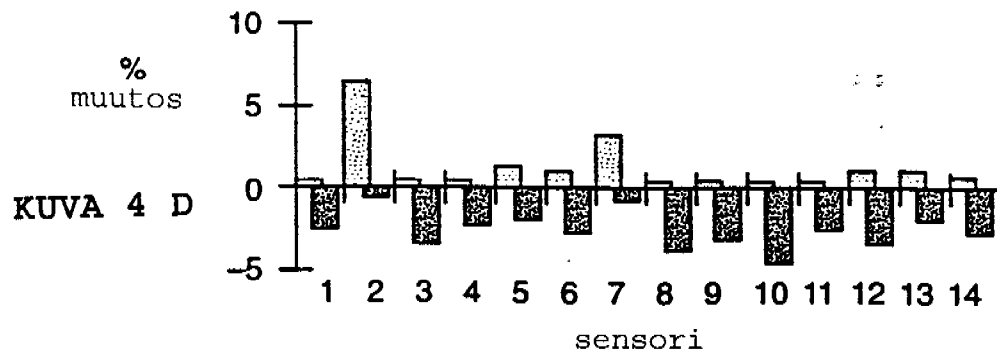
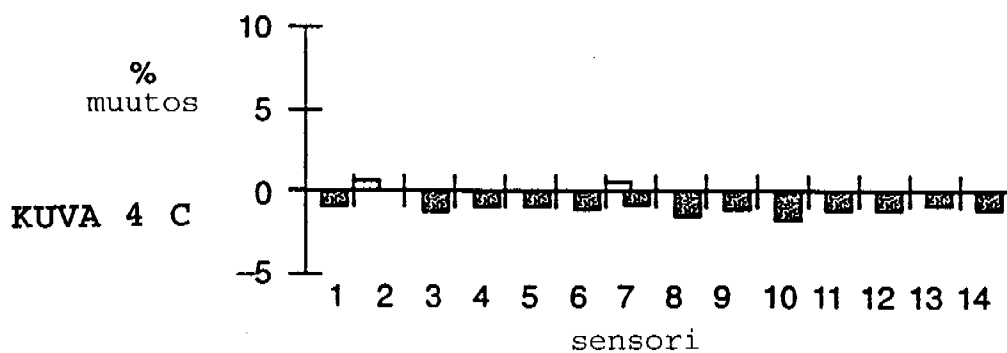
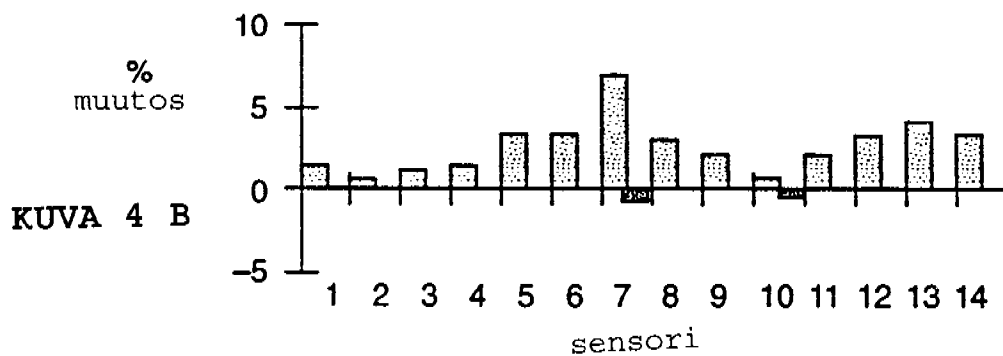
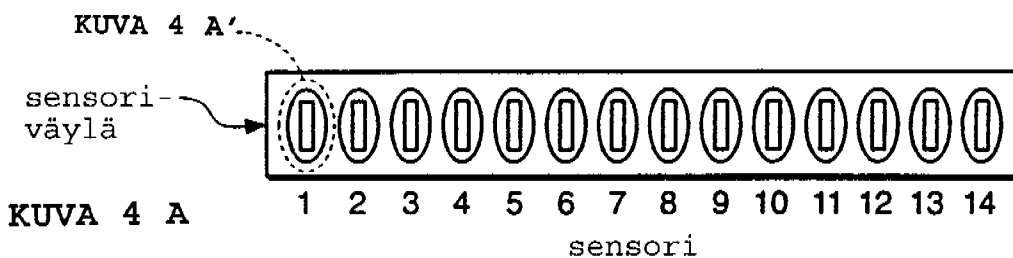
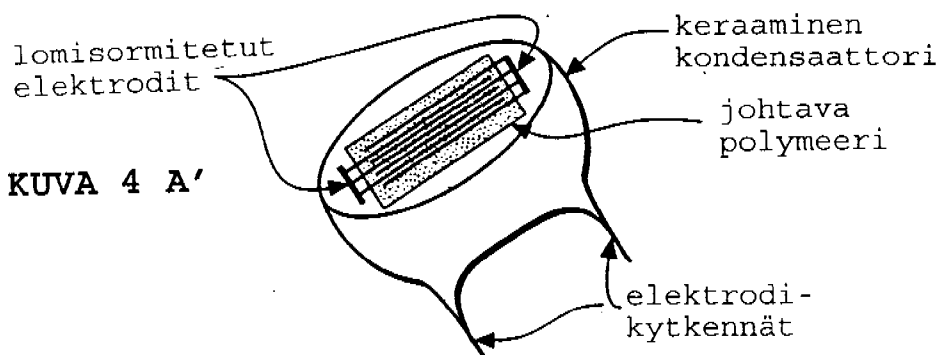
KUVA 2

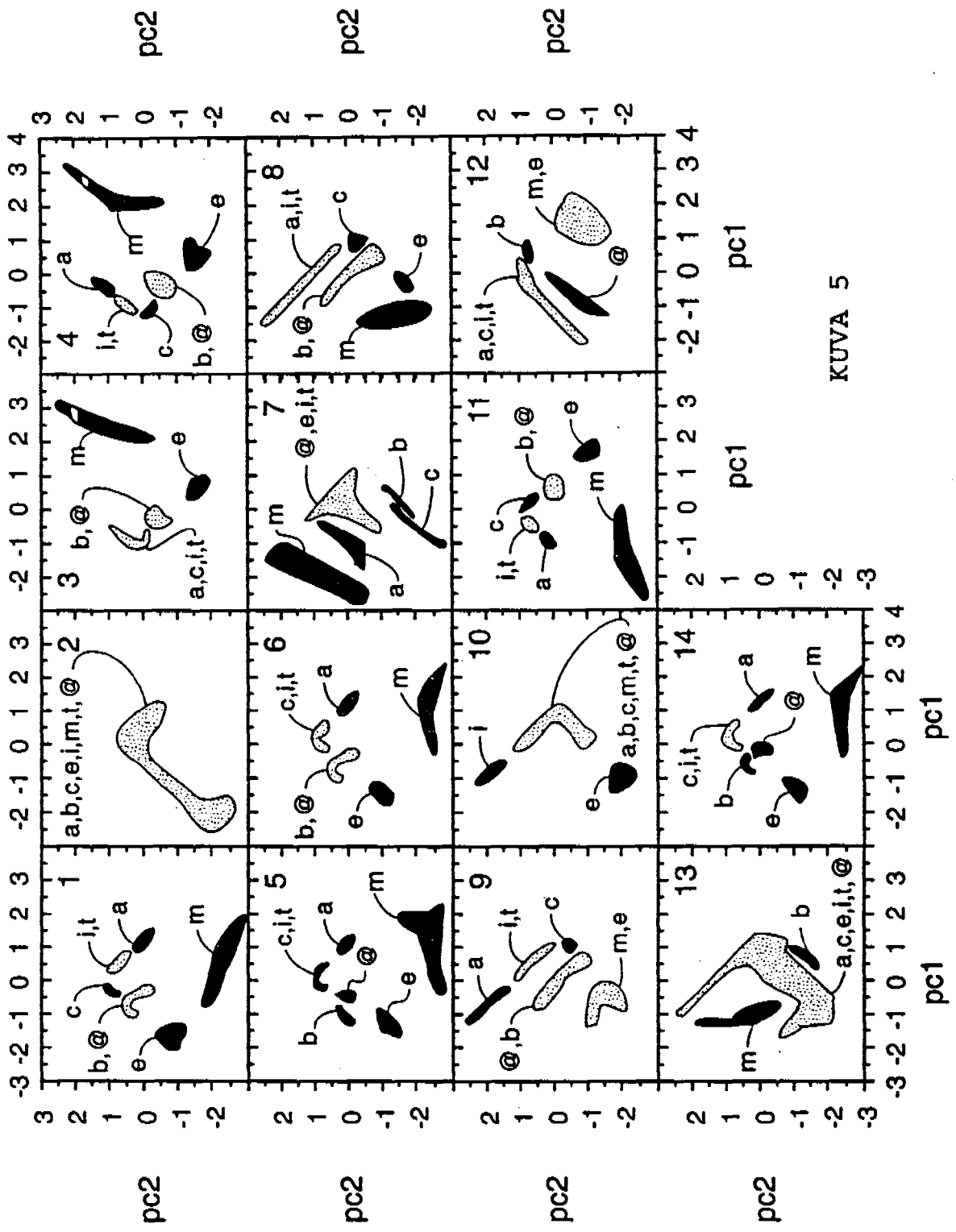


KUVA 3 A

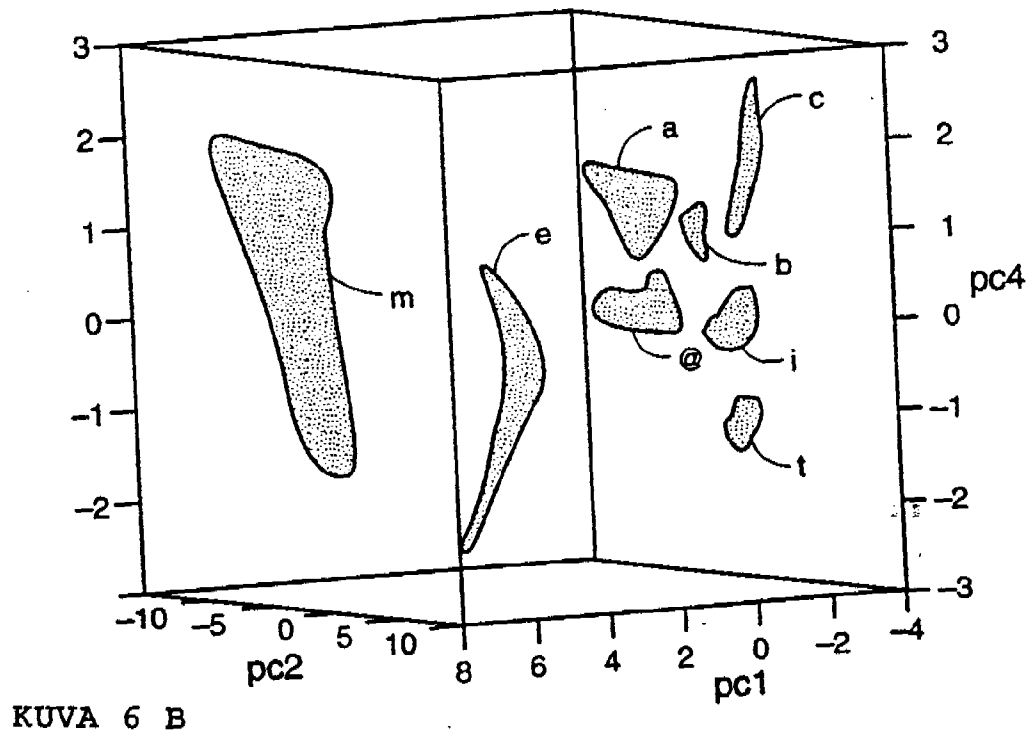
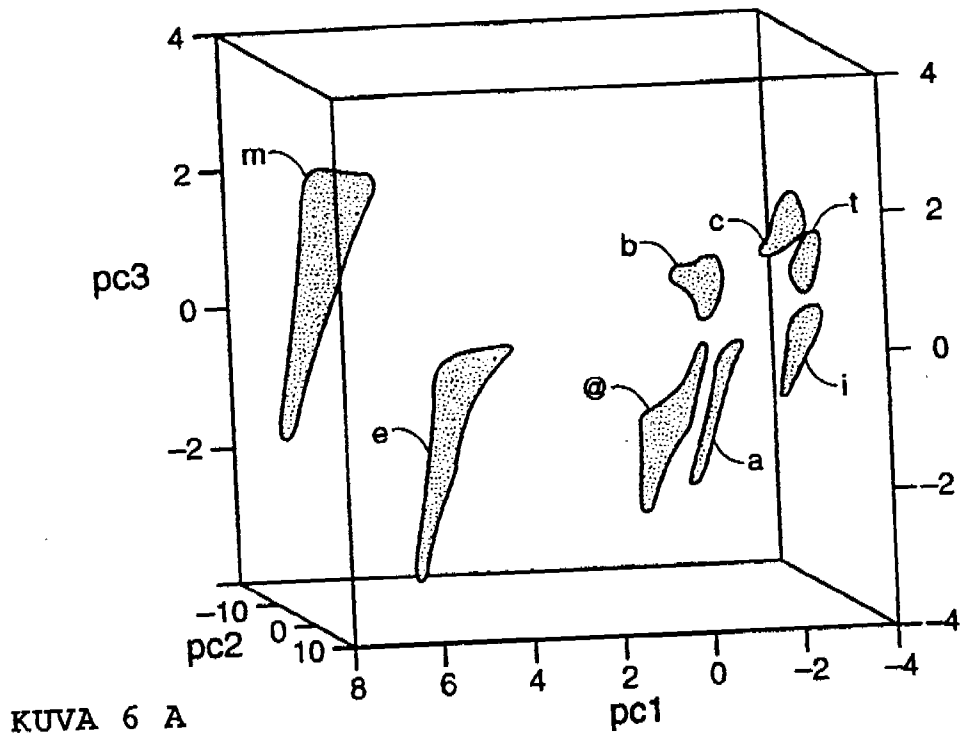


KUVA 3 B



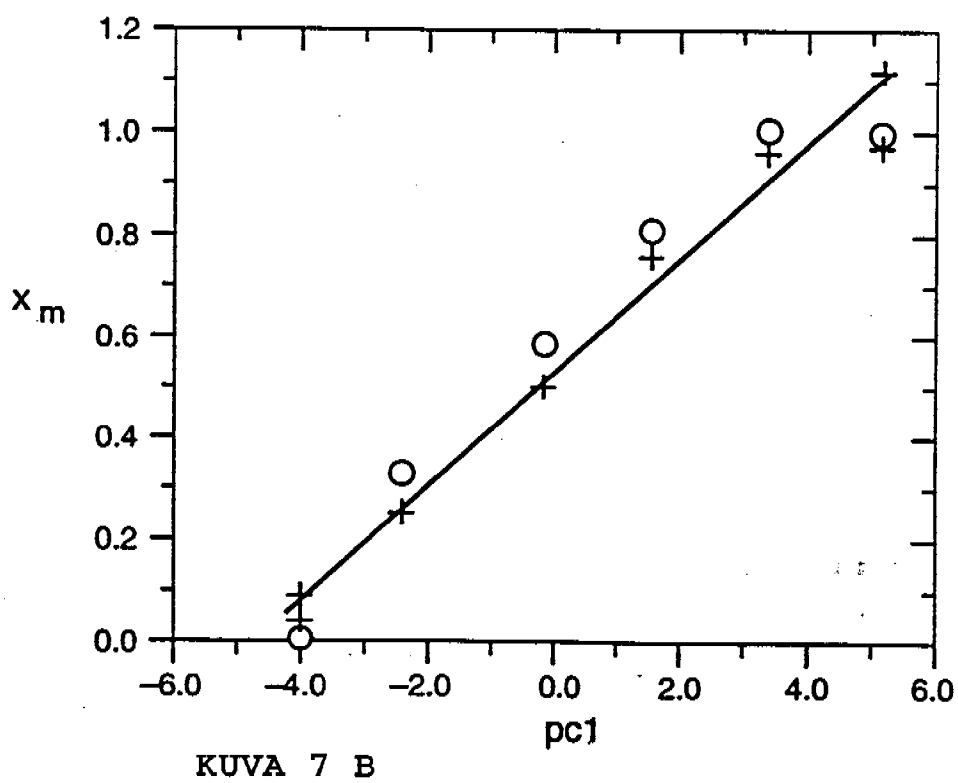
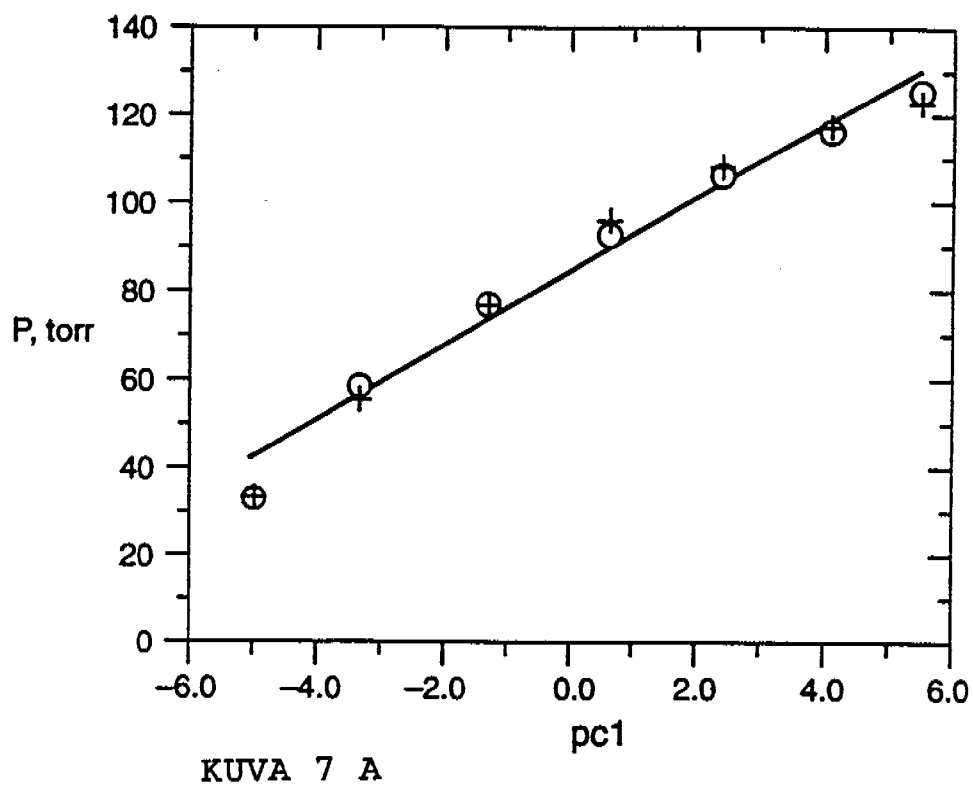


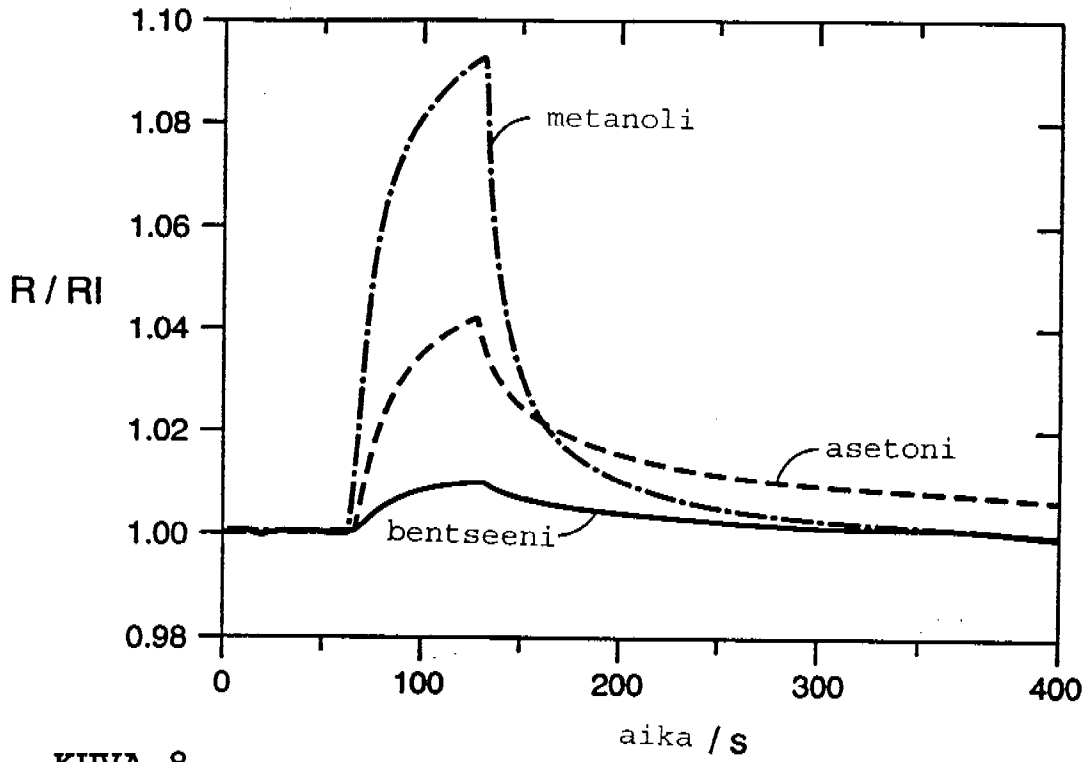
KUVA 5



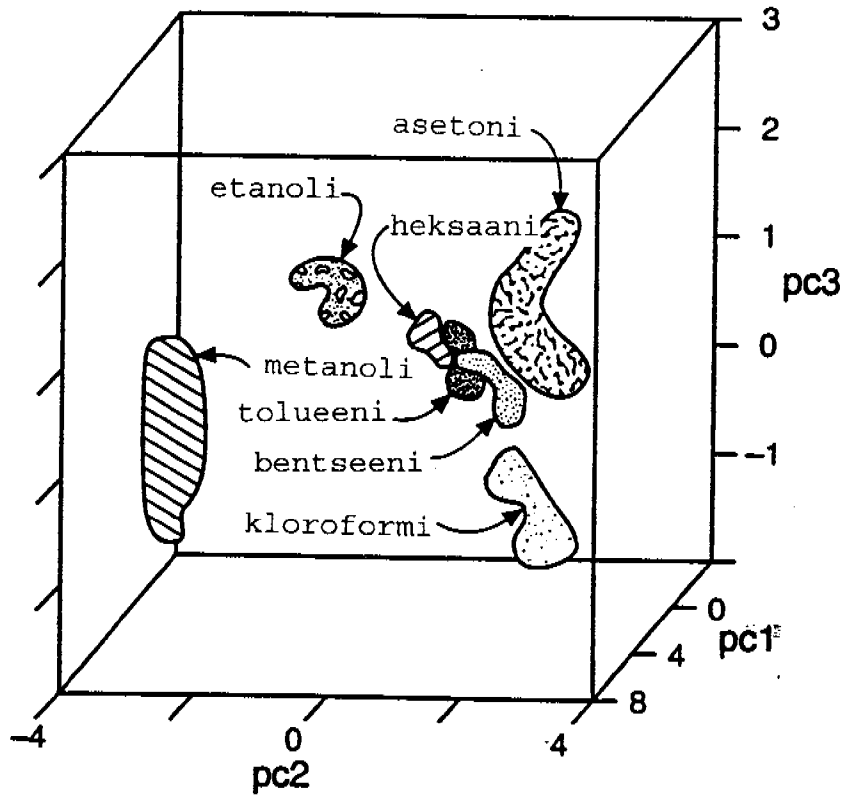
0  
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10

KUYA 6 B





KUVA 8



KUVA 9