



등록특허 10-2428510



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월03일
(11) 등록번호 10-2428510
(24) 등록일자 2022년07월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 33/00 (2006.01) *G01N 21/27* (2006.01)
G01N 21/552 (2014.01) *G01N 21/61* (2006.01)
G01N 21/93 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G01N 33/0006 (2013.01)
G01N 21/274 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7027844

(22) 출원일자(국제) 2018년03월02일
심사청구일자 2021년01월25일

(85) 번역문제출일자 2019년09월23일

(65) 공개번호 10-2020-0004785

(43) 공개일자 2020년01월14일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/055233

(87) 국제공개번호 WO 2018/158458
국제공개일자 2018년09월07일

(30) 우선권주장
1751751 2017년03월03일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문서

(35) 문정기(2011). *Microchimica Acta*, Vol. 172, 2011, pp. 455–464.
W02015102090 A1
Palma et al., *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 121, No. 2, 2007, pp. 629–638.
Lou et al., *Journal of Spectroscopy*, Vol. 2013, Article ID 524071.

(73) 특허권자
꼼미사리아 아 레네르지 아토미끄 에뜨 옥스 에너지스 앤터네이티브즈
프랑스 파리 에프-75015 바띠명 르 뽕낭 데 뤼브룅 25
상뜨로 나쇼날 드 라 러쉐르쉐 상띠피크
프랑스 파리 에프-75016 뤼 미셀 양즈 3
(뒷면에 계속)

(72) 발명자
혜리어, 씨릴
프랑스 그르노블 38000 마흑쓰 도흐므와 므의 43
휴-프로우틴, 얀시아
프랑스 빌리유 38850 암뻬스 디 프이므베어 100
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 이민영

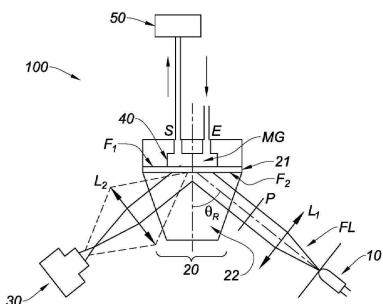
(54) 발명의 명칭 전자코를 캘리브레이션 하는 방법

(57) 요약

본 발명은 전자코를 캘리브레이션 하는 방법에 관한 것으로, 상기 전자코는 표면 상에 배열되고 관심 기체 매체와 접촉할 수 있는 복수의 광학 센서 - 상기 광학 센서는 광자에 의해 여기 될 때 관심 기체 매체의 국부 광학 지수를 나타내는 신호를 전달할 수 있는 - 를 포함하고, 초기 압력 P_0 및 초기 온도 T_0 에서 전자코를 관심 기체

(뒷면에 계속)

대 표 도



매체에 배치한 후, a) 상기 센서를 여기 시키기 위해 센서 방향으로 광자를 방출하는 단계; b) 각각의 센서에 의해 전달된 신호를 측정하는 단계 - 이 측정은 센서의 수만큼 많은 응답을 제공하는 -; c) 상기 관심 기체 매체의 압력 및/또는 온도를 수정하는 단계; d) 단계 b)를 반복하는 단계; 및 e) 각각의 센서에 대해, 보정 계수에 의해 보정된 단계 d)와 b) 사이의 신호 변동이 레퍼런스 - 상기 레퍼런스는 레퍼런스 센서 또는 레퍼런스 센서의 조합에 의해 제공되는 - 에 대한 이들 동일한 단계 사이의 신호 변동과 동일하거나 실질적으로 동일하도록 보정 계수를 결정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법이다. 이러한 방법은 본 경우에 상대적인 물리 캘리브레이션이 상이한 센서 사이에서 수행될 수 있게 한다.

(52) CPC특허분류

G01N 21/553 (2013.01)*G01N 21/61* (2013.01)*G01N 21/93* (2013.01)

(73) 특허권자

유니베르시떼 그르노블 알프스프랑스 에프-38400 세인트-마틴-드헤레스 애비뉴
상트랄 621**에리발레**프랑스 38000 그르노블 뤼 데 자르 에 메티에르
7

(72) 발명자

칼랏, 프란시스-세비어

프랑스 그르노블 38000 클레베흐 므의 2

리바체, 씨어리

프랑스 자히 38560 쉬명 드 레 갸흐지아 419

러셀, 트릿탄

프랑스 그르노블 38100 므아홍 므의 5 비이스

명세서

청구범위

청구항 1

전자코를 캘리브레이션하는 방법에 있어서,
상기 전자코는,
표면 상에 배열되고 관심 기체 매체와 접촉할 수 있는 복수의 광학 센서
를 포함하고,
상기 광학 센서는,
광자에 의해 여기될 때 관심 기체 매체의 국부 광학 지수를 나타내는 신호를 전달할 수 있고,
상기 방법은,
초기 압력 P_0 및 초기 온도 T_0 에서 전자코를 관심 기체 매체에 배치한 후,
a) 상기 센서를 여기 시키기 위해 센서 방향으로 광자를 방출하는 단계;
b) 각각의 센서에 의해 전달된 신호를 측정하는 단계 - 상기 측정은 센서의 수만큼 많은 응답을 제공함 -;
c) 상기 관심 기체 매체의 압력 및 온도 중 적어도 하나를 수정하는 단계;
d) 단계 b)를 반복하는 단계; 및
e) 각각의 센서에 대해, 보정 계수에 의해 보정된 단계 d)와 b) 사이의 신호 변동이 레퍼런스에 대한 이들 동일한 단계 사이의 신호 변동과 동일하거나 실질적으로 동일하도록 보정 계수를 결정하는 단계 - 상기 레퍼런스는 레퍼런스 센서 또는 레퍼런스 센서의 조합에 의해 제공됨 -
를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
단계 a) 이전에,
상기 관심 기체 매체의 초기 압력 P_0 및 초기 온도 T_0 중 적어도 하나가 결정되는
방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 단계 b) 또는 d)에서 수행되는 측정은,
0.1 초 내지 60 분 사이의 기간에 걸쳐 수행된 후 평균화되는
방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 e)를 실시하기 전에,

상기 관심 기체 매체의 압력 및 온도 중 적어도 하나가 이미 측정된 관심 기체 매체의 압력 및 온도 중 적어도 하나와 상이하도록,

단계 c) 및 d)를 N 번 반복하고,

N은 1 이상의 자연수인

방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 c)에서, 상기 관심 기체 매체의 압력 및 온도 중 적어도 하나는 다른 알려진 값으로 수정되는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

단계 c)에서,

상기 관심 기체 매체의 압력은 +10mbar와 +2bar 사이의 값 또는 -10mbar 내지 -900mbar 사이의 값에 의하여 수정되는 것, 및

상기 관심 기체 매체의 온도는 +1 °C와 +100 °C 사이의 값 또는 -1 °C와 -50 °C 사이의 값에 의하여 수정되는 것

중 적어도 하나인

방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

단계 e) 직전에, 상기 관심 기체 매체의 압력 및 온도 중 적어도 하나를 초기 압력 P_0 및 초기 온도 T_0 중 적어도 하나로 수정하는 단계

로 구성된 추가 단계가 수행되는

방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 광학 센서는,

플라스몬 효과 센서, 또는

굴절계에 의해 작동할 수 있는 센서

로부터 선택되는

방법.

청구항 9

전자코를 캘리브레이션 하는 방법에 있어서,

상기 전자코는,

표면 상에 배열되고 관심 기체 매체와 접촉할 수 있는 복수의 광학 센서

를 포함하고,

상기 광학 센서는,

광자에 의해 여기될 때 관심 기체 매체의 국부 광학 지수를 나타내는 신호를 전달할 수 있고,

상기 방법은,

초기 압력 P_0 및 초기 온도 T_0 에서 전자코를 관심 기체 매체에 배치한 후,

a) 상기 관심 기체 매체의 초기 압력 P_0 및 초기 온도 T_0 를 결정하는 단계;

b) 상기 센서를 여기 시키기 위해 광 센서 방향으로 광자를 방출하는 단계;

c) 각각의 광 센서에 의해 전달된 신호를 측정하는 단계 - 상기 측정은 광 센서의 수만큼 많은 응답을 제공함 -;

d) 상기 관심 기체 매체의 압력 및 온도 중 적어도 하나를 다른 또는 다른 알려진 값으로 수정하는 단계;

e) 단계 c)를 반복하는 단계; 및

f) 각각의 센서에 대해, 단계 c) 및 e)에서 수행된 측정을 사용하여 상기 관심 기체 매체의 광학 지수의 진화를 계산하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

단계 a) 이전에, 상기 기체 매체의 압력 및 온도 중 적어도 하나는 미리 결정된 값으로 조정되는

방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 c) 또는 e)에서 수행되는 측정은,,

0.1 초 내지 60 분 사이의 기간에 걸쳐 수행된 후 평균화되는

방법.

청구항 12

제9항 또는 제10항에 있어서,

단계 f)를 실시하기 전에,

상기 관심 기체 매체의 압력 또는 온도가 이미 측정된 관심 기체 매체의 압력 또는 온도와 상이하도록,
단계 d) 및 e)를 N 번 반복하고,
N은 1 이상의 자연수인
방법.

청구항 13

제9항 또는 제10항에 있어서,
단계 d)에서,
상기 관심 기체 매체의 압력은 +10mbar와 +2bar 사이의 값 또는 -10mbar 내지 -900mbar 사이의 값에 의하여 수정되는 것, 및
상기 관심 기체 매체의 온도는 +1 °C와 +100 °C 사이의 값 또는 -1 °C와 -50 °C 사이의 값에 의하여 수정되는 것
중 적어도 하나인
방법.

청구항 14

제9항 또는 제10항에 있어서,
단계 f) 직전에, 초기 압력 P_0 및 초기 온도 T_0 중 적어도 하나에서 상기 관심 기체 매체의 압력 및 온도 중 적어도 하나를 수정하는 단계
로 구성된 추가 단계가 수행되는
방법.

청구항 15

제9항 또는 제10항에 있어서,
상기 광학 센서는,
플라스몬 효과 센서, 또는
굴절계에 의해 작동할 수 있는 센서
로부터 선택되는
방법.

청구항 16

제3항에 있어서,
상기 단계 b) 또는 d)에서 수행되는 측정은,
1 초 내지 10 분 사이의 기간에 걸쳐 수행된 후 평균화되는

방법.

청구항 17

제5항에 있어서,

단계 c)에서,

상기 관심 기체 매체의 압력은 +50mbar와 +150mbar 사이의 값 또는 -50mbar 내지 -150mbar 사이의 값에 의하여 수정되는 것, 및

상기 관심 기체 매체의 온도는 +5 °C와 +15 °C 사이의 값 또는 -5 °C와 -15 °C 사이의 값에 의하여 수정되는 것 중 적어도 하나인

방법.

청구항 18

제8항에 있어서,

상기 플라스몬 효과 센서는,

평평한 표면, 광섬유 또는 나노캐비티 상에 있거나,

상기 굴절계에 의해 작동할 수 있는 센서는,

공진기 센서인

방법.

청구항 19

제11항에 있어서,

상기 단계 c) 또는 e)에서 수행되는 측정은,

1 초 내지 10 분 사이의 기간에 걸쳐 수행된 후 평균화되는

방법.

청구항 20

제9항 또는 제10항에 있어서,

단계 d)에서,

상기 관심 기체 매체의 압력은 +50mbar와 +150mbar 사이의 값 또는 -50mbar 내지 -150mbar 사이의 값에 의하여 수정되는 것, 및

상기 관심 기체 매체의 온도는 +5 °C와 +15 °C 사이의 값 또는 -5 °C 및 -15 °C 사이의 값으로 수정되는 것 중 적어도 하나인

방법.

청구항 21

제15항에 있어서,
 상기 플라스몬 효과 센서는,
 평평한 표면, 광섬유 또는 나노캐비티 상에 있거나,
 상기 굴절계에 의해 작동할 수 있는 센서는,
 공진기 센서인
 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 전자코를 캘리브레이션 하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

전자코는 일반적으로 기체 샘플에서 화학적 또는 생물학적 분석물(analyte)과 같은 표적 화합물의 존재를 인식하도록 설계된 여러 센서로 구성된다.

센서는 일반적으로 특정 표적 화합물에 한정되지 않는다. 또한, 주어진 응용에서, 일반적으로 인식 각인(recognition imprint)을 제공하는 전자코의 상이한 센서에 의해 제공된 데이터와, 예를 들어 해당 표적 화합물(target compound)에 대한 사전 학습으로부터 생성된 레퍼런스 데이터(reference data) 사이의 비교가 이루어진다.

사용 중에 인식 각인을 얻는 것으로 알려진 기술 중 하나는 표면 플라스몬 공진 영상(surface plasmon resonance imaging)이다("표면 플라스몬 공진"에 대한 약어 SPR에 의해 공지됨). 이 기술은 전자코의 각 센서와 대상 화합물의 상호 작용을 특징으로 하는 광학 지수(광학 지수 = 굴절률)의 국소 변화를 감지한다.

그러나, 주어진 표적 화합물을 갖는 각각의 전자코 센서의 화학적 친화도가 처음에는 알려지지 않고, 표적 화합물의 인식을 위해 모든 센서의 각인 만이 고려되기 때문에, 각 센서는 서로에 대해 그리고 한 실험에서 다른 실험에 대해 재현 가능하게 반응해야 한다. 이와 유사하게, 특히 다른 제조 배치의 다른 전자코가 재현 가능한 답변을 줄 수 있어야 한다.

재현성과 관련하여 이러한 동일한 어려움은 특정 표적 화합물에 맞게 설계된 센서에서 발생한다.

그렇지 않으면 레퍼런스 데이터와 비교할 수 있는 신뢰할 수 있는 인식 각인을 얻을 수 없다.

실제로 전자코의 제조에는 모든 주의가 필요하지만 센서는 이상적인 설계와 약간 다르다. 전자코를 캘리브레이션 하는 데 사용할 수 있는 몇 가지 기술이 이미 있다.

첫 번째 기술은 웹 사이트 <http://www.permapure.com/wp-content/uploads/2013/01/calibration.pdf>에서 액세스 할 수 있는 "기체 센서 캘리브레이션"이라는 제목의 2016년 6월 14일 퍼마퓨어(Permapure)의 문서에서 제안되었으며, 이는 헨리 제이. 맥데모트(Henry J. McDermott)의 "독성 노출을 위한 공기 모니터링(Air Monitoring for Toxic exposure)" 제목의 논문(2004년 2판, John Wiley & Sons Inc. pp. 161-173)(D1)로부터 왔다.

이 기술에서, 유기 레퍼런스 화합물을 함유하는 기체를 주입함으로써 캘리브레이션이 수행된다.

두 번째 기술은 다른 농도로 유기 레퍼런스 화합물을 주입한 후 예측 모델(prediction model)을 사용하는 것이다. 이것은 티안 등의(Tian & al.)의 "예측 모델에 기초한 반도체 기체 센서의 온라인 캘리브레이션(On-line calibration of semiconductor gas sensors based on, prediction model)" 제목의 2013년 9월의 논문(J. of computer, vol. 8, p. 2013년 9월 2204)(D2)에 의해 제안된 것이다.

이 두 가지 기술의 경우, 모든 센서에 공통적 인 자극은 레퍼런스 유기 화합물을 기반으로 한다. 우리는 화학 캘리브레이션에 대해 이야기하고 있다.

또한 실제로 다양한 전자코를 얻으려면 몇 가지 유기 레퍼런스 화합물이 필요하다.

그러나, 이들 기술을 사용하여, 레퍼런스 유기 화합물의 농도에 따라, 또는 하나의 레퍼런스 유기 화합물에서 다른 레퍼런스 유기 화합물로 전환함으로써, 전자코의 상이한 센서 사이에 별개의 친화성이 존재할 수 있다.

이는 캘리브레이션 품질에 해롭다. 또한, 이러한 유형의 캘리브레이션은 때로는 다양한 유기 레퍼런스 화합물이 필요하기 때문에 실용적이지 않다.

본 발명의 목적 중 하나는 따라서 상기 언급된 단점 중 적어도 하나를 갖지 않는 전자코를 캘리브레이션 하는 방법을 제안하는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

이 목표를 달성하기 위해, 본 발명은 전자코(electronic nose)를 캘리브레이션(calibrate)하는 방법을 제안하고, 전자코는 표면 상에 배열되고 관심 기체 매체(gaseous medium of interest)와 접촉할 수 있는 복수의 광학 센서(optical sensors) - 광학 센서는 광자에 의해 여기(excited)될 때 관심 기체 매체의 국부 광학 지수(local optical index)를 나타내는 신호를 전달(deliver)할 수 있음 - 를 포함하고, 방법은 초기 압력(initial pressure) P_0 및 초기 온도(initial temperature) T_0 에서 전자코를 관심 기체 매체에 배치한 후;

- a) 상기 센서를 여기시키기 위해 센서 방향으로 광자를 방출(emit)하는 단계;
- b) 각각의 센서에 의해 전달된 신호를 측정(measure)하는 단계 - 이 측정은 센서의 수만큼 많은 응답(respons e)을 제공함 -;
- c) 상기 관심 기체 매체의 압력 및/또는 온도를 수정(modify)하는 단계;
- d) 단계 b)를 반복하는 단계; 및
- e) 각각의 센서에 대해, 보정 계수(correction factor)에 의해 보정된 단계 d)와 b) 사이의 신호 변동(variation in the signal)이 레퍼런스(reference) - 상기 레퍼런스는 레퍼런스 센서(reference sensor) 또는 레퍼런스 센서의 조합에 의해 제공됨 - 에 대한 이들 동일한 단계 사이의 신호 변동과 동일하거나 실질적으로 동일하도록 보정 계수를 결정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법이다.

사용된 판독 방법으로 인한 국소 광학 지수(optical index)의 변화에 대한 감도를 고려할 때 센서는 온도 및/또는 압력에 본질적으로 민감하다는 점을 상기해야 한다. 이는 당업자에 의해 단점으로 간주된다.

따라서, 본 발명의 맥락에서, 물리 캘리브레이션을 수행하기 위해 이 감도를 사용하는 것이 제안된다는 것이 이해된다.

본 발명에 따른 방법은 단독으로 또는 조합하여 다음 특성 중 적어도 하나를 포함할 수 있다:

- 단계 a) 이전에, 관심 기체 매체의 초기 압력 P_0 및/또는 초기 온도 T_0 가 결정되고;
- 단계 b) 또는 d)에서 수행되는 측정, 예를 들어 반사율 또는 투과율 측정은, 0.1 초 내지 60 분 사이, 바람직 하게는 1 초 내지 10 분 사이의 기간에 걸쳐 수행된 후 평균화되고;
- 단계 e)를 실시하기 전에, 관심 기체 매체의 압력 및/또는 온도가 이미 측정된 관심 기체 매체의 압력 및/또는 온도와 상이하도록, 단계 c) 및 d)를 N 번 - N은 1 이상의 자연수(natural integer)임 - 반복하고;
- 단계 c)에서, 상기 관심 기체 매체의 압력 및/또는 온도는 다른 알려진 값으로 수정되고;
- 단계 c)에서, 상기 관심 기체 매체의 압력은 +10mbar와 +2bar 사이의 값, 바람직하게는 +50mbar와 +150mbar 사이의 값 또는 -10mbar 내지 -900mbar 사이의 값, 바람직하게는 -50mbar 내지 -150mbar 사이의 값으로 수정된; 및/또는 상기 관심 기체 매체의 온도는 +1 °C와 +100 °C 사이의 값, 바람직하게는 +5 °C와 +15 °C 사이의 값 또는 -1 °C와 -50 °C 사이의 값, 바람직하게는 -5 °C 및 -15 °C 사이의 값으로 수정되고;
- 단계 e) 직전에, 상기 관심 기체 매체의 압력 및/또는 온도를 초기 압력 P_0 및/또는 초기 온도 T_0 로 수정하는

단계로 구성되고;

- 상기 광학 센서는, 예를 들어, 광섬유, 나노캐비티(nanocavities), 또는 평평한 표면(flat surface) 상에 있는, 플라스몬 효과 센서(plasmon effect sensor), 또는 굴절계(refractometry)에 의해 작동할 수 있는 센서(예를 들어 공진기 센서(resonator sensor))로부터 선택된다.

이 동일한 목적을 달성하기 위해, 발명은 또한 전자코를 캘리브레이션 하는 방법을 제안하고, 전자코는 표면 상에 배열되고 관심 기체 매체와 접촉할 수 있는 복수의 광학 센서 - 광학 센서는 광자에 의해 여기 될 때 관심 기체 매체의 국부 광학 지수를 나타내는 신호를 전달할 수 있는 - 를 포함하고, 방법은 초기 압력 P_0 및 초기 온도 T_0 에서 전자코를 관심 기체 매체에 배치한 후;

- a) 상기 관심 기체 매체의 초기 압력 P_0 및 초기 온도 T_0 를 결정하는 단계;
- b) 상기 센서를 여기 시키기 위해 광 센서 방향으로 광자를 방출하는 단계;
- c) 각각의 광 센서에 의해 전달된 신호를 측정하는 단계 - 이 측정은 광 센서가 있는 한 많은 응답을 제공하는 -;
- d) 상기 관심 기체 매체의 압력 및/또는 온도를 다른 또는 다른 알려진 값으로 수정하는 단계;
- e) 단계 c)를 반복하는 단계; 및
- f) 각각의 센서에 대해, 단계 c) 및 e)에서 수행된 측정을 사용하여 상기 관심 기체 매체의 광학 지수의 진화(evolution)를 계산하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법이다.

본 발명에 따른 이 방법은 단독으로 또는 조합하여 다음 특성 중 적어도 하나를 포함할 수 있다:

- 단계 a) 이전에, 상기 기체 매체의 압력 및/또는 온도는 미리 결정된 값으로 조정되고;
- 상기 단계 c) 또는 e)에서 수행되는 측정, 예를 들어 반사율 또는 투과율 측정은 0.1 초 내지 60 분 사이, 바람직하게는 1 초 내지 10 분 사이의 기간에 걸쳐 수행된 후 평균화되고;
- 단계 f)를 실시하기 전에, 상기 관심 기체 매체의 적절한 압력 및/또는 온도가 이미 측정된 관심 기체 매체의 적절한 압력 및/또는 온도와 상이하도록, 단계 d) 및 e)를 N 번 - N은 1 이상의 자연수 인 - 반복하고;
- 단계 d)에서, 상기 관심 기체 매체의 압력은 +10mbar와 +2bar 사이의 값, 바람직하게는 +50mbar와 +150mbar 사이의 값 또는 -10mbar 내지 -900mbar 사이의 값, 바람직하게는 -50mbar 내지 -150mbar 사이의 값으로 수정된다; 및/또는 상기 관심 기체 매체의 온도는 +1 °C와 +100 °C 사이의 값, 바람직하게는 +5 °C와 +15 °C 사이의 값 또는 -1 °C와 -50 °C 사이의 값, 바람직하게는 -5 °C 및 -15 °C 사이의 값으로 수정되고;
- 단계 f) 직전에, 초기 압력 P_0 및/또는 초기 온도 T_0 에서 상기 관심 기체 매체의 압력 및/또는 온도를 수정하는 단계로 구성된 추가 단계가 수행되고;
- 광학 센서는, 예를 들어 광섬유 또는 나노캐비티 또는 평평한 평면 상에 있는, 플라스몬 효과 센서, 또는 굴절계에 의해 작동할 수 있는 센서(예를 들어 공진기 센서)로부터 선택된다.

도면의 간단한 설명

본 발명의 다른 특징, 목적 및 장점은 예로서 주어진 첨부 도면을 참조하여 이루어진 설명으로부터 나타날 것이다.

도 1은 전자코와 연관된 기체 매체의 반사율 측정 및 압력 진화(pressure evolution)에 기초하여 본 발명에 따른 방법을 구현하기 위한 가능한 서비스를 나타낸다;

도 2는 전자코의 센서가 보이는 위에서 언급한 서비스에서 생성된 전형적인 이미지이다.

도 3은 기체 매체로서 건조 공기를 사용하여 도 1 및 2의 설치로 수행된 반사율 측정 결과를 나타낸다;

도 4a 내지 4c를 포함하는 도 4는 분석물로서 공기(건조) 및 에탄올을 함유하는 기체 매체와 함께 도 1 및 2의 설치로 수행될 수 있는 적용 사례를 나타낸다;

도 5는 전자코와 관련된 기체 매체의 반사율 측정 및 온도 진화(temperature evolution)에 기초하여 본 발명에 따른 방법을 구현하기 위한 도 1 및 2의 설치의 변형을 나타낸다;

도 6은 전자코와 관련된 기체 매체의 투과율 측정 및 압력 및 온도 진화에 기초하여 본 발명에 따른 방법을 구현하기 위한 도 1 및 도 2에서의 설비의 다른 변형을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

도 1은 본 발명에 따른 전자코 캘리브레이션 방법을 구현하기 위한 실험 설비(100)의 예를 도시한다.

이 실험 설비(100)는 주어진 광장을 방출할 수 있는 광원(10), 예를 들어 LED, 전자코(20) 및 광학 프로브(30), 예를 들어 CCD 카메라를 포함한다. 광원(10)과 전자코(20) 사이에는 렌즈(L1) 및 편광자(P)가 제공될 수 있다. 전자코(20)와 광학 프로브(30) 사이에 렌즈(L2)가 또한 제공될 수 있다.

광학 프로브(30)는 광원(20)과 동일한 금속층(21)의 측면에 배열된다. 따라서, 이 실험 설비(100)는 반사 측정이 이루어질 수 있게 한다.

전자코(20)는 금속층(21)을 포함하며, 이 경우에는 금(Au)으로 평평하다.

전자코(20)는 또한 금속층(21)의 제1면(F1) 및 금속층(21)의 제1면(F1) 상에 배열된 복수의 센서(C_1, \dots, C_N)를 포함하고, 상기 센서는 본질적으로 유전체에 의해 기체 매체와 접촉한다. 다른 전자코와 마찬가지로, 전자코의 많은 광학 센서 중에서 화학적 감도가 다른 광학 센서가 두 개 이상 있다.

전자코(20)는 또한 상기 금속층(21)을 위한 지지부(22)를 포함한다. 지지부(22)는 금속층(21)의 제2면(F2)에 대해 배열되며, 상기 제2면(F2)은 상기 제1면(F1)과 반대이다. 일반적으로, 지지부(22)는 광원(10)이 방출하고자 하는 광장에서 투명하고 기체 매체의 광학 지수 n_g 보다 높은 광학 지수 n_s 를 갖는 유전체 재료로부터 선택된다(광학 지수 = 굴절률). 이 경우 유리로 만들어진 프리즘이다. 금속층(21)의 제2면(F2)과 지지부(22) 사이에 지지부(22)상의 금속층(21)의 접착을 보장하기 위해, 예를 들어 크롬(Cr)으로 제조된 다른 얇은 금속층(도시되지 않음)이 제공된다.

이러한 설비(100)는 기체 매체와 접촉하는 금속층(21)의 제1면에 플라즈몬 공진을 발생시킬 수 있다. 보다 정확하게는, 광빔(Fluorescence)의 전파 방향과 금속층(21)에 대한 법선 사이의 입사각을 정의하면 다음과 같은 관계를 정의할 수 있다.

$$n_s \sin(\theta_R) = \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_g}{\varepsilon_m + \varepsilon_g}} \quad (R1)$$

여기서,

n_s 는 지지부(22)의 굴절반사율,

ε_m 은 금속층(21)을 형성하는 금속의 유전율,

ε_g 는 기체 매체 MG의 유전율, 및

θ_R 은 플라즈몬 공진의 입사각이다.

관계식(R1)은 광원(10)에 의해 방출된 광빔(Fluorescence)의 광장을 암시적으로 포함한다. 실제로, 예를 들어, 기체 매체(MG)의 광학 지수 n_g 및 그 유전율 ε_g 는 광장에 의존한다.

따라서, 광빔(Fluorescence)의 주어진 광장, 주어진 금속층(21)(금속 재료의 성질) 및 주어진 기체 매체(MG)에 대해, 상기 정의된 바와 같이 입사각(θ_R)이 있으며, 이는 플라즈몬 공진을 얻을 수 있게 한다.

따라서 이 실험 설비(100)는 크레츄만의 구성(Kretschmann's configuration)의 특성을 대신한다.

이러한 크레츄만의 구성의 제조는 당업자에게 공지되어 있으므로 특정되지 않는다. 그러나, 더 많은 정보를 위해, 구돈 등 (Guedon & al.)의 "표면 플라스몬 이미징에 의한 실시간, 평행, 라벨이 없는 폴리피롤 기반 DNA

센서의 특성 및 최적화(Characterization and Optimization of a Real-Time, Parallel, Label-Free, Polypyrrole based DNA Sensor by Surface Plasmon Imaging)" 논문(Anal. Chem. 2000, vol. 72, pp. 6003-6009)을 참조할 수 있다.

이 경우에 플라즈마 공진은 금속층과 기체 매체 사이의 계면에서 플라즈몬 파를 유도할 수 있다. 그 진폭은 광학 인덱스의 변동 또는 반사율의 변동과 같은 광학 특성의 국부적 변동을 양호한 감도로 관찰할 수 있게 한다. 또한, 플라즈몬 공진의 경우, 센서(C_1, \dots, C_N)에 의해 전달된 신호는 특히 반사율의 변동을 나타낼 수 있다.

출원인은 실험 설비(100)를 사용하여 기체상 매체(MG)의 압력 및/또는 온도를 변화시킴으로써 이 경우에 센서에 대한 캘리브레이션을 수행할 수 있음을 알 수 있었다.

상대 캘리브레이션으로 우리는 서로에 대한 센서의 캘리브레이션을 의미하며, 더 정확하게는 센서를 레퍼런스로 선택하거나 센서를 레퍼런스로 선택하여, 다른 센서들은 이 레퍼런스 센서 또는 레퍼런스로서 센서들의 조합에 대하여 캘리브레이션 된다. 따라서, 레퍼런스 센서는 전자코의 상이한 광학 센서들 중에서 선택된 센서이거나 유사하게, 레퍼런스 센서의 조합은 전자코의 다른 광학 센서 중에서 선택된 센서 세트이다. 이 상대 캘리브레이션에서, 모든 센서에서 동일한 응답을 보장하기 위해 항상 필요한 공통 자극이 있다. 이 공통 자극은 기체 매체 MG의 압력 및/또는 온도이다. 그러나 상대 캘리브레이션을 수행하기 위해 공통 자극에 대한 정확한 지식(값)이 필요하지 않다.

다른 한편으로, 이 상대 캘리브레이션은 사용 중일 때(예를 들어, 캘리브레이션 후 및 감지하기 위해) 전자코를 캘리브레이션할 수 없다. 예를 들어, 특정 표적 화합물의 존재), 크레츄만의 구성 유형의 장치의 사용은 특정 표적 화합물을 특성화 할 수 있는 국소 광학 지수 변동의 절대 값을 제공할 것이다.

그러나, 화학 캘리브레이션은 예를 들어 공장에서 미리 수행할 수 있다. 이 화학 캘리브레이션은 문서 D1 또는 D2에 기술된 것과 같은 공지된 기술을 사용하여 수행될 수 있다.

이 경우, 본 발명의 일부로서 수행되는 상대 캘리브레이션은 전자코가 사용될 수 있도록 캘리브레이션 될 수 있게 한다.

실험 설비(100)는 공통 압력 자극을 보장하도록 보다 정확하게 설계되었다.

이를 위해, 금속층(21) 및 그 센서는 입력 E 및 출력 S를 갖는 챔버(40)에 수용된다.

출력 S는 펌프(50)에 연결되어 챔버에 완벽하게 제어된 기체 흐름을 공급한다. 이는 기체 유량이 챔버에서 층류 기체 유량을 얻도록 제어됨을 의미한다. 실제로 기체 유량의 압력과 속도 사이에는 연관성이 있다. 일반적으로 뉴턴 유체의 경우 베르누이의 관계(Bernoulli's relationship)에 의존할 수 있다.

본 발명에 따른 제1 방법은 전자코를 캘리브레이션 하는 방법이며, 상기 전자코(20)는 표면 상에 배열되고 관심 기체 매체와 접촉할 수 있는 복수의 광학 센서 - 상기 광학 센서는 광자에 의해 여기 될 때 관심 기체 매체의 국부 광학 지수를 나타내는 신호를 전달할 수 있는 - 를 포함하고, 초기 압력 P_0 및 초기 온도 T_0 에서 전자코를 관심 기체 매체에 배치한 후,

- 상기 센서를 여기 시키기 위해 광 센서의 방향으로 광자를 방출하는 단계;
- 각각의 광 센서에 의해 전달된 신호를 측정하는 단계- 이 측정은 광 센서가 있는 한 많은 응답을 제공하는 -;
- 상기 관심 기체 매체의 압력 및/또는 온도를 수정하는 단계;
- 단계 b)를 반복하는 단계; 및
- 각각의 센서에 대해, 보정 계수에 의해 보정된 단계 d)와 b) 사이의 신호 변동이 레퍼런스 - 상기 레퍼런스는 레퍼런스 센서 또는 레퍼런스 센서의 조합에 의해 제공되는 - 에 대한 이를 동일한 단계 사이의 신호 변동과 동일하거나 실질적으로 동일하도록 보정 계수를 결정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법이다.

이 제1 캘리브레이션 방법을 사용하면 상대 캘리브레이션을 수행할 수 있다.

실제로, 다양한 센서에 대한 보정 계수가 결정되면 전자코의 캘리브레이션이 수행된다. 이 전자코로 효과적인 측정을 시작하기 전에 만 고려해야 한다. 이 제1 방법이 실험 설비(100)로 구현되는 예가 아래에 제공된다.

도 2는 금속층(21) 및 그 센서 (C_1, \dots, C_N)의 도면이다.

금으로 제조된 금속층(21)은 632nm의 파장에서 복합 유전율 ε_m 을 가지며, 이는 $\varepsilon_m = \varepsilon_r + i * \varepsilon_i = -11.6 + i * 1.5 (i^2 = -1)$ 로 표현된다.

게다가, 모든 광학 센서는 휴 등(Hue & al)의 "전자 혼 기반 분석을 위한 지속적인 진화 프로파일(Continuous evolution profiles for electronic-tongue-based analysis)" 제목의 논문(Angewandte Chem. Int. Ed. 2012, vol. 51, pp. 10394-10398)에서 제안된 기술에 의해 운영되고, 예를 들어, 데카터올을 사용하여 표면 기능 후에 얻어진 광학 센서는 모두 등근 형태이다.

모든 센서에 대해 측정할 수 있다. 그럼에도 불구하고 템포의 목적으로, 여기에서 4 개만 선택하도록 선택되었다. 캘리브레이션 중에 응답이 필요하지 않은 센서를 덮는 마스크를 제공하여 쉽게 수행할 수 있다.

기체 매체 MG는 건조한 공기이다.

실험이 수행되는 챔버 내 건조 공기의 압력 및 온도는 초기 압력이 $P_0 = 1,063 \text{ bar}$ 이고 온도 $T_0 = 25^\circ\text{C}$ 가 되도록 한다. 다시 말해, 상대 캘리브레이션을 얻기 위해, 이 데이터 T_0, P_0 을 알 필요는 없다. 그러나 이것은 화학 캘리브레이션을 수행하는 데 중요하다.

게다가, 이들 값은 관계식(R1)에 의해 플라즈몬 공진을 얻을 수 있는 이론적인 입사각을 계산할 수 있게 한다.

광빔(FL)의 파장(λ)은 $\lambda = 632\text{nm}$ 가 되도록 한다.

이러한 조건(T_0, P_0 및 λ)에서, 기체 매체의 상대 정적 유전율 $\varepsilon_g/\varepsilon_0$ 는 $\varepsilon_g/\varepsilon_0 = 1.00058986$ 이 되도록 되며 여기서 ε_0 은 진공 유전율이다.

또한 이미 표시된 바와 같이, 지지대(22)는 유리로 만들어진 프리즘이고, 정확하게 배향되어 있다. 광학 지수는 $n_s = 1.51$ 이다.

이 다른 가치들로 부터, 그런 다음 관계식(R1)에 따라 플라즈몬 공진을 얻을 수 있게 해주는 사전에 정의된 입사각 Θ_R 이 $\Theta_R = 43^\circ$ 인 것으로 추론한다.

대안으로서, 이 각도는 실험적으로 검색될 수 있음에 유의해야 한다.

그 후, 압력 P_0 에서 4 개의 선택된 센서 각각의 반사율 응답을 얻을 수 있다. 이들 센서 각각에 대한 반사율 변동의 획득은 각 센서에 대해 측정 정확도를 향상시키기 위해 유리하게 평균화 되는 소정 수의 값을 얻기 위해 이 경우 몇 분에 걸쳐 수행된다.

다음 단계를 수행하기 위해, 압력 점프, 이 경우 100mbar의 양압 점프가 수행되어 압력을 $P_1 = 1.163\text{mbar}$ 의 값으로 설정한다. 동시에 실내 온도는 변경되지 않는다.

이 예에서, 단계 b) 및 c)를 7 회 반복하여 8 개의 압력 레벨을 정의하도록 선택되었다.

반사율 측정 결과는 도 3에 나와 있다(광 센서 C_1, \dots, C_N 의 신호). 이 도 3은 시간이 지남에 따라 그리고 4 개의 선택된 센서 각각에 대한 반사율 변동(%)의 진화를 보여준다. 반사율(%)은 광원에 의해 전송된 광빔의 강도에 대한 광학 프로브에 의해 수신된 광빔의 강도의 비에 의해 정의된다.

어느 정도, 기체 매체의 여러 압력 수준이 시간에 걸쳐 구현되며, 측정된 반사율 또한 수준의 형태임이 관찰될 수 있다.

이러한 결과는 플라즈몬 공진 장치를 사용하여 이 기체 매체의 압력을 공통 자극으로 하여 기체 매체의 압력의 영향을 측정할 수 있음을 보여준다.

이러한 결과는 또한 압력이 더 이상 실험 설비가 초기에 준비된 레퍼런스 압력 P_0 이 아닐 때 각 센서의 반사율 응답에 차이가 있기 때문에 다양한 센서의 캘리브레이션이 필요하다는 것을 보여준다. 실제로 센서가 동일한 조건(기체 매체의 온도 및 압력, 파장, 특히 기체 매체의 유전율을 정의하기 위해) 하에서 상이한 반사율을 제공한다면, 이것은 각 센서가 동일한 플라즈몬 공진 각도(참조 관계식(R1))를 보지 못하거나 예를 들어 센서를 형

성하는 화합물, 즉 플라즈몬 공진 피크와 관련하여 이들이 서로 오프셋 되어 있다.

따라서, 일단 도 3의 결과가 얻어지면, 단계 e)가 구현된다.

이를 위해, 이 경우, 모든 압력 수준에 대해 반사율 변동이 올바른 것으로 간주되는 센서가 레퍼런스로 선택되었다.

다른 각 센서와 각 압력 레벨에서, 그 다음 단계 d)와 b) 사이의 신호 차이(여기서 반사율 변동의 차이)가 레퍼런스 센서의 반사율 변동과 동일하거나 실질적으로 동일하도록 보정 계수가 결정되었다.

예를 들어, 도 3에서 1.463 bar의 압력에서, 레퍼런스 센서 C1은 측정된 반사율 변화가 0.54 %로 정확하고, 센서 C4는 측정된 반사율 변화가 0.42 %임을 나타낸다. 센서 C4의 경우, 보정 계수(correction factor)는 센서 C4의 보정된 반사율 변동을 얻기 위해 54/42이고, 레퍼런스 센서의 반사율 변동과 동일하거나 0.54 %이다.

화학 캘리브레이션이 이미 수행된 경우(예를 들어, 알려진 방법, 특히 공장에서), 그런 다음 이전에 제안한 대로 수행된 상대 캘리브레이션으로 전자코를 올바르게 캘리브레이션 할 수 있는데, 이 경우 레퍼런스 센서가 정확한 값을 제공하기 때문이다.

도 3에 제공된 예제에서, 압력 점프는 완벽하게 결정되며, 이는 단계 d)의 구현 후 수정된 압력을 알 수 있게 한다.

그러나 이 상대 캘리브레이션 방법에서, 보정이 압력 점프에 대한 지식에 기초하지 않기 때문에 단계 c)에서 수행된 정확한 압력 점프를 아는 것은 중요하지 않다. 중요한 것은 압력 범위가 전자코의 작동 범위와 일치한다는 것이다.

본 발명의 일부로서, 전자코를 위한 제2 캘리브레이션 방법을 구현하는 것도 고려할 수 있으며, 이로 인해 상대 캘리브레이션도 수행될 수 있다.

더 정확하게, 전자코를 캘리브레이션 하는 방법에 있어서, 상기 전자코는 표면 상에 배열되고 관심 기체 매체와 접촉할 수 있는 복수의 광학 센서 - 상기 광학 센서는 광자에 의해 여기 될 때 관심 기체 매체의 국부 광학 지수를 나타내는 신호를 전달할 수 있는 - 를 포함하고,

초기 압력 P_0 및 초기 온도 T_0 에서 전자코를 관심 기체 매체에 배치한 후,

- a) 상기 관심 기체 매체의 초기 압력 P_0 및 초기 온도 T_0 를 결정하는 단계;
- b) 상기 센서를 여기 시키기 위해 광 센서 방향으로 광자를 방출하는 단계;
- c) 각각의 광 센서에 의해 전달된 신호를 측정하는 단계 - 이 측정은 광 센서가 있는 한 많은 응답을 제공하는 -;
- d) 상기 관심 기체 매체의 압력 및/또는 온도를 다른 또는 다른 알려진 값으로 수정하는 단계;
- e) 단계 c)를 반복하는 단계; 및
- f) 각각의 센서에 대해, 단계 c) 및 e)에서 수행된 측정을 사용하여 상기 관심 기체 매체의 광학 지수의 진화를 계산하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

제2 방법의 단계 b), c), d) 및 e)는 각각 제1 방법의 단계 a), b), c) 및 d)와 동일하다.

그러나 이 제2 방법에서는 압력 P_0 및 온도 T_0 을 알아야 한다.

이는 본 발명에 따른 제1 방법에서 필요하지 않은 단계 a)의 주제이다.

결과적으로, 제2 방법의 단계 d)는 제1 방법의 단계 c)와 상이하다. 압력, 온도, 또는 압력 및 온도의 값을 알아야 한다는 점이다.

예를 들어, 전술한 실험 장치(100)에서 가능한 바와 같이 압력만 변경하기로 결정되면, 온도는 일정하게 유지될 수 있다($T_0 =$ 챔버의 온도). 실제로, 이 제2 방법에 있어서, 단계 f)를 구현할 수 있도록 압력 변동(이 예에서)의 이 값을 결정하는 것이 중요하다.

위에서 설명한 구체적인 예로 돌아가서 단계 c)와 d)를 7 번 반복한 후, 우리는 8 개의 압력 레벨로 구성된 도

3의 곡선을 얻는다.

단계 f)는 다음과 같이 수행될 수 있다.

기체 매체(MG)의 광학 지수(n_G)는 유형 T의 관계에 따라 온도 T(°C), 압력 P(Torr) 및 파장 λ (μm)에 의존하는 것으로 알려져 있다:

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

여기서:

$(n_G - 1)_\lambda$ 는 15 °C의 온도 및 1.013 bar의 압력(표준 조건)에서 기체 매체 MG의 광학 지수 n_G 를 나타내는 양으로, 다음과 같이 표현된다.

$$(n_G - 1)_\lambda * 10^{-8} = 8342,54 + \frac{2406147}{130 - \lambda^2} + \frac{15998}{38,9 - \lambda^2} \quad (R3)$$

작은 압력 변동, 즉 1 bar와 수십 bar 사이, 예를 들어 50 bar의 경우, 관계식(R2)의 2 차 압력 항은 수량 $\left(\frac{\partial(n_G-1)_{TP}}{\partial P}\right)_{Ci}$ 의 진화에 매우 약간만 기여한다. 예를 들어, 약 25 °C의 온도 및 2 bar의 압력 변동에서 건조한 공기의 경우 이 2 차 항의 기여는 0.1 %를 초과하지 않는다. 항상 약 25 °C의 건조한 공기와 50bar의 압력 변동에 대해 이 2 차 항의 변동이 수 퍼센트를 초과하지 않는다.

따라서, 도 3의 데이터에서 1bar를 초과하지 않는 총 압력 변동에 해당하는 수량 $\left(\frac{\partial(n_G-1)_{TP}}{\partial P}\right)_{Ci}$ 은 압력에 의존하지 않는 것으로 간주할 수 있다. 다시 말해, 수량 $(n_G-1)_{TP}$ 는 압력에 따라 선형적으로 변하는 것을 고려할 수 있다.

또한 도 3에서, 또한, 측정된 반사율 변동 R은 각각의 센서 및 각각의 압력 레벨에 대해 이 측정된 반사율 변동의 일정한 값이 얻어지기 때문에 압력에 따라 선형으로 변화한다는 것을 알 수 있다.

따라서, 각 센서에 대해, 수량 $(n_G-1)_{TP}$ 는 반사율 변동에 따라 선형으로 진화한다. 다시 말해, i 가 $1 \leq i \leq N$ (N 자연수)인 센서의 인덱스를 나타내는 각 센서 Ci에 대해 다음과 같은 유형의 관계를 구성할 수 있다:

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

여기서:

수량 $\left(\frac{\partial R}{\partial P} \right)_{Ci}$ 는 압력 P의 함수로서 반사율 측정 R로부터 센서 Ci에 대해 수행된 선형 회귀에서 나오고 (제공된 예에서는 도 3의 데이터에서),

수량 $\left(\frac{\partial(n_G-1)_{T_0 P}}{\partial P} \right)_{Ci}$ 는 측정된 반사율 변동을 정규화하기 위해 센서 Ci에 대해 개입하고,

R_{Ci} 는 센서 Ci의 경우 측정된 반사율 변동이다(도 3에서).

제공된 예에서, 기체 매체는 $T = T_0 = 25$ °C에서 건조 공기이고 광빔(FL)의 파장(λ)은 $\lambda = 632\text{nm}$ 가 되도록 한다.

관계식(R2)과 (R3)의 덕분에 고려된 압력 범위의 선형 근사를 고려하여, 이로부터 수량 $2,64 \cdot 10^{-4}$ (단위가 고려됨)이 추론될 수 있다.

유사하게, 관계식에 의해, 수량 $(n_G - 1)_{T_0 P_0, Ci}$ = 0.000275545($T_0 = 25^\circ\text{C}$ 및 $P_0 = 1.063 \text{ bar}$) 인 것으로 추론된다.

따라서, 각각의 센서 C_i 대해, 도 3으로부터의 데이터의 함수로서 국부 광학 인덱스의 진화, 즉 $\left(\frac{\partial R}{\partial P}\right)_{Ci}$ 및 R_{Ci} 를 제공하는 관계식(R4)를 얻는다.

이것은 캘리브레이션이므로, 따라서, 각각의 센서는 관계식(R4)에 따라 기체 매체의 압력의 함수로서 이 국소 광학 지수의 동일한 진화를 제공한다.

상대 캘리브레이션 보다 더 많은 이 제2 방법은, 관계식(R4)에 따라 광학 지수의 진화를 얻을 수 있는 한, 다양한 센서의 절대 캘리브레이션을 얻을 수 있다.

실제로, 다른 센서들에 대한 상이한 광학 인덱스 진화가 결정되면, 전자코의 캘리브레이션이 수행된다. 남아있는 것은 이 전자코로 효과적인 측정을 시작하기 전에 이를 고려하는 것이다.

즉, 이 제2 캘리브레이션 방법을 사용하여 상대 캘리브레이션을 수행함으로써, 절대 캘리브레이션도 얻어진다.

측정 불확실성과 관련하여 약간의 차이가 있는 경우, 그런 다음이 센서 중 하나를 레퍼런스로 선택하고 이 센서에 대해 얻은 관계식(R4)를 다른 모든 센서에 적용할 수 있다.

이 제2 방법은 제1 방법과 달리, 각각의 센서에 대해 국소 광학 지수의 진화를 정확하게 결정하기 위해서는 정밀한 압력 점프(단계 d)를 알아야 한다(단계 f).

도 4는 분석을 위해 선택된 센서의 수($N = 14$ 센서) 및 기체 매체 MG의 성질을 제외하고는 상기와 동일한 조건 하에서 도 1의 실험 설비(100)로 수행된 시험을 나타낸다. 실제로, 여기서 기체 상 매체는 200ppm에서 에탄올이 건조된 건조 공기이다. 에탄올은 분석물의 역할을 한다.

이 테스트의 목적은 에탄올을 분석물로 사용하는 특정 적용 사례를 보여주는 것이다.

도 4는 도 4a 내지 4c를 포함한다.

도 4a는 히스토그램 형태로 측정된 반사율 변동(원시 데이터-도 3의 데이터와 비교)를 보여준다.

보정 계수는 예를 들어 레퍼런스로서 C_1 센서에 기초하여 추론될 수 있다.

도 4b는 각 센서의 수정 요소를 보여준다.

따라서 이 단계에서 캘리브레이션으로 이어지는 보정 요소를 알고 있다.

[15]

마지막으로 도 4c는 각 센서의 보정된 반사율 변동을 보여준다. 따라서 이 도 4c는 도 4b로 보정된 도 4a에 해당한다. 이제 이 단계에서 효과적인 측정을 시작할 준비가 되었다.

유리하게는 실험 장치(100)의 감도를 고려하여, 각각의 압력 점프에서 +10mbar와 +2bar 사이, 바람직하게는 +50mbar와 +150mbar 사이 또는 -10mbar와 -900mbar 사이, 바람직하게는 -50mbar와 -150nmbar 사이의 값으로 기체 매체의 압력을 수정하는 것이 가능할 것이다.

또한, 정확한 측정을 위해, 0.1 초 내지 60 분 사이, 바람직하게는 1 초 내지 10 분 사이의 기간에 걸쳐 제1 방법에 대한 반사율 측정(단계 b) 또는 d) 또는 제2 방법에 대한 단계 c) 또는 e)를 수행한 다음, 평균화하는 것이 유리하다. 측정 기간은 원하는 정확도와 샘플링 장치의 특성에 따라 다르다.

제공된 예제에서 달성한 것처럼, 단계 c) 및 d)는 단계 e)의 구현 전에 유리하게 N 번 반복되거나, 경우에 따라 단계 d) 및 e)는 단계 f)의 구현 전에 N 번 반복되며, N은 1 이상의 자연수이다.

따라서 매번 반복할 때마다, 기체 매체의 압력은 이미 측정된 압력(또는 적절한 온도 또는 압력 및 온도)과 다르다. 이를 통해 3 회 이상의 측정이 가능하여 측정 품질이 향상된다.

어쨌든, 반사율 측정이 종료되고 단계 e)를 구현하기 전에 또는 적절한 경우 단계 f)에서, 측정 동안 측정 신호의 드리프트를 제거하기 위해 압력을 초기 값 P_0 으로(또는 온도 T 를 값 T_0 으로 또는 둘 다로 변경하는 것이 유리

하다) 다시 변경하는 것이 유리하다. 이것은 압력 $P_0 = 1.063\text{bar}$ 에서 최종 측정이 이루어진 여기에 제공된 예에서 달성된 것이다(도 3 참조).

위에서 설명된 두 가지 방법들은 다른 실시예에서 구현될 수 있음에 유의해야 한다.

특히 이해하는 바와 같이, 압력 P_0 를 이 기체 매체의 압력을 일정한 값으로 유지함으로써 또는 또한 기체 매체의 압력을 변화시킴으로써, 기체 매체 MG의 온도 T의 변화에 기초하여 반사율 측정(반사율 변동)을 수행하는 것이 가능하다.

도 5에 나타낸다.

도 1과 비교하여, 실험 설비(100')는 온도를 변화시킬 수 있도록 온도 제어 장치(50')를 포함한다는 것을 주목해야 한다. 실제로, 이 장치는 메인에 의해 공급되는 전선의 형태를 취하여 관련 온도 제어 투프를 갖는 줄 효과(joule effect) 가열 시스템을 생성할 수 있다.

아이디어를 설정하려면, 기체 매체 MG의 온도에서 10°C 변화는 100mbar 의 압력 변화에 의해 얻어진 효과에 실질적으로 대응한다는 점에 유의해야 한다. 이 목적을 위해 관계식(R1)에 의존할 수 있다.

일반적으로, 각각의 측정에 대해 $+1^\circ\text{C}$ 와 $+100^\circ\text{C}$ 사이, 바람직하게는 $+5^\circ\text{C}$ 와 $+15^\circ\text{C}$ 사이 또는 -1°C 와 -50°C 사이, 바람직하게는 -5°C 와 -15°C 사이의 온도 변화를 예측할 수 있다.

물론, 상기 언급된 제어 장치는 온도 및 압력 모두를 변경하고자 하는 경우 온도 및 압력 제어 장치로 대체될 수 있고, 이 장치는 예를 들어 한편으로는 온도 및 다른 한편으로는 압력을 변화시키기 위해 전술한 수단의 조합이다.

제다가, 기체 매체의 압력 변화(일정한 온도에서) 또는(도 5) 기체 매체의 온도 변화(일정한 압력에서)에 기반한 것인지, 본 발명에 따른 방법은 반사율 측정 대신에 투과율 측정으로 구현될 수 있다.

도 6에서, 따라서 우리는 투과율 측정과 함께 기체 매체의 압력 및/또는 온도 진화를 구현할 수 있는 실험 설비(100'')을 나타냈다. 그러나, 편의상, 펌프(50) 및/또는 적절한 경우 온도 제어 장치(50')는 이 도 6에 도시되지 않았으며, 목적은 단순히 측정이 어떻게 수행될 수 있는지를 나타내는 것이다.

더 일반적으로, 본 발명에 따른 방법은 도 1, 5 및 6에 각각 도시된 설비(100, 100', 100'')와 다른 설비로 구현될 수 있다.

실제로 위에서 설명한 모든 설치에 대해, 표면 플라즈몬 공진(SPR)은 평평한 표면(평평한 지지부(22) 상에 배치된 금속층(21), 이 경우 프리즘)의 경우에 사용된다. 그러나, 당업자는 플라즈몬 공진에 기초한 측정이 이루어질 수 있는 많은 다른 설비를 알고 있다.

사용될 수 있는 몇 가지 가능한 기술이 아래에 비 제한적인 방식으로 언급되어 있다.

본 발명에 따른 방법은 반사 또는 투과에 상관없이 광섬유상의 표면 플라즈몬 공진을 사용하여 구현될 수 있다.

이 기술은 예를 들어 부르그마이어 등(Burgmeier & al)의 "고감도 굴절률 측정을 위한 플라스틱 나노 웰 기능화된 식각 섬유 브래그 격자(Plasmonic nanoshelled functionalized etch fiber Bragg gratings for highly sensitive refractive index measurements)" 제목의 논문(Optics Letters, vol. 40(4), 546-549 쪽(2015))에 나타나 있다. 이 문서에서 제안된 장치는 액체 매체와 함께 사용된다. 기체 매체와 마찬가지로 전자코에도 쉽게 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 방법은 반사 또는 투과에 관계없이 볼 상의 표면 플라즈몬 공진을 사용하여 구현될 수 있다. 이 기술은, 예를 들어 프레데릭 등(Frederix & al)의 "나노 스케일 금 및 은 나노 입자에 대한 광 흡수에 기초한 바이오 센싱(Biosensing based on light absorption on nanoscaled gold and silver nanoparticles)" 제목의 논문(Anal. Chem. 2003, vol. 75, 6894-6900 쪽)에 나타나 있다. 고려되는 유전체 매체는 오히려 액체이지만, 기체 매체 및 따라서 전자코에 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 방법은 또한 나노 공동에 기초한 플라즈몬 공진을 사용하여 구현될 수 있다. 예를 들어, 차오휴아-진(Zhao Hua-Jin)의 "나노캐비티 앤테리아나 어레이로 표면 플라즈몬 공진에 의해 향상된 고감도 굴절률 기체 감지(High sensitivity refractive index gas sensing enhanced by surface plasmon resonance with nanocavity antenna array)" 제목의 논문(2012년, 중국 물리 학회 및 IOP Publishing Ltd, Chinese Physics B, vol. 21(8), pp.)은 그러한 나노캐비티가 국소 광학 지수의 변화에 *?*민감하다는 것을 분명히 나타낸다. 따라

서, 예를 들어 전자코에 대한 캘리브레이션을 수행하는 데 사용할 수 있다.

또한, 플라즈몬 공진을 사용하는 것이 본 발명을 구현할 수 있는 유일한 기술은 아니다.

따라서, 굴절률에 기초한 측정 기술은 광학 지수의 변화를 측정하기 위해 고려될 수 있다. 이를 위해, "광 공진기" 유형의 광학 센서가 사용될 수 있다. 이 경우, 공진기는 플라즈몬 효과 센서의 금속층의 기능을 수행한다.

루찬스키 등(Luchansky & al)의 "화학 및 생물학적 분석을 위한 High-Q 광학 센서(High-Q optical sensors for chemical and biological analysis)" 제목의 논문(Analytical chemical, 2011, vo. 84(2), 793-821 쪽)을 참조할 수 있다.

김 등(Kim & al.)의 "폴리머에서 수직 결합된 마이크로 링 공진기를 사용한 통합 광자 포도당 바이오 센서(Integrated photonic glucose biosensor using a vertically coupled microring resonator in polymers)" 제목의 논문(Optics Communications, 2008, vo. 281(18), pp. 4644-4647)을 참조할 수도 있고, 이 특성을 사용하여 액체 매체의 광학 지수를 측정한다.

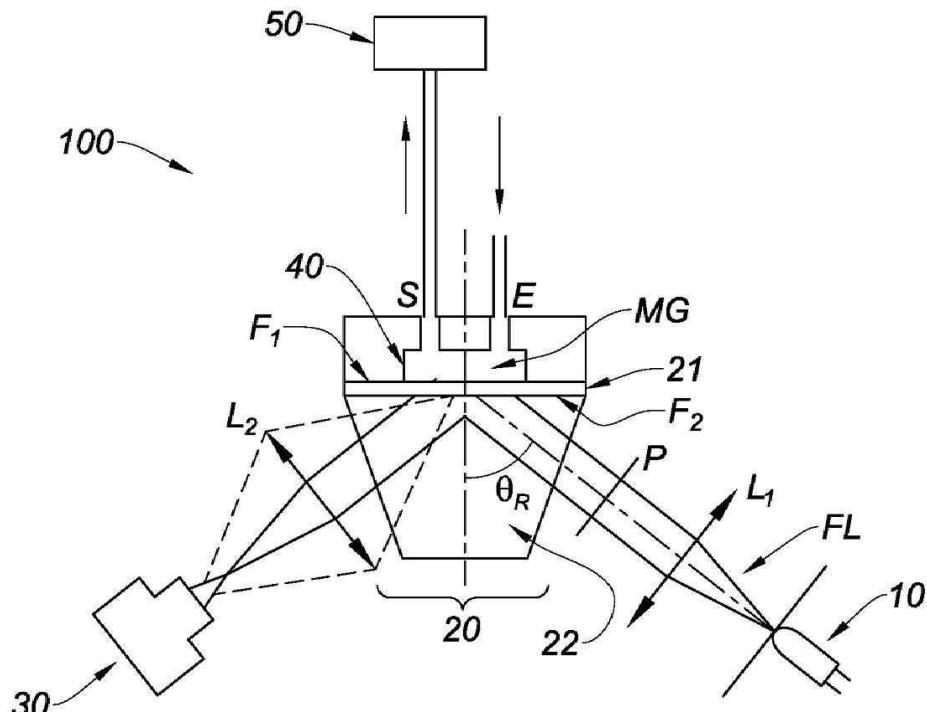
파사로(Passaro et al.) 등의 "마이크로링 공진기에 의한 암모니아 광 감지(Ammonia Optical Sensing by Microring Resonators)" 제목의 논문(Sensors 2007, vol. 7, pp. 2741-2749)은 기체 암모니아에 의해 생성된 광학 지수의 국소적 변동을 측정한다. 특히, 7744 페이지의 다이어그램은 광학 인덱스를 변경하여 측정을 수행함을 보여준다. 이와 관련하여, 이는 압력 또는 온도 변동에 민감할 수 있다.

위에 제공된 예에서, 캘리브레이션을 수행하는 데 사용되는 관심 기체 매체는 건조한 공기이다. 본 발명은 건조 공기로 제한되지 않는다. 특히, 캘리브레이션에 관심 있는 기체 매체는 주변 공기, 캐리어 기체, 즉 휘발성 유기 화합물(VOC)과 같은 측정될 기체를 운반할 수 있는 기체 일 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다.

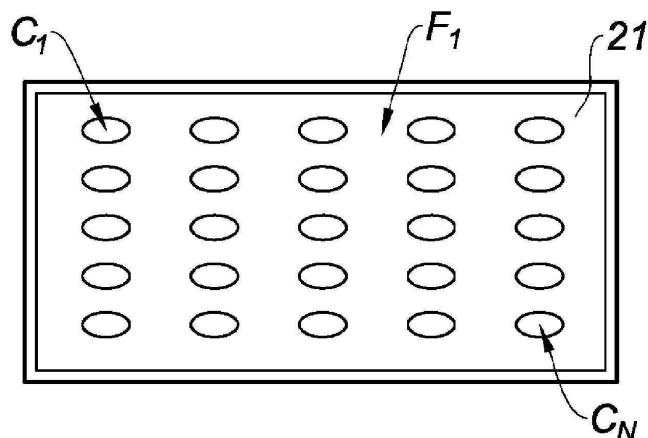
또한 실제로, 보정 계수는 전자코의 제조 동안뿐만 아니라 그의 관심 측정과 동일한 환경에서 또는 예를 들어 유지 보수 동안 사용자에 의해 획득될 수 있다.

도면

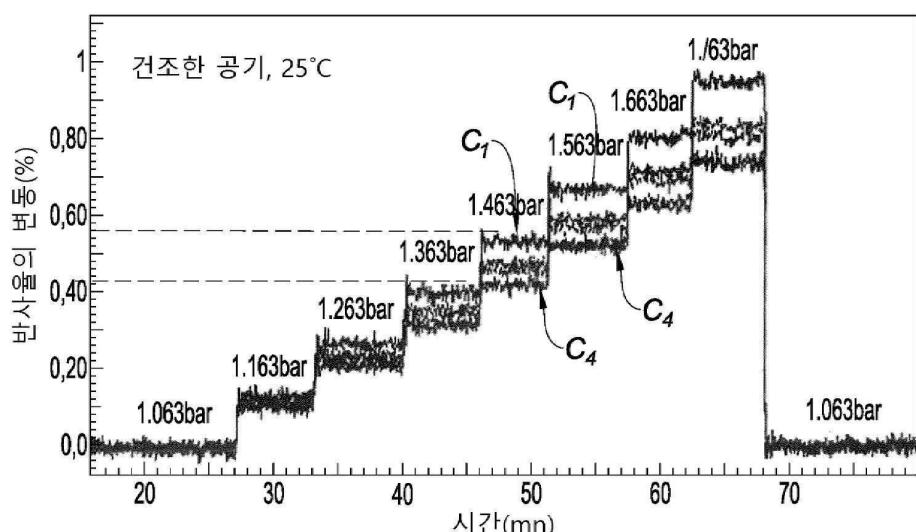
도면1



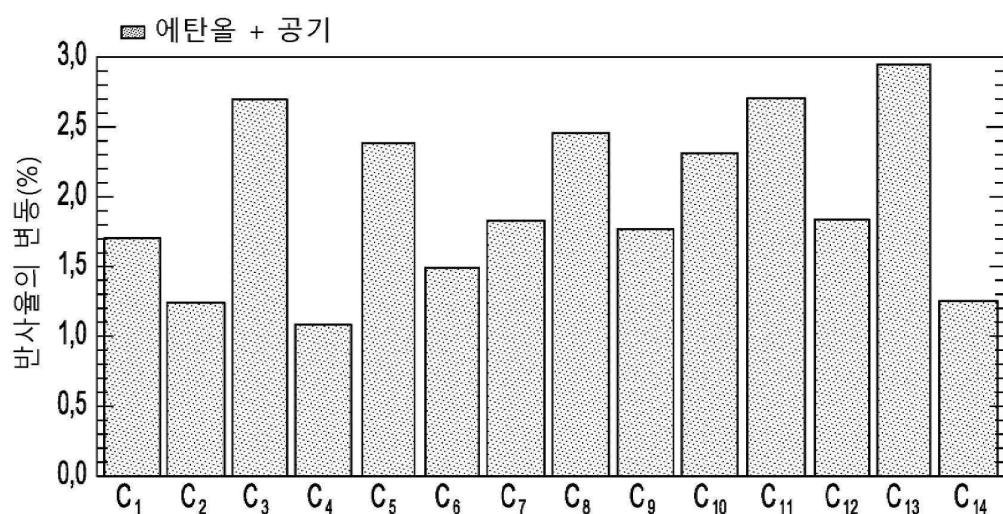
도면2



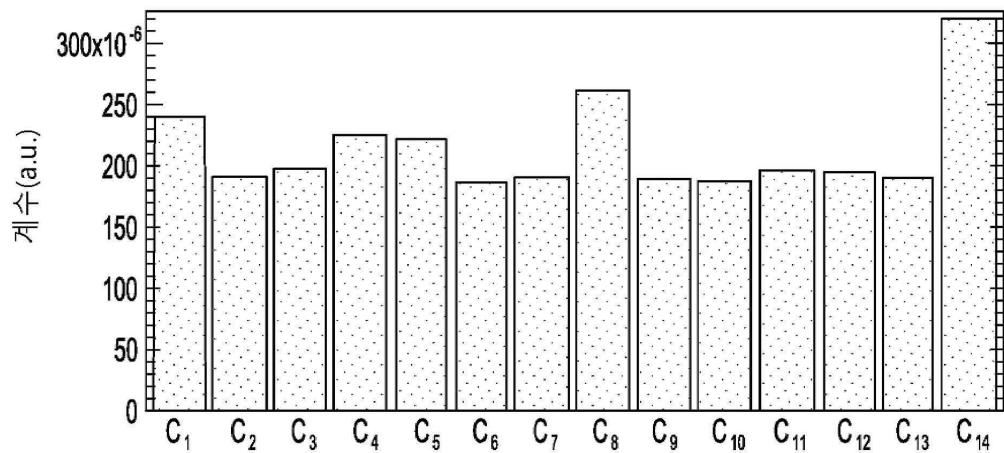
도면3



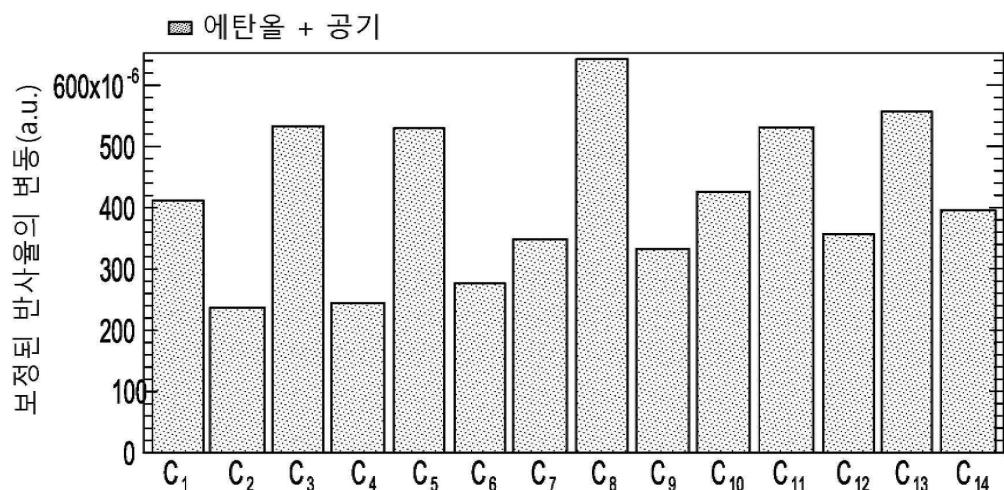
도면4a



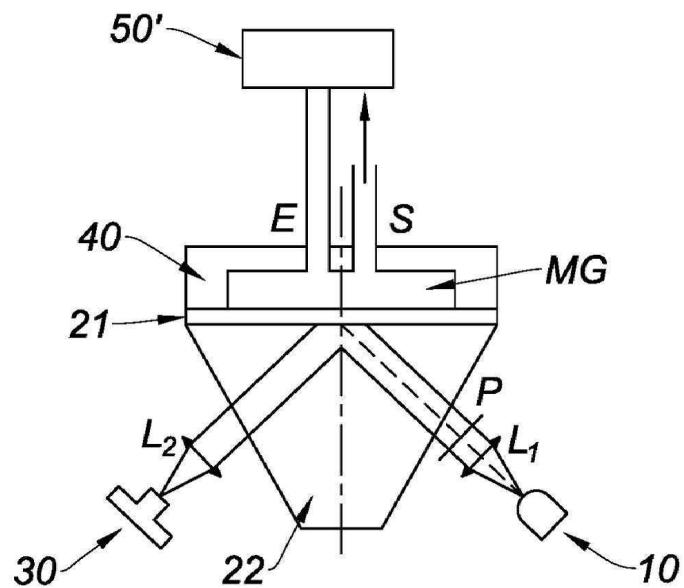
도면4b



도면4c



도면5



도면6

