

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 10 月 24 日 (24.10.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/201086 A1

(51) 国际专利分类号:
G01N 30/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/080919

(22) 国际申请日: 2019 年 4 月 2 日 (02.04.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810354795.4 2018 年 4 月 19 日 (19.04.2018) CN

(71) 申请人: 南京大学(NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。浙江泰林生物技术股份有限公司(ZHEJIANG TAILIN BIOENGINEERING

CO., LTD) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市滨江区南环路 2930 号, Zhejiang 310052 (CN)。

(72) 发明人: 李文涛(LI, Wentao); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。蔡珉晖(CAI, Minhui); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。叶大林(YE, Dalin); 中国浙江省杭州市滨江区南环路 2930 号, Zhejiang 310052 (CN)。夏信群(XIA, Xinqun); 中国浙江省杭州市滨江区南环路 2930 号, Zhejiang 310052 (CN)。李燕(LI, Yan); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。李爱民(LI, Aimin); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。吴吉春(WU, Jichun); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。左延婷(ZUO, Yanting); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu

(54) Title: SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHY-COMBINED NITROGEN DETECTOR AND APPLICATION METHOD

(54) 发明名称: 一种体积排阻色谱联用型氮检测器及应用方法

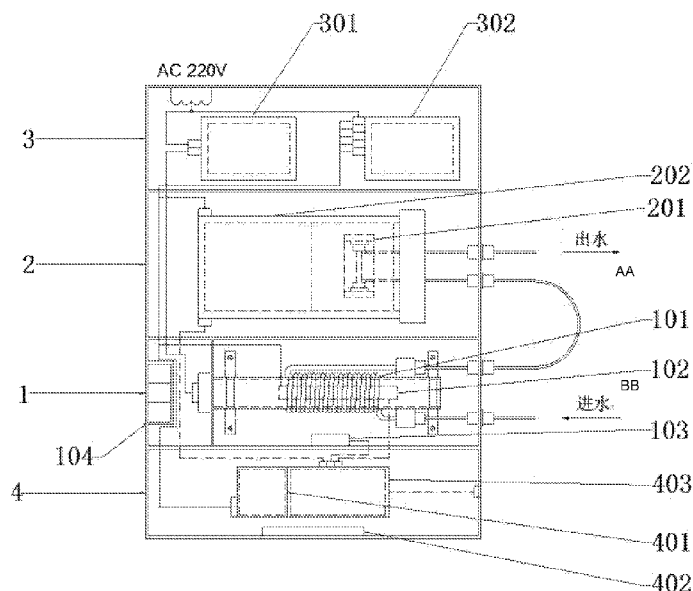


图 1

AA DISCHARGING WATER
BB INTRODUCING WATER

(57) Abstract: Disclosed are a size exclusion chromatography-combined nitrogen detector and an application method, which belong to the field of analysis and detection of water quality. The detector comprises an oxidation system (1), a nitrate radical detection system (2), a power system (3), and a signal processing and control system (4), wherein after being first separated by size exclusion chromatography, a sample to be detected enters into the oxidation system (1) to undergo an oxidation treatment, and after nitrogen in the sample is transformed into a nitrate radical, the nitrate radical detection system (2) carries out detection by using an ultraviolet absorbance method;

210093 (CN)。 吴亚萍(WU, Yaping); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。 李大伟(LI, Dawei); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。 宋海鸥(SONG, Haiou); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路22号, Jiangsu 210093 (CN)。

(74) 代理人:江苏瑞途律师事务所(RAYTO PARTNERS, P.C.); 中国江苏省南京市建邺区奥体大街68号新城科技园5A栋9层, Jiangsu 210019 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

the power system (3) supplies power to the detector; and the signal processing and control system (4) is responsible for the signal processing and control of the oxidation system (1) and the nitrate radical detection system (2). The detector can achieve quantitative analyses of total nitrogen, organic nitrogen, nitrate nitrogen and ammonia nitrogen, has the advantages of easiness in operation, being rich in information, etc. and effectively prevents the problems of relatively great error and negative value generated by subtraction calculation in a traditional organic nitrogen analysis method. FIG. 1: %%%AA Discharging water %%%BB Introducing water

(57) 摘要: 一种体积排阻色谱联用型氮检测器及应用方法, 属于水质分析检测领域。检测器包括氧化系统(1)、硝酸根检测系统(2)、电源系统(3)、信号处理与控制系统(4); 将待检测样品首先经体积排阻色谱分离后进入氧化系统(1)氧化处理, 样品中的氮转化为硝酸根后采用紫外吸光度法硝酸根检测系统(2)检测; 电源系统(3)为检测器提供电源; 信号处理与控制系统(4)负责氧化系统(1)、硝酸根检测系统(2)的信号处理与控制; 检测器可实现总氮、有机氮、硝态氮和氨氮的定量分析, 具有操作简便和信息丰富等优点, 有效避免了传统有机氮分析方法中因差减计算所产生的较大误差和负值问题。

一种体积排阻色谱联用型氮检测器及应用方法

技术领域

本发明涉及水质分析检测领域，具体涉及一种体积排阻色谱联用型氮检测器及应用方法。

背景技术

在饮用水和污水处理过程中，溶解性有机物是主要的去除对象。分析表征溶解性有机物的组成和性质，是水处理技术机理研究的重要手段。分子量分布特征是溶解性有机物的重要性质之一，影响着混凝、膜过滤、高级氧化、吸附与离子交换等物化处理技术的效果。

分子量分布特征的分析表征方法主要有系列膜分离法和体积排阻色谱法，前者受超滤膜孔径大小的影响，分子量分离准确度差；后者利用体积排阻色谱柱，不同分子量大小的物质流出时间不同，分子量分离效果好，但液相色谱所配置的检测器主要是紫外吸收光谱检测器、荧光光谱检测器以及蒸发光散射检测器，由于溶解性有机物具有高度异质性，现有检测器只能进行相对定量。溶解性有机碳是以碳的含量表示水体中溶解性有机物质总量的综合指标。近年来，美国 GE 公司所生产的基于薄膜电导检测技术的有机碳检测器，通过与体积排阻色谱的联用，将有机碳与酸混合并紫外氧化为 CO_2 ，对透过薄膜的 CO_2 进行测定，从而对有机碳的分子量分布进行测定。

随着水体富营养化程度不断恶化，氮元素作为一种重要的营养元素，其在水中的存在和可利用形式成为重要的研究内容。水体中的溶解性总氮（total dissolved nitrogen, TDN）包括溶解性有机氮（dissolved organic nitrogen, DON）和溶解性无机氮（dissolved inorganic nitrogen, DIN）。其中，溶解性有机氮来自于各种各样的天然有机物，如蛋白质、腐殖质和氨基酸等；无机氮主要包括氨氮、硝态氮和亚硝态氮。溶解性有机氮对人体具有直接或间接的毒害作用，特别是，有机氮在饮用水氯化消毒工艺中会形成具有更高“三致效应”的含氮消毒副产物；另一方面，有机氮物质的分子量大小分布，对生物有效性及其生态环境效应也有重要影响。目前的有机氮测定方法主要基于差减法，即依赖于溶解性总氮浓度的测定，减去溶解性无机氮（即分别测定的 NH_4^+ ， NO_3^- 和 NO_2^- 浓度之和）。

这种间接测量，存在总氮、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^- 多方面测定的累加误差，结果难免不够精确和可靠，甚至会因为测试误差计算出负值。

基于上述缺陷，许多学者提出把 DON 与 DIN 分离后再测定，从而提高浓度测定的准确性，如中国专利申请号 CN201010022653.1，公开日为 2010.07.21 的申请案公开了使用纳滤膜分离技术对 DON 分离后进行测定，但由于需要外加氮气控制跨膜压力，能耗大且对测试水样的需求量较大。而中国专利申请号 CN201710048270.3，公开日为 2017.05.31 的申请案公开了使用透析预处理技术对 DON 分离后进行测定，由于需要通过初步测定结果判断后续测定方案，分离和测定步骤复杂，操作繁琐。此外，以上的溶解性有机氮测试方法仅限于定量分析方法，无法对溶解性有机氮的组成及其分子量分布进行深入的定性和定量分析。

中华人民共和国国家标准《GB 11894-89》，总氮的测定采用过硫酸钾在 60 °C 以上水溶液中进行氧化消解，然后以紫外分光光度法测定 NO_3^- 的浓度。基于对总氮标准方法的改进与优化，本发明提供一种灵敏度高和准确性好的体积排阻色谱联用型氮检测器及其应用方法，旨在解决溶解性有机氮的定性和定量的分析检测难题。

发明内容

1. 要解决的问题

现有技术中溶解性有机氮的分析检测方法灵敏度低、误差大和测试步骤复杂等问题，本发明旨在提供一种灵敏度高、准确性好的体积排阻色谱联用型氮检测器及其应用方法。

2. 技术方案

为了解决上述问题，本发明所采用的技术方案如下：

本发明提供了一种体积排阻色谱联用型氮检测器，包括氧化系统、硝酸根检测系统、电源系统、信号处理与控制系统；将待检测样品首先经体积排阻色谱分离后进入所述的氧化系统氧化处理，样品中的氮转化为硝酸根后采用硝酸根检测系统检测；所述的电源系统为检测器提供电源；信号处理与控制系统用于氧化系统、硝酸根检测系统的信号处理与控制。

作为本发明更进一步的改进，所述的氧化系统包括紫外氧化模块和紫外光强

度监测模块。

作为本发明更进一步的改进，所述的氧化系统包括漏液监测模块和真空负压模块，所述的真空负压模块用于消除氧化系统内的臭氧和抽真空。

作为本发明更进一步的改进，所述的紫外氧化模块包括紫外灯管、石英螺旋管流路、石英转接头、PEEK 管、支撑固定架和石英套管，所述的支撑固定架将紫外氧化模块承托并固定在基座上；所述的紫外灯管位于石英套管内部，石英螺旋管流路螺旋缠绕于石英套管上，所述的石英螺旋管流路两端分别与石英转接头的一端连接，每个石英转接头另一端与 PEEK 管连接。

作为本发明更进一步的改进，所述的紫外氧化模块包括紫外灯管和微流控石英芯片，紫外灯安装于微流控石英芯片的表面；所述的微流控石英芯片采用刻蚀技术加工有 S 型微流管路，优选地，微流管路的截面宽为 0.10~1.0 mm，深度为 0.05~0.50 mm，流路长度为 2~10 m。

作为本发明更进一步的改进，所述的硝酸根检测系统为紫外检测器，包括流通池模块和紫外吸收光学检测模块。

作为本发明更进一步的改进，所述的电源系统包括紫外灯专用电源和 AC-DC 电源转换模块；所述的紫外灯专用电源为紫外氧化模块供电，所述的 AC-DC 电源转换模块为硝酸根 (NO_3^-) 检测系统、信号处理与控制系统、紫外光强度监测模块供电。

作为本发明更进一步的改进，所述的信号处理与控制系统包括单片机系统、显示屏和通讯模块；所述的单片机系统控制和处理信号，所述信号可通过显示屏显示或由通讯模块传输到上位机。

作为本发明更进一步的改进，所述的紫外光强度监测模块采用氮化镓铝基深紫外光电二极管对所述紫外氧化模块的光强进行实时监测。

作为本发明更进一步的改进，所述的紫外灯管为低压汞灯，所述的石英螺旋管流路为内径 0.5~1.0 mm、外径 1.5~3.0 mm 的毛细石英管。

作为本发明更进一步的改进，所述的体积排阻色谱联用型氮检测器的应用方法，其特征在于：包括以下步骤：

1) 采用体积排阻色谱柱对样品中有机氮、硝酸盐氮 ($\text{NO}_3^- \text{--} \text{N}$) 和氨氮 ($\text{NH}_4^+ \text{--} \text{N}$) 进行分离，流动相采用纯水或磷酸盐缓冲液，不能采用有机溶剂；

2) 在体积排阻色谱柱两端并联一定长度的 PEEK 管形成 PEEK 管旁路, 通过测试调整 PEEK 管长度, 使形成 PEEK 管旁路与体积排阻色谱柱所产生的压力之比为 $n: 1$ (n 可以为 5~15), 由此通过形成 PEEK 管旁路与通过体积排阻色谱柱的流量比为 $1: n$;

3) 自动进样器进样时, 进样样品按照 $1: 10$ 的比例分别通过旁路与体积排阻色谱柱, 然后经氮检测器检测, 其中由于旁路无保留作用, 形成快速出峰, 其峰面积记为 Area_TN ; 对经过体积排阻色谱的分离后有机氮、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的出峰分别进行积分, 其峰面积记为 Area_TON 、 $\text{Area_NO}_3^- \text{N}$ 和 $\text{Area_NH}_4^+ \text{N}$;

4) 以 NO_3^- 标准溶液建立 Area_TN 峰面积与氮含量之间的线性关系, 以样品旁路 Area_TN 计算出总氮(TN), 根据 Area_TON 、 $\text{Area_NO}_3^- \text{N}$ 和 $\text{Area_NH}_4^+ \text{N}$ 占体积排阻色谱总峰面积的比例, 分别计算出样品中有机氮 (TON)、硝酸盐氮 ($\text{NO}_3^- \text{N}$) 和氨氮 ($\text{NH}_4^+ \text{N}$) 的浓度。

3. 有益效果

相比于现有技术, 本发明的有益效果为:

(1) 本发明所述的一种体积排阻色谱联用型氮检测器, 首先采用氧化系统将经体积排阻色谱分离的各种化合物中的氮氧化为硝酸根, 再对硝酸根进行检测, 可以对各类化合物中的总氮、硝态氮、亚硝态氮和氨氮等进行准确定量分析, 结果准确可靠; 克服了现有技术中的有机氮测试采用不同方法对总氮、硝态氮、亚硝态氮和氨氮进行分别测定, 然后计算总氮和无机氮的差值, 操作步骤繁琐、测试误差较大的缺陷, 且本发明的检测器可以和实验室普遍购置的恒流泵、自动进样器和体积排阻色谱柱进行联用, 成本低廉、系统集成方便, 利于推广。

(2) 本发明所述的一种体积排阻色谱联用型氮检测器, 其氧化系统包括紫外氧化模块和紫外光强度监测模块, 紫外氧化模块用于将化合物中的氮氧化成硝酸根离子, 紫外光强度监测模块用于对紫外氧化模块的紫外光强度进行实时监测, 两个模块互相配合, 保证氧化系统具有足够的氧化强度, 从而保证稳定有效的氧化效果。

(3) 本发明所述的一种体积排阻色谱联用型氮检测器, 其氧化系统还设置真空负压模块, 真空负压模块不仅将紫外照射空气产生的臭氧排除, 而且通过抽真空来降低紫外光强的衰减从而增强氧化效果, 进一步保证氧化系统稳定有效的

氧化效果。

(4) 本发明所述的一种体积排阻色谱联用型氮检测器，电源系统根据紫外氧化模块和其他模块的不同特点设置不同的供电体系，有利于减少耗能，进一步降低运行成本。

(5) 本发明的一种体积排阻色谱联用型氮检测器的应用方法，通过设置旁路和体积排阻色谱柱流路两种不同的流路；基于旁路的无保留作用，将其积分记为 Area_TN ，对经过体积排阻色谱的分离的 TON 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 等峰面积分别进行积分，并计算 Area_TON 、 $\text{Area_NO}_3^- \text{_N}$ 和 $\text{Area_NH}_4^+ \text{_N}$ 占 Area_TN 的比例；再以 NO_3^- 标准溶液建立 Area_TN 峰面积与氮含量之间的线性关系，最终计算出各种形式存在的氮的浓度；通过额外设置旁路的方式最终完成样品中各种形式氮的准确定量检测，该方法简单易操作，成本低廉，结果准确可靠，灵敏度高，利于推广。

(6) 本发明的一种体积排阻色谱联用型氮检测器的应用方法，其最终定量分析是根据总氮和以有机氮的出峰面积所占比例确定，不会出现负值，进一步保证结果的准确性，而现有技术中则是计算差值，误差较大。

(7) 本发明的一种体积排阻色谱联用型氮检测器的应用方法，采用体积排阻色谱对不同分子量物质进行分离，可以对有机氮的分子量分布进行定性分析，可以提供更多的表征信息，特别适合于实验室科学研究用途。

附图说明

图 1 为本发明的体积排阻色谱联用型氮检测器的俯视图；

图 2 为本发明的体积排阻色谱联用型氮检测器螺旋管氧化模块的主视图；

图 3 为本发明的体积排阻色谱联用型氮检测器螺旋管氧化模块的俯视图；

图 4 为本发明的氮检测器的应用方法的流程示意图；

图 5 为 NO_3^- 标准溶液建立 Area_TN 峰面积与氮含量之间的线性关系图；

图 6 为本发明的体积排阻色谱联用型氮检测器检测污水厂生化二级出水水样的色谱图；

图 7 为本发明的体积排阻色谱联用型氮检测器检测长江水样的色谱图；

图 8 为本发明的体积排阻色谱联用型氮检测器氧化效率的测试图；

图 9 为本发明的体积排阻色谱联用型氮检测器微流控芯片氧化模块示意图。

图中：1、氧化系统；2、硝酸根检测模块；3、电源控制模块；4、信号处理

通讯系统；5、磷酸盐缓冲溶液；6、超纯水；7、恒流泵；8、自动进样器；9、体积排阻色谱柱；10、旁路 PEEK 管；11、注射泵；12、体积排阻色谱联用型氮检测器；101、紫外氧化模块；102、漏液监测模块；103、紫外灯光强检测模块；104、真空负压模块；201、流通池模块；202、紫外吸收光学检测模块；301、紫外灯专用电源；302、AC-DC 电源转换模块；401、单片机系统；402、显示屏；403、通讯模块；111、紫外灯管；112、石英螺旋管流路；113、石英转接头；114、PEEK 管；115、支撑固定架；116、石英管；117、微流控石英芯片。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明进一步进行描述。

实施例 1

本实施例提供了一种体积排阻色谱联用型氮检测器，如图 1 所示，该检测器包括氧化系统 1、硝酸根检测系统 2、电源系统 3、信号处理与控制系统 4；将待检测样品首先经体积排阻色谱分离后进入所述的氧化系统 1 氧化处理，样品中的氮转化为硝酸根后采用硝酸根检测系统 2 检测；所述的电源系统 3 为检测器提供电源；信号处理与控制系统 4 用于氧化系统 1、硝酸根检测系统 2 的信号处理与控制。

本发明的检测器基本原理为采用氧化系统 1 将经过体积排阻色谱分离后各类化合物所含的氮转化为 NO_3^- ，根据 NO_3^- 在特定紫外波长下的摩尔吸光系数或单位质量吸光系数进行定量检测。

所述的氧化系统 1 包括紫外氧化模块 101 和紫外光强度监测模块 103，所述的紫外氧化模块 101 通过紫外光氧化方式使化合物进行氧化，将化合物所含的氮转化为 NO_3^- ；紫外光强度监测模块 103 用于实时监测紫外氧化模块 101 所产生的紫外光强度，信号处理与控制系统 4 用于对产生的信号进行控制，从而保证紫外氧化模块 101 产生足够的氧化强度。

所述的氧化系统 1 还包括真空负压模块 104，所述的真空负压模块 104 将可以紫外照射空气产生的臭氧排出检测器，并抽真空增强紫外氧化效果，其具体采用微型真空泵，且微型真空泵吸气口前设有活性炭滤芯去除臭氧。

所述的氧化系统 1 还包括漏液监测模块 102，所述的漏液监测模块 102 用于监测系统漏液情况并通过信号处理与控制系统 4 进行控制；所述的漏液监测模块

102 采用 LeaKFilm 传感带, 对液体泄漏能够快速反应, 没有误报警, 且漏液清理后能够快速重新设置, 并进入工作状态。

如图 2、图 3 所示, 所述的紫外氧化模块 101 将进入的各类化合物中的氮转化为 NO_3^- , 所述的漏液监测模块 102 用于漏液情况的检测, 并将漏液情况经信号处理通讯系统 4 显示; 所述的紫外光强度监测模块 103 将紫外光强经信号处理通讯系统 4 显示。

实施例 2

本实施例基本与实施例相同, 不同之处在于:

所述的硝酸根检测系统 2 为紫外检测器, 包括流通池模块 201 和紫外吸收光学检测模块 202; 其工作原理为采用氙灯或 UV_LED 灯等连续光源发射特定波长的紫外光, 并检测体积排阻色谱流动相在 215~230 nm 波长范围和 10~40 mm 光程流通池的紫外吸光度, 并根据其对应波长下 NO_3^- 的摩尔吸光系数或单位质量吸光系数对 NO_3^- 进行定量。

所述的硝酸根检测系统 2 为流路的接出口, 其中, 所述的流通池模块 201 根据 NO_3^- 在特定紫外波长的摩尔吸光系数或单位质量吸光系数进行定量检测并发出光信号, 所述的紫外吸收光学检测模块 202 将光信号转化为电信号并传入信号处理通讯系统 4。

所述的流通池模块 201 光程选用 10 mm, 采用 220 nm 波长的紫外吸光度对 NO_3^- 进行定量检测, 其单位质量吸光系数采用 $0.25 \text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{cm})$ 。

所述的信号处理与控制系统 4 包括单片机系统 401、显示屏 402 和通讯模块 403; 所述的单片机系统 401 控制和处理信号, 所述信号可通过显示屏 402 显示或由通讯模块 403 传输到上位机。

所述的紫外吸收光学检测模块 202 所产生的电信号经放大电路和模数转换电路产生数字信号, 输送到单片机系统 401; 单片机系统 401 将数字信号储存到单片机; 所述的显示器 403 实时显示数字信号和装置的基本状态。

所述的单片机系统 401 输出通讯信号给氧化系统 1, 控制氧化系统 1 中的紫外氧化模块 101 以连续形式进行工作。

实施例 3

本实施例基本与实施例相同, 不同之处在于:

所述的紫外光强度监测模块 103 采用氮化镓铝基深紫外光电二极管对所述紫外氧化模块 101 的光强进行实时监测，其仅对 UVC 波段的紫外产生响应。

所述的电源系统 3 包括紫外灯专用电源 301 和 AC-DC 电源转换模块 302；所述的紫外灯专用电源 301 为紫外氧化模块 101 供电，所述的 AC-DC 电源转换模块 302 为硝酸根 (NO_3^-) 检测系统 2、信号处理与控制系统 4、紫外光强度监测模块 103 供电。

紫外氧化模块 101 和其他模块采用不同的电源进行供电的原因在于：紫外氧化模块 101 中采用的紫外灯属于冷阴极灯，其功率小，因此选择交流变直流、直流变交流的供电方式；而其他的模块需要的热阴极灯供电功率大，因此采用变频变压接标准交流电，因此将紫外氧化模块 101 与其他模块的供电体系进行区分有利于节省电源，进一步降低运行成本。

实施例 4

本实施例基本与实施例相同，不同之处在于：

所述的紫外氧化模块 101 包括紫外灯管 111、石英螺旋管流路 112、石英转接头 113、PEEK 管 114、支撑固定架 115 和石英套管 116，图 2 为本实施例紫外氧化模块 101 的主视图；图 3 为本实施例紫外氧化模块 101 的俯视图，如图 2，图 3 所示，所述的支撑固定架 115 采用内径为 25 mm 的塑料扣环将紫外氧化模块 101 承托并固定在基座上；所述的紫外灯管 111 位于石英套管 116 内部，石英套管 116 起到保护紫外灯管 111 和固定石英螺旋管 112 的作用。所述的石英螺旋管流路 112 采用内径 1.0 mm、外径 3.0 mm 的毛细石英管以熔融方式缠绕于石英套管 116 上，毛细石英管两端分别通过熔融方式连接于两个石英转接头 113 的一端，石英转接头另一端具有 1/4-28 规格内螺纹，可与相同规格的 PEEK 接头 114 连接；所述的 PEEK 接头 114 与之连接的 PEEK 管仅起到运输液体的作用，并无特殊作用。

分离后的样品在石英螺旋管中流动经受紫外照射并产生氧化。样品经体积排阻色谱柱以及旁路后重新合并为一，之后在氧化模块的 Influent 经 PEEK 穿墙接头和石英转接头进入石英螺旋管，在此部分进行氧化，再经石英转接头、PEEK 穿墙接头、PEEK 管进入检测模块，经检测后在检测器的 Effluent 口流出检测器，经废液管排出。

所述的紫外灯管 111 采用低压冷阴极汞灯，其直径 15 mm，长度 150 mm；所述的紫外灯管 111 产生的紫外光谱中包含 184.9 nm 和 253.7 nm 的两条紫外射线，其中 184.9 nm 的紫外射线在氮的氧化过程起主要作用。

实施例 5

本实施例提供了实施例 1 中体积排阻色谱联用型氮检测器进行样品检测的流程，图 4 为流程示意图。如图 4 所示，整个流程的步骤如下：

a) 采用自动采样器 8 将样品注射入多元恒流泵 7 驱动的流动相磷酸盐缓冲液 5 中；

b) 样品分别经体积排阻色谱 9 和旁路 PEEK 管 10 两种流路进入体积排阻色谱联用型氮检测器 12；所述的体积排阻色谱 9 长 250 mm，内径为 20 mm，填料采用 Toyopearl HW-50S 的凝胶树脂。

c) 在进入体积排阻色谱联用型氮检测器 12 前通过注射泵 11 加入质量浓度为 1% 的过硫酸钾溶液作为氧化剂，其作用是对于高浓度水样，可以起到增强氧化的作用。

d) 检测完成后，采用超纯水 6 清洗管路。

本实施例还提供了实施例 1 中体积排阻色谱联用型氮检测器进行样品检测的应用方法，包括以下步骤：

1) 采用体积排阻色谱柱对样品中有机氮、 NO_3^- 和 NH_4^+ 进行分离，流动相采用磷酸盐缓冲溶液，所述的磷酸盐缓冲液采用 2.5 g/L KH_2PO_4 和 1.5 g/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液。

2) 在体积排阻色谱柱两端通过三通并联一段 PEEK 管形成旁路，通过测试调整 PEEK 管长度，使旁路 PEEK 管 10 与体积排阻色谱柱所产生的的压力之比为 10: 1，由此通过旁路与通过体积排阻色谱柱的流量比为 1: 10；

3) 进样样品取自污水厂生化二级出水，体积 500 μL ，同样按照 1: 10 的比例分别通过旁路与体积排阻色谱柱，然后经氮检测器检测，其中由于旁路无保留作用，形成快速出峰，其峰面积记为 Area_TN；由于体积排阻色谱的分离作用，可对有机氮、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的出峰分别进行积分，其峰面积记为 Area_TON、Area_ NO_3^- _N 和 Area_ NH_4^+ _N，单位为 AU (Arbitrary Units)；

4) 以 NO_3^- 标准溶液建立 Area_TN 峰面积与氮含量之间的线性关系，以样品

旁路 Area_TN 计算出总氮(TN), 根据 Area_TON、Area_NO₃⁻_N 和 Area_NH₄⁺_N 占体积排阻色谱总峰面积的比例, 分别计算出有机氮(TON)、硝酸根(NO₃⁻_N)和铵根(NH₄⁺_N)。

建立线性关系时, 分别配制 1 mg/L、500 μg/L、100μg/L、10μg/L、5μg/L 的以 N 计的 NO₃⁻标准溶液并进样, 建立 Area_TN 峰面积与氮含量的线性关系, 图 5 为 NO₃⁻标准溶液建立 Area_TN 峰面积与氮含量之间的线性关系图, 由图 5 可知, Area_TN 峰面积与氮含量之间的线性方程中的 R²=0.9995, 满足线性标准。

图 6 为本发明即体积排阻色谱联用型氮检测器检测污水厂生化二级出水水样的色谱图, 其中, Bypass 代表旁路的 TN 出峰; TON、Area_NO₃⁻_N、Area_NH₄⁺_N 代表经过体积排阻色谱柱的 TON、NO₃⁻_N、NH₄⁺_N 的出峰。

其中, TN、TON、NO₃⁻_N、NH₄⁺_N 浓度的计算过程如下:

TN 的浓度为: $0.367 \text{ AU} \times 1.1 \text{ mL/min} \times 3.911 \text{ mg} \cdot \text{cm/L} \times 11 \div 0.5 \text{ mL} = 34.735 \text{ mg/L}$

TON 的浓度为: $34.735 \text{ mg/L} \times (0.261 \div 0.367) \div 10 = 2.470 \text{ mg/L}$

NO₃⁻_N 的浓度为: $34.735 \text{ mg/L} \times (1.338 \div 0.367) \div 10 = 12.636 \text{ mg/L}$

NH₄⁺_N 的浓度为: $34.735 \text{ mg/L} \times (2.069 \div 0.367) \div 10 = 19.582 \text{ mg/L}$

表 1 为最终测试结果统计。

表 1 测试结果

组分	TN	TON	NO ₃ ⁻ _N	NH ₄ ⁺ _N
积分面积 (arbitrary unit, AU)	0.367	0.261	1.338	2.069
浓度 (mg/L)	34.735	2.470	12.636	19.582

实施例 6

本实施例基本与实施例 5 相同, 不同之处在于: 所测水样为长江水样, 取样量 500μL, 氧化方式为仅采用紫外氧化, 不使用注射泵 11 添加氧化剂, 将硝酸根(NO₃⁻_N)和铵根(NH₄⁺_N)之和记为总无机氮(TIN), 所获得结果, 其中, TN、TON、NO₃⁻_N、NH₄⁺_N 浓度的计算过程与实施例 5 相同, 表 2 为本实施例中的测试结果统计。

表 2 测试结果

组分	TN	TON	TIN
积分面积 (AU)	0.166	0.199	1.460
浓度 (mg/L)	16.069	1.926	14.133

实施例 7

本实施例基本与实施例 6 相同, 不同之处在于: 本实施例中未采用体积排阻色谱柱 9 及旁路 PEEK 管 10, 采用 100 mg/L 的牛血清蛋白水溶液进样 25 μ L、50 μ L、12.5 μ L、6.25 μ L 各两次, 目的在于判断氧化效率, 图 8 为本发明即体积排阻色谱联用型氮检测器氧化效率的测试图, 如图 8 所示, 其中进样体积为 25 μ L 和 50 μ L 的色谱峰中间出现倒叉峰, 说明进样量超出紫外螺旋管的氧化能力, 而 12.5 μ L 和 6.25 μ L 进样体积下, 峰型较好, 且二者之间峰面积为 2 倍关系, 表明该进样量条件下紫外氧化模块 101 能够将有机氮 TON 充分氧化。

实施例 8

本实施例中未采用体积排阻色谱柱 9 及旁路 PEEK 管 10, 采用牛血清蛋白、 NaNO_3 、 NH_4Cl 配制以 N 计的 TON_N、 NO_3^- _N、 NH_4^+ _N 溶液 10 mg/L, 分别进样 5 次, 其相对标准差均小于 2%, 符合准确性要求。表 3 为测试结果统计。

表 3 测试结果

进样物质	1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	平均值	相对标准差
TON_N	9.877	9.932	9.831	9.841	10.234	9.943	1.68%
NO_3^- _N	10.031	10.053	10.042	10.073	10.043	10.048	0.16%
NH_4^+ _N	9.981	9.874	9.865	9.742	9.832	9.859	0.87%

本表格中除相对标准差外数字单位为 mg/L。

同时, 按照实施例 6 中的方法, 采用体积排阻色谱柱 9 及旁路 PEEK 管 10, 对上述配制的以 N 计的 TON_N、 NO_3^- _N、 NH_4^+ _N 溶液 10 mg/L 进样, 其相对标准差均小于 2%, 符合准确性要求。表 4 为按照本发明的方法的测试结果统计。

表 4 测试结果

进样物质	1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	平均值	相对标准差
TON_N	9.775	9.887	9.834	10.247	9.974	9.943	1.86%
NO ₃ ⁻ _N	10.054	9.985	9.847	10.107	10.043	10.007	0.99%
NH ₄ ⁺ _N	9.752	10.124	9.756	9.854	9.854	9.868	1.54%

由表 4 的结果可知，本发明的方法准确可靠。

实施例 9

本实施例基本与实施例 5 相同，不同之处在于：旁路 10 与通过体积排阻色谱柱 9 的流量比为 1：5。

所述的石英螺旋管流路 112 采用内径 0.5mm、外径 1.5 mm 的毛细石英管。

实施例 10

本实施例基本与实施例 5 相同，不同之处在于：旁路 10 与通过体积排阻色谱柱 9 的流量比为 1：15。

如图 9 所示，所述的紫外氧化模块 101 包括紫外灯管 111 和微流控石英芯片 117，紫外灯 111 安装于微流控石英芯片 117 的表面；所述的微流控石英芯片 117 采用刻蚀技术加工有 S 型微流管路，微流管路的截面宽为 0.40 mm，深度为 0.10 mm，流路长度为 4 m。

以上示意性的对本发明及其实施方式进行了描述，该描述没有限制性，附图所示的也只是本发明的实施方式之一，实际的流程并不局限于此。所以，如果本领域的普通技术人员受其启示，在不脱离本发明创造宗旨的情况下，不经创造性的设计出与该技术方案相似的结构方式及实施例，均应属于本发明的保护范围。

1、一种体积排阻色谱联用型氮检测器，其特征在于：包括氧化系统（1）、硝酸根检测系统（2）、电源系统（3）、信号处理与控制系统（4）；将待检测样品首先经体积排阻色谱分离后进入所述的氧化系统（1）氧化处理，样品中的氮转化为硝酸根后采用硝酸根检测系统（2）检测；所述的电源系统（3）为检测器提供电源；信号处理与控制系统（4）用于氧化系统（1）、硝酸根检测系统（2）的信号处理与控制。

2、根据权利要求1所述的体积排阻色谱联用型氮检测器，其特征在于：所述的氧化系统（1）包括紫外氧化模块（101）和紫外光强度监测模块（103）。

3、根据权利要求1或2所述的体积排阻色谱联用型氮检测器，其特征在于：所述的氧化系统（1）包括漏液监测模块（102）和真空负压模块（104），所述的真空负压模块（104）用于消除氧化系统（1）内的臭氧和抽真空。

4、根据权利要求3所述的体积排阻色谱联用型氮检测器，其特征在于：所述的紫外氧化模块（101）包括紫外灯管（111）、石英螺旋管流路（112）、石英转接头（113）、PEEK管（114）、支撑固定架（115）和石英套管（116），所述的支撑固定架（115）将紫外氧化模块（101）承托并固定在基座上；所述的紫外灯管（111）位于石英套管（116）内部，石英螺旋管流路（112）螺旋缠绕于石英套管（116）上，所述的石英螺旋管流路（112）两端分别与石英转接头（113）的一端连接，每个石英转接头（113）另一端与PEEK管（114）连接。

5、根据权利要求1所述的体积排阻色谱联用型氮检测器，其特征在于：所述的硝酸根检测系统（2）为紫外检测器，包括流通池模块（201）和紫外吸收光学检测模块（202）。

6、根据权利要求2所述的体积排阻色谱联用型氮检测器，其特征在于：所述的电源系统（3）包括紫外灯专用电源（301）和AC-DC电源转换模块（302）；所述的紫外灯专用电源（301）为紫外氧化模块（101）供电，所述的AC-DC电源转换模块（302）为硝酸根（ NO_3^- ）检测系统（2）、信号处理与控制系统（4）、紫外光强度监测模块（103）供电。

7、根据权利要求4或5所述的体积排阻色谱联用型氮检测器，其特征在于：所述的信号处理与控制系统（4）包括单片机系统（401）、显示屏（402）和通讯模块（403）；所述的单片机系统（401）控制和处理信号，所述信号可通过显示屏（402）显示或由通讯模块（403）传输到上位机。

8、根据权利要求1或2所述的体积排阻色谱联用型氮检测器，其特征在于：所述的紫外光强度监测模块（103）采用氮化镓铝基深紫外光电二极管对所述紫外氧化模块（101）的光强进行实时监测。

9、根据权利要求4或5所述的体积排阻色谱联用型氮检测器，其特征在于：所述的紫外灯管（111）为低压汞灯，所述的石英螺旋管流路（112）为内径0.5~1.0 mm、外径1.5~3.0 mm

的毛细石英管。

10、权利要求 1 所述的体积排阻色谱联用型氮检测器的应用方法，其特征在于：包括以下步骤：

1) 采用体积排阻色谱柱 (9) 对样品中有机氮、硝酸盐氮 ($\text{NO}_3^-_N$) 和氨氮 ($\text{NH}_4^+_N$) 进行分离；

2) 在体积排阻色谱柱 (9) 两端并联一定长度的 PEEK 管形成 PEEK 管旁路 (10)，通过测试调整 PEEK 管长度，使 PEEK 管旁路 (10) 与体积排阻色谱柱 (9) 所产生的压力之比为 $n:1$ ；

3) 自动进样器 (8) 进样时，进样样品按照 1:10 的比例分别通过 PEEK 管旁路 (10) 与体积排阻色谱柱 (9)，然后经体积排阻色谱联用型氮检测器 (12) 检测，旁路峰面积记为 Area_TN ；经过体积排阻色谱的分离作用后有机氮、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的出峰分别进行积分，其峰面积记为 Area_TON 、 $\text{Area_NO}_3^-_N$ 和 $\text{Area_NH}_4^+_N$ ；

4) 以 NO_3^- 标准溶液建立 Area_TN 峰面积与氮含量之间的线性关系，以样品旁路 Area_TN 计算出总氮 (TN)，根据 Area_TON 、 $\text{Area_NO}_3^-_N$ 和 $\text{Area_NH}_4^+_N$ 占体积排阻色谱总峰面积的比例，分别计算出样品中有机氮 (TON)、硝酸盐氮 ($\text{NO}_3^-_N$) 和氨氮 ($\text{NH}_4^+_N$) 的浓度。

11、根据权利要求 2 所述的体积排阻色谱联用型氮检测器，其特征在于：所述的紫外氧化模块 (101) 包括紫外灯管 (111) 和微流控石英芯片 (117)，紫外灯 (111) 安装于微流控石英芯片的表面 (117)；所述的微流控石英芯片 (117) 采用刻蚀技术加工有 S 型微流管路，优选地，微流管路的截面宽为 0.10~1.0 mm，深度为 0.05~0.50 mm，流路长度为 2~10 m。

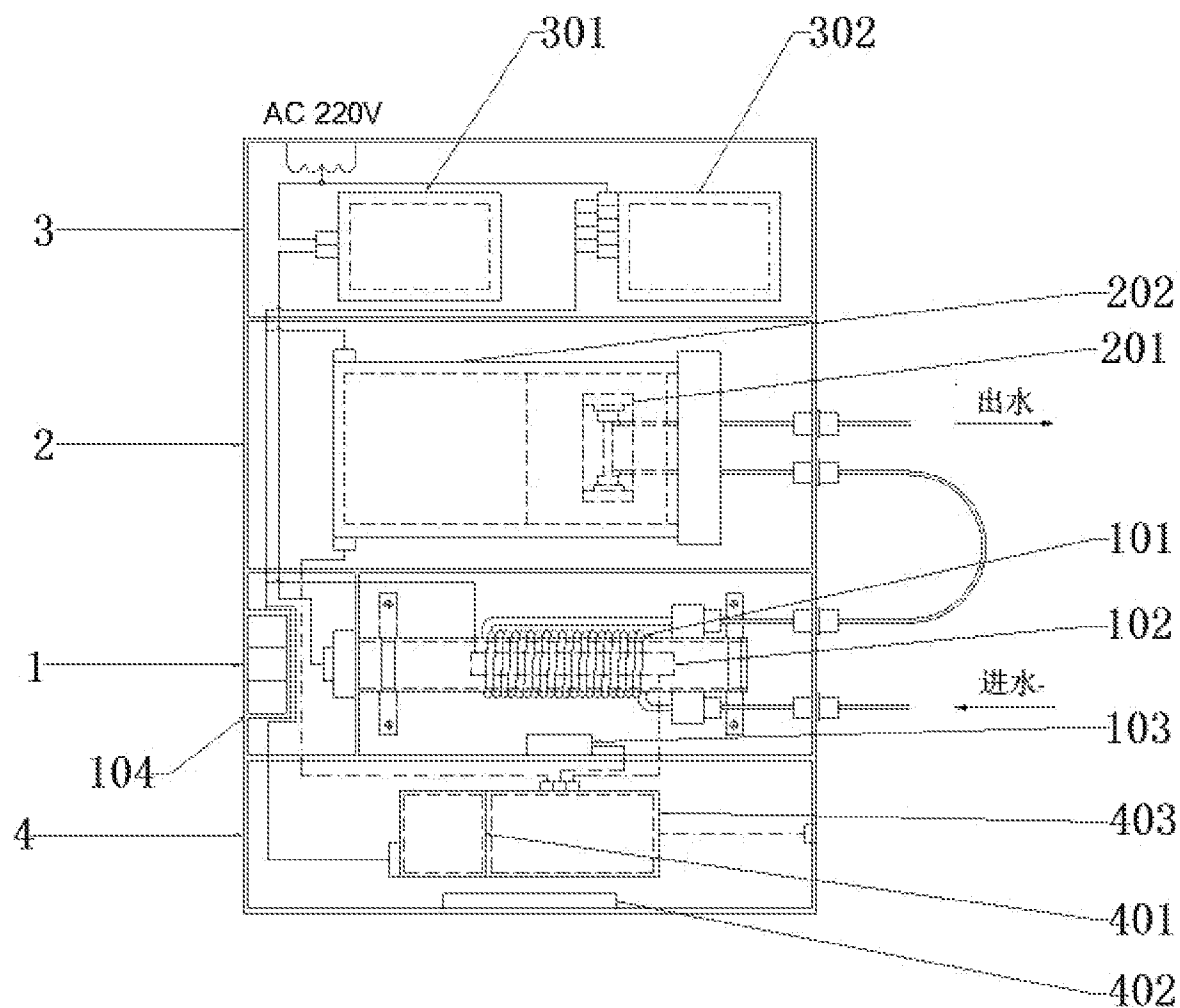


图 1

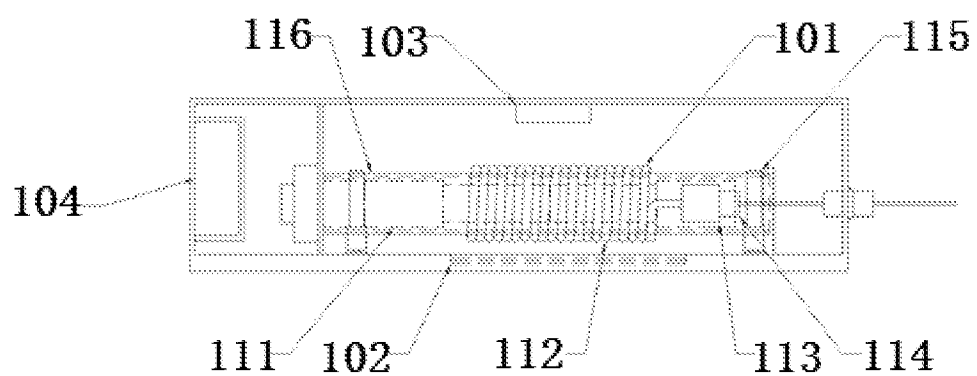


图 2

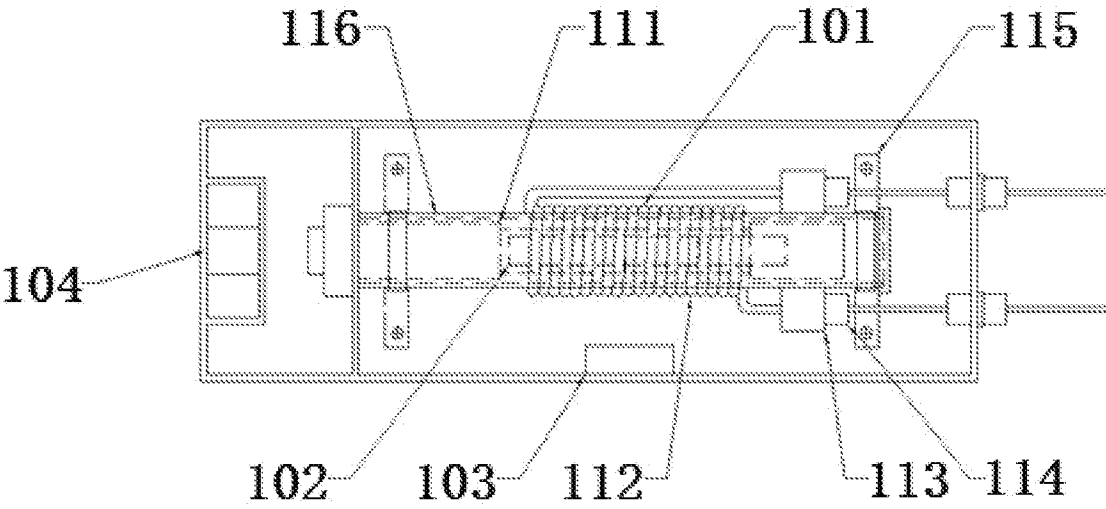


图 3

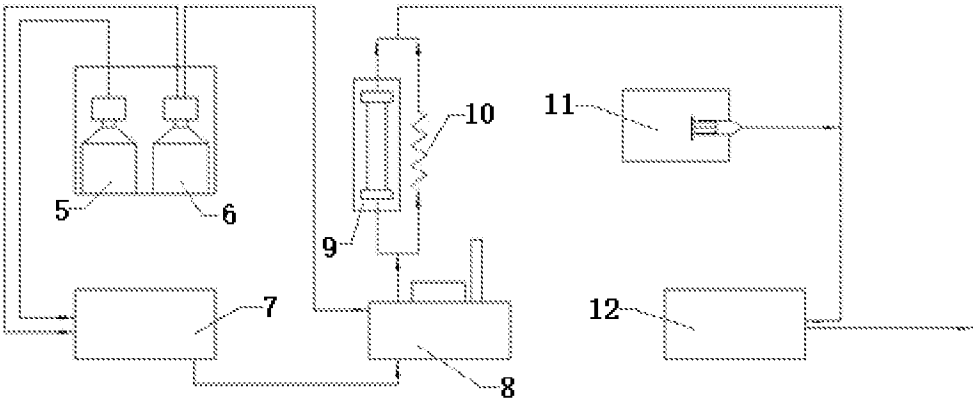


图 4

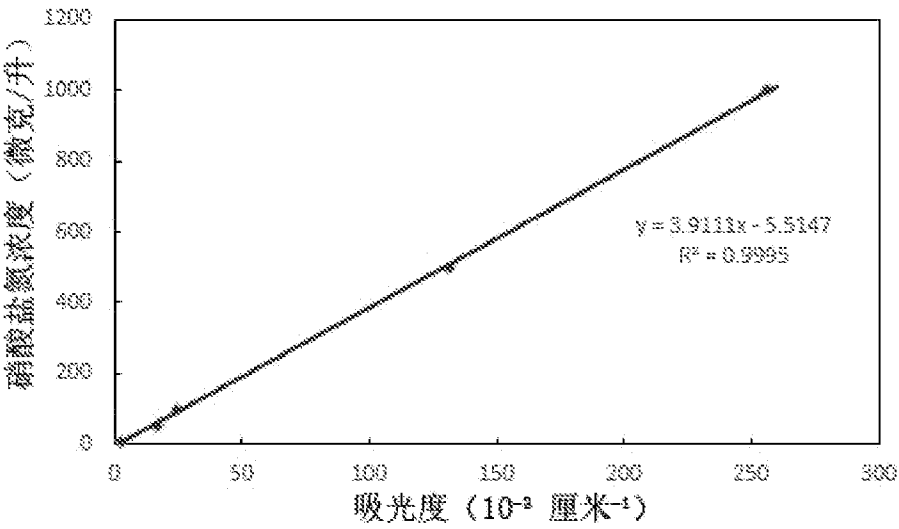


图 5

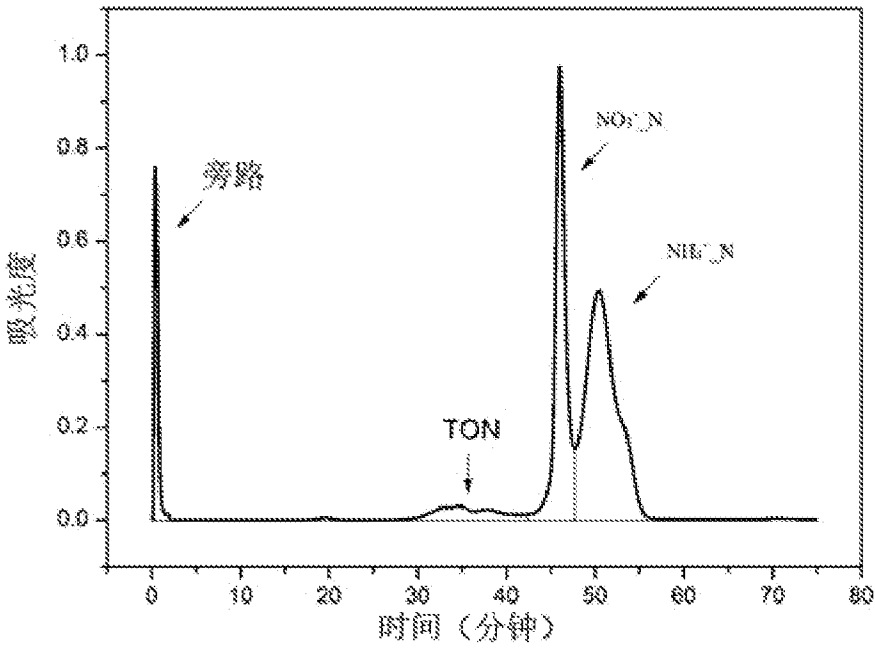


图 6

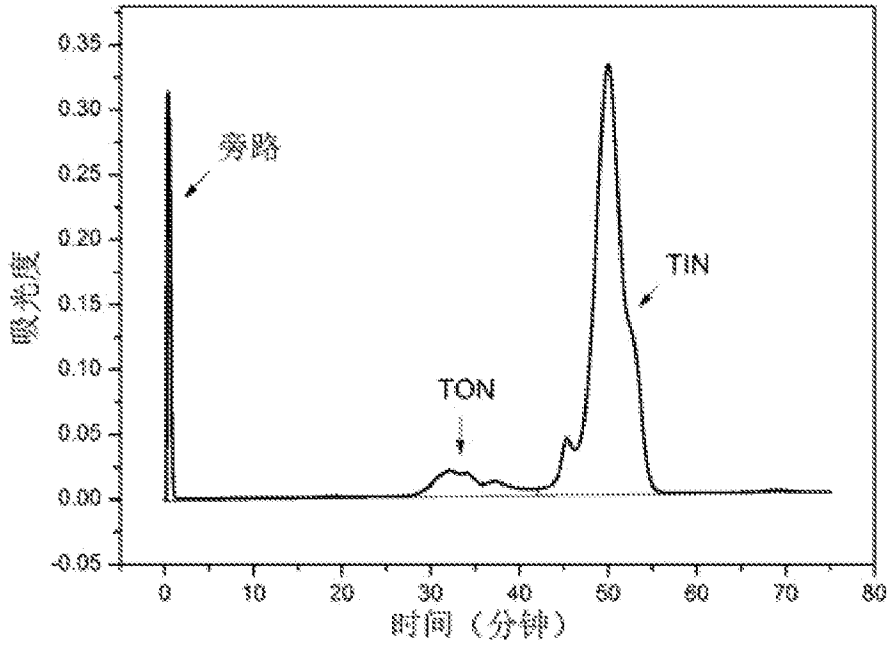


图 7

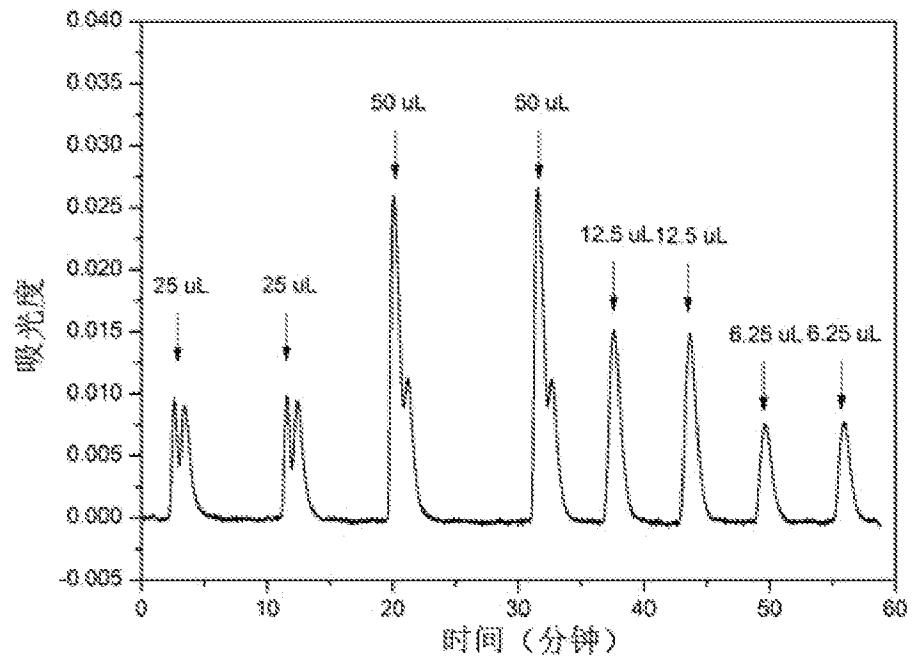


图 8

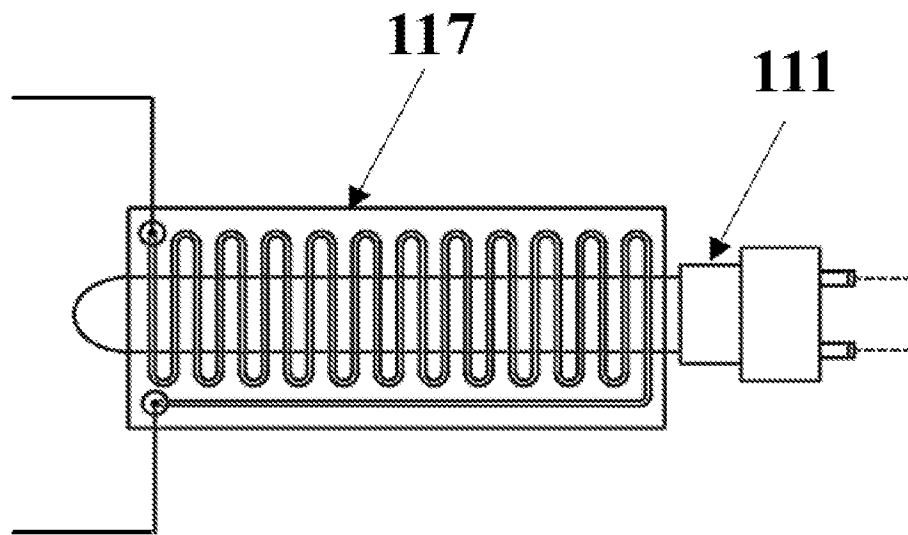


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/080919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 30/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N30/-;G01N27/-;G01N21/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, EPODOC, WPI: 南京大学, 氮, 检测, 监测, 硝酸盐, 硝酸盐, 氧化, 反应, 紫外, nitrogen, TDN, DON, DIN, detect+, inspect+, measur+, oxidation, ultraviolet, UV, nitrate radical, react+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102235991 A (INSTITUTE OF ELECTRONICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 09 November 2011 (2011-11-09) description, paragraphs [0030]-[0043], and figures 1-5	1, 3, 5, 7, 10
Y	CN 102235991 A (INSTITUTE OF ELECTRONICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 09 November 2011 (2011-11-09) description, paragraphs [0030]-[0043], and figures 1-5	2, 6, 8, 11
Y	CN 105675832 A (ZHANG, KAIHANG ET AL.) 15 June 2016 (2016-06-15) description, paragraphs [0018]-[0020], and figures 1-4	2, 6, 8, 11
PX	CN 108414645 A (NANJING UNIVERSITY ET AL.) 17 August 2018 (2018-08-17) description, paragraphs [0010]-[0024], and figures 1-4	1-11
PX	CN 208459337 U (NANJING UNIVERSITY ET AL.) 01 February 2019 (2019-02-01) description, paragraphs [0010]-[0024], and figures 1-4	1-11
PX	CN 109358128 A (NANJING UNIVERSITY) 19 February 2019 (2019-02-19) description, paragraphs [0061]-[0077], and figures 1-4	1-3, 5-8, 10, 11
A	CN 104689776 A (RESEARCH CENTRE FOR ECO-ENVIRONMENTAL SCIENCES, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 10 June 2015 (2015-06-10) entire document	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 June 2019

Date of mailing of the international search report

27 June 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/080919**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102636446 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 15 August 2012 (2012-08-15) entire document	1-11
A	CN 106769946 A (NANJING UNIVERSITY) 31 May 2017 (2017-05-31) entire document	1-11
A	CN 101105440 A (OCEANOGRAPHIC INSTRUMENTATION RESEARCH INSTITUTE, SHANDONG ACADEMY OF SCIENCES) 16 January 2008 (2008-01-16) entire document	1-11
A	CN 201662575 U (MA, SANJIAN) 01 December 2010 (2010-12-01) entire document	1-11
A	CN 106124499 A (XU, ZIQIU) 16 November 2016 (2016-11-16) entire document	1-11
A	US 7556773 B2 (ANALYTICAL DEVELOPMENTS LIMITED) 07 July 2009 (2009-07-07) entire document	1-11
A	US 2007254374 A1 (SHIMADZU CORPORATION) 01 November 2007 (2007-11-01) entire document	1-11
A	JP 2001281150 A (ORGANO K. K.) 10 October 2001 (2001-10-10) entire document	1-11
A	DE 202004012296 U1 (EUROVECTOR S.P.A.) 03 February 2005 (2005-02-03) entire document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/080919

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102235991	A	09 November 2011	CN	102235991	B	24 July 2013
CN	105675832	A	15 June 2016	None			
CN	108414645	A	17 August 2018	CN	208459337	U	01 February 2019
CN	208459337	U	01 February 2019	CN	108414645	A	17 August 2018
CN	109358128	A	19 February 2019	None			
CN	104689776	A	10 June 2015	None			
CN	102636446	A	15 August 2012	CN	102636446	B	20 November 2013
CN	106769946	A	31 May 2017	WO	2018133378	A1	26 July 2018
CN	101105440	A	16 January 2008	CN	100541171	C	16 September 2009
CN	201662575	U	01 December 2010	None			
CN	106124499	A	16 November 2016	None			
US	7556773	B2	07 July 2009	US	2007292308	A1	20 December 2007
US	2007254374	A1	01 November 2007	JP	2007093209	A	12 April 2007
JP	2001281150	A	10 October 2001	None			
DE	202004012296	U1	03 February 2005	IT	1344334	B	26 February 2008

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/080919

A. 主题的分类

G01N 30/02 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

G01N30/-; G01N27/-; G01N21/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNPAT, CNKI, EPDOC, WPI; 南京大学, 氮, 检测, 监测, 硝酸根, 硝酸盐, 氧化, 反应, 紫外, nitrogen, TDN, DON, DIN, detect+, inspect+, measur+, oxidation, ultraviolet, UV, nitrate radical, react+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 102235991 A (中国科学院电子学研究所) 2011年 11月 9日 (2011 - 11 - 09) 说明书第[0030]-[0043]段, 图1-5	1、3、5、7、10
Y	CN 102235991 A (中国科学院电子学研究所) 2011年 11月 9日 (2011 - 11 - 09) 说明书第[0030]-[0043]段, 图1-5	2、6、8、11
Y	CN 105675832 A (张开航 等) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 说明书第[0018]-[0020]段, 图1-4	2、6、8、11
PX	CN 108414645 A (南京大学 等) 2018年 8月 17日 (2018 - 08 - 17) 说明书第[0010]-[0024]段, 附图1-4	1-11
PX	CN 208459337 U (南京大学 等) 2019年 2月 1日 (2019 - 02 - 01) 说明书第[0010]-[0024]段, 附图1-4	1-11
PX	CN 109358128 A (南京大学) 2019年 2月 19日 (2019 - 02 - 19) 说明书第[0061]-[0077]段, 附图1-4	1-3、5-8、10-11
A	CN 104689776 A (中国科学院生态环境研究中心) 2015年 6月 10日 (2015 - 06 - 10) 全文	1-11
A	CN 102636446 A (江南大学) 2012年 8月 15日 (2012 - 08 - 15) 全文	1-11

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 6月 8日

国际检索报告邮寄日期

2019年 6月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

赵士祯

传真号 (86-10) 62019451

电话号码 86- (10) -53962374

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 106769946 A (南京大学) 2017年 5月 31日 (2017 - 05 - 31) 全文	1-11
A	CN 101105440 A (山东省科学院海洋仪器仪表研究所) 2008年 1月 16日 (2008 - 01 - 16) 全文	1-11
A	CN 201662575 U (马三剑) 2010年 12月 1日 (2010 - 12 - 01) 全文	1-11
A	CN 106124499 A (徐滋秋) 2016年 11月 16日 (2016 - 11 - 16) 全文	1-11
A	US 7556773 B2 (ANALYTICAL DEVELOPMENTS LIMITED) 2009年 7月 7日 (2009 - 07 - 07) 全文	1-11
A	US 2007254374 A1 (SHIMADZU CORP.) 2007年 11月 1日 (2007 - 11 - 01) 全文	1-11
A	JP 2001281150 A (ORGANO K.K.) 2001年 10月 10日 (2001 - 10 - 10) 全文	1-11
A	DE 202004012296 U1 (EUROVECTOR S.P.A.) 2005年 2月 3日 (2005 - 02 - 03) 全文	1-11

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/080919

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	102235991	A	2011年 11月 9日	CN 102235991 B	2013年 7月 24日
CN	105675832	A	2016年 6月 15日	无	
CN	108414645	A	2018年 8月 17日	CN 208459337 U	2019年 2月 1日
CN	208459337	U	2019年 2月 1日	CN 108414645 A	2018年 8月 17日
CN	109358128	A	2019年 2月 19日	无	
CN	104689776	A	2015年 6月 10日	无	
CN	102636446	A	2012年 8月 15日	CN 102636446 B	2013年 11月 20日
CN	106769946	A	2017年 5月 31日	WO 2018133378 A1	2018年 7月 26日
CN	101105440	A	2008年 1月 16日	CN 100541171 C	2009年 9月 16日
CN	201662575	U	2010年 12月 1日	无	
CN	106124499	A	2016年 11月 16日	无	
US	7556773	B2	2009年 7月 7日	US 2007292308 A1	2007年 12月 20日
US	2007254374	A1	2007年 11月 1日	JP 2007093209 A	2007年 4月 12日
JP	2001281150	A	2001年 10月 10日	无	
DE	202004012296	U1	2005年 2月 3日	IT 1344334 B	2008年 2月 26日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)