

(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
2020 年 12 月 10 日 (10.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/244376 A1

(51) 国际专利分类号:
B01D 15/22 (2006.01) **G01N 30/60** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/090911

(22) 国际申请日: 2020 年 5 月 18 日 (18.05.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910493174.9 2019年6月6日 (06.06.2019) CN

(71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。

(72) 发明人: 段学欣 (DUAN, Xuexin); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 胡继洲 (HU, Jizhou); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 庞慰 (PANG, Wei); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072

(CN)。 屈贺霖 (QU, Hemi); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。

(74) 代理人: 北京华夏正合知识产权代理事务所 (普通合伙) (CHINA ZHENGHE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国北京市西城区西直门外大街 1 号院西环广场 2 号楼 17 层 C7 室, Beijing 100044 (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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING CHROMATOGRAPHIC SEPARATION MICRO-COLUMN, CHROMATOGRAPHIC SEPARATION MICRO-COLUMN, AND GAS ANALYSIS MICRO-SYSTEM

(54) 发明名称: 一种微型色谱分离柱的制作方法、微型色谱分离柱及微型气体分析系统

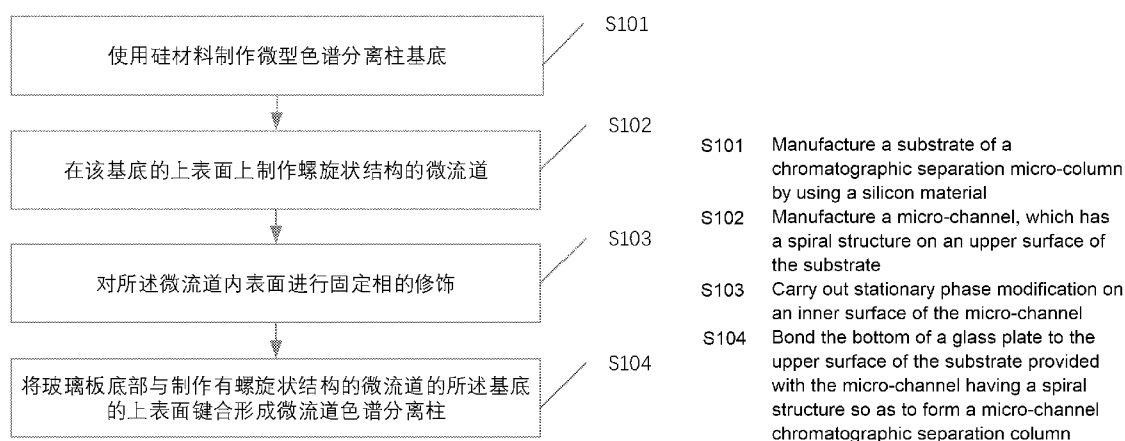


图 1

(57) **Abstract:** Provided are a method for manufacturing a chromatographic separation micro-column, a chromatographic separation micro-column, and a gas analysis micro-system. The manufacturing method comprises: A, manufacturing a substrate of the chromatographic separation micro-column by using a silicon material; B, manufacturing a micro-channel with a spiral structure on an upper surface of the substrate; and C, bonding the bottom of a glass plate to the upper surface of the substrate to form the chromatographic separation micro-column. The above manufacturing method according to the present application is a pioneering manufacturing method for a chromatographic separation column, and is conducive to the manufacturing of chromatographic separation micro-columns, thereby facilitating the miniaturization of gas detection and analysis devices so as to realize the convenient and rapid analysis and detection of gas.

(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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明提供了一种微型色谱分离柱的制作方法、微型色谱分离柱及微型气体分析系统, 所述制作方法包括: A、使用硅材料制作微型色谱分离柱基底; B、在所述基底的上表面上制作螺旋状结构的微流道; C、将一玻璃板的底部与所述基底的上表面键合, 以形成微型色谱分离柱。由上, 本申请的上述制作方法为首创的色谱分离柱的制作方法, 有利于制作微小的色谱分离柱, 以有利于气体检测分析装置的微型化, 以有利于实现便捷地对气体的分析检测。

一种微型色谱分离柱的制作方法、 微型色谱分离柱及微型气体分析系统

技术领域

本发明涉及气体检测分析领域，并且特别涉及一种微型色谱分离柱的制作方法、微型色谱分离柱及微型气体分析系统。

背景技术

对于有机挥发性气体进行检测，如针对疾病标志物和环境污染物的检测，对一些重大疾病包括糖尿病、肾衰竭等的早期探测及环境污染的监督与防治有至关重要的作用。传统的气体的检测方法多为基于实验室的大型分析仪器，如气相色谱-质谱仪等，这些仪器虽然能够准确地检测出混合气体的成分与含量，但是这些方法过程复杂，耗时长，仪器体积庞大无法实现在位监测。由于传统的气相色谱仪的检测器部分的体积过大，制约了整个气体分析系统的小型化发展，近年来，针对气相色谱仪检测器部分的微型化工作一直在进行。但目前还未取得实质性的进展。因此，目前亟需解决或者部分解决上述技术问题。以有利于实现便捷地对气体的分析检测。

发明内容

有鉴于此，本申请提供一种微型色谱分离柱的制作方法、微型色谱分离柱及微型气体分析系统，有利于实现微型化便捷的进行气体检测。

本申请提供一种微型色谱分离柱的制作方法，其特征在于，包括：

- A、使用硅材料制作微型色谱分离柱基底；
- B、在在所述基底的上表面上制作方形螺旋状结构的微流道；
- C、将一玻璃板的底部与所述基底的上表面键合，以形成微型色

谱分离柱。

由上，本申请的微流道色谱分离柱制造成方形螺旋状结构，这一结构能最大程度提升色谱分离柱的分离效能，通过键合的方式将玻璃板（可以是派热克斯玻璃板）与底板密封。本申请的上述制作方法为首创的色谱分离柱的制作方法，有利于制作微小的色谱分离柱，以有利于气体检测分析装置的微型化，以有利于实现便捷地对气体的分析检测。

优选地，所述步骤 B，包括：

B1、经由光刻及深硅刻蚀工艺，制造成方形螺旋状结构的微流道；

B2、对所述微流道内表面进行固定相的修饰。

优选地，所述步骤 B2，包括：

B21、通过八甲基环四硅氧烷对所述微流道内表面活化；

B22、通过动态涂覆的方式将 100% 的聚二甲基硅氧烷修饰在所述微流道的内表面；

B23、进行固定相交联以保证固定相的稳定性；

B24、加热老化 4 个小时。

由上，有利于更好地实现混合气体的分离。

本申请还提供一种基于上述制作方法制作的微型色谱分离柱，其特征在于，包括：

基底，玻璃板，

所述基底上表面具有方形螺旋状结构的微流道；

其中，所述玻璃板的底部与所述基底的上表面键合。

由上，本申请的微流道色谱分离柱制造成方形螺旋状结构，这一结构能最大程度提升色谱分离柱的分离效能，通过键合的方式将玻璃板（可以是派热克斯玻璃板）与底板密封，以制作微小的色谱分离柱。本申请的上述制作方法为首创的色谱分离柱的制作方法，有利于制作微小的色谱分离柱，以有利于气体检测分析装置的微型化。

基于上述的微型色谱分离柱，本申请还提供一种微型气体分析系统，包括：

进样子系统，包括：样品进样口、进样泵；其中，所述进样泵与所述样品进样口通过气路管连通，用于对样品进样提供动力支持；

载气子系统，包括压力控制阀、压力表以及流速计，用于对气体流量进行精确控制，并与所述进样子系统的出口连接，用于将样品载入至微型色谱分离柱；

其中，所述微型色谱分离柱与进样子系统及载气子系统相连，用于对样品进行分离；

体声波谐振器阵列，与所述微型色谱分离柱的出口连接，用于对气体进行识别检测。

由上，本申请的微型气体分析系统，通过微型色谱分离柱进行气体分离以及通过体声波谐振器进行气体的识别检测，以实现便捷地对气体地检测。

优选地，所述体声波谐振器阵列包括：

支撑板，其上设置有体声波谐振器阵列区域；

玻璃微流道，设置于所述体声波谐振器阵列区域上；其中，所述玻璃微流道的两端分别设置有进气口和出气口；其中，所述进气口和所述出气口上分别连接有石英毛细管，用于气路连接；微流道设计为矩形嵌入式结构，经由激光切割技术加工，设计时参考谐振器尺寸，使被测气体准确流经谐振器传感区域表面，同时避免产生对检测不利的死体积。在此基础上，将谐振器的传输电极置于玻璃微流道外侧，以便导线连接和信号传输。

其中，所述进气口通过所述石英毛细管连接所述微型色谱分离柱的出口；所述出气口通过所述石英毛细管与一废气回收装置连接。

由上，设置上述玻璃微流道，有利于增加气体与所述体声波谐振器的接触，有利于更好的进行气体检测。设置所述支撑板，有利于将谐振器以阵列的形式设置于其上，所述支撑板上设置有通气孔，有利于气体的通过。

优选地，所述体声波谐振器阵列中，不同的体声波谐振器上修饰有具有吸附不同类型的被测气体的聚合物。

由上，通过对不同的体声波谐振器修饰有不同的聚合物，有利于对色谱分离柱中未分离的混合气体中的不同的气体的识别检测。

优选地，所述载气子系统包括：

依次气连通的氮气瓶、压力控制阀与压力表及流速计。

由上，通过设置压力控制阀与压力表可以控制氮气瓶输出的载气的压力，通过设置流速计可以控制载气的流速。

优选地，所述系统还包括：

与所述体声波谐振器阵列连接用于在宽频带内进行扫描测量以确定网络参量并显示信号的网络分析仪。

优选地，所述系统，还包括：

对微型色谱分离柱所在环境进行温度控制的温控及数字显示器。

由上，设置所述温控及数字显示器，可以通过控制检测温度，以更好的实现对气体的检测。

综上所述，本申请提供的微型色谱分离柱的制作方法，将色谱分离柱制造成方形螺旋状结构，这一结构能最大程度提升色谱分离柱的分离效能，通过键合的方式将玻璃板（可以是派热克斯玻璃板）与底板密封。本申请的上述制作方法为首创的色谱分离柱的制作方法，有利于制作微小的色谱分离柱，以有利于气体检测分析装置的微型化。本申请提供的分析系统，可以便捷地实现对混合气体的分离与检测。整个系统具有微型化，简洁化，识别效率高和与半导体工艺兼容等特点。且本申请的体声波谐振器件还可以设置为阵列型的体声波谐振器，在不同的体声波谐振器上修饰有具有吸附不同类型的被测气体的功能的聚合物，从而可以实现了对传统的单一气相色谱分离柱无法识别的峰位重叠的二元混合气体的定性定量识别检测。

附图说明

图1是本申请实施例提供的微型色谱分离柱的制作方法的流程示意图；

图2是本申请实施例提供的微型色谱分离柱的结构示意图；

图 3 是本申请实施例提供的色谱分离柱固定相修饰的流程图；

图 4 是本申请实施例提供的体声波谐振器进行气体检测的原理示意图；

图 5 是本申请实施例提供的体声波谐振器及其上方的玻璃微流道的结构示意图；

图 6 是本申请实施例提供的微型气体分析系统的结构示意图。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

实施例一

如图 1 所示为本申请提供的一种微型色谱分离柱的制作方法，包括：

S101、使用硅材料制作微型色谱分离柱基底；

S102、在该基底的上表面上制作方形螺旋状结构的微流道；也可以是弧形螺旋状结构的微流道。

其中，可以经由光刻或/及深硅刻蚀工艺，在基底上制造所述方形螺旋状结构的微流道。

S103、对所述微流道内表面进行固定相的修饰。

其中，为了能更好地实现混合气体的分离，在制作微型色谱分离柱时需要进行适当的固定相的修饰，参见图 3，具体包括步骤 S301~S304。

S301、通过八甲基环四硅氧烷对所述微流道内表面活化；

S302、通过动态涂覆的方式将 100%的聚二甲基硅氧烷修饰在所述微流道的内表面；

S303、进行固定相交联以保证固定相的稳定性；

S304、高温老化 4 个小时，完成整个涂覆过程。通过高温老化有

利于更好地实现混合气体的分离。

S104、将玻璃板底部与制作有方形螺旋状结构的微流道的所述基底的上表面键合，以形成微流道色谱分离柱。

本申请的微流道色谱分离柱制造成方形螺旋状结构，这一结构相当于延长了微流道色谱分离柱的长度，因此能最大程度提升色谱分离柱的分离效能，通过键合的方式将玻璃板（可以是派热克斯玻璃板）与底板密封。本申请的上述制作方法为首创的色谱分离柱的制作方法，有利于制作微小的色谱分离柱，以有利于气体检测分析装置的微型化。

实施例二

如图 2 所示，本申请还提供一种基于上述制作方法制作的微型色谱分离柱，包括：

基底 201，其上表面刻蚀有方形螺旋状结构的微流道；

玻璃板 203，

其中，所述玻璃板的底部与所述基底的上表面键合。

具体地，微型色谱分离柱基底 201 使用硅材料，经由光刻及深硅刻蚀工艺，制造成方形螺旋状结构，这一结构能最大程度提升色谱分离柱的分离效能，通过阳极键合的方式将派热克斯玻璃板 203 与基底 201 密封，同时气体的入口及出口处插入毛细玻璃管 202，用以与前后的气路连接。

与实施例一类似为了能更好地实现混合气体的分离，制作成的微型色谱分离柱需要进行适当的固定相的修饰。在本实施例中，如图 3 所示，

S301，使用八甲基环四硅氧烷对微流道内表面进行表面活化，

S302，选择动态涂覆的方式将 100%的聚二甲基硅氧烷修饰在色谱分离柱，即微流道内表面的侧壁，

S303，进行固定相交联以保证固定相的稳定性，

S304，高温老化 4 个小时，完成整个涂覆过程。

本申请的微流道色谱分离柱制造成方形螺旋状结构，这一结构能最大程度提升色谱分离柱的分离效能，通过键合的方式将玻璃板（可以是派热克斯玻璃板）与基底密封，以制作微小的色谱分离柱。本申请的上述制作方法为首创的色谱分离柱的制作方法，有利于制作微小的色谱分离柱，以有利于气体检测分析装置的微型化。

实施例三

基于上述微型色谱分离柱，如图 6 所示为本申请提供的一种微型气体分析系统，用于检测有机挥发性气体，例如，常温下以液体形式存在的烷烃；与环境污染有关的芳香族化合物；人体呼出气中含有的醇类及醛类；果实、农作物在不同生长阶段散发的香气；一些重大疾病的气体标志物；化学战剂的模拟物等。该微型气体分析系统具体包括：

通过管路依次串联气体连通的样品进样口 104、进样泵 105。

通过管路依次串联气体连通的氮气瓶 101、压力控制阀与压力表 102、流速计 103。

用于对待测气体分离的微型色谱分离柱 107、体声波谐振器阵列 109、以及用于对体声波谐振器阵列 109 进行信号驱动与显示的网络分析仪 110。所述定时开关 108 用于控制按照设定的时间对气体进行检测。

对微型色谱分离柱 107 所在环境进行温度控制的温控及数字显示器 106，其通过对所述微型色谱分离柱 107 的温度进行控制得以更好地实现对气体的分离。其中设置温度 100℃ 时最优。

为更清楚地说明本申请，下面对上述部分部件进行详细介绍：

所述氮气瓶 101、压力控制阀与压力表 102 及流速计 103 构成载气子系统。氮气瓶 101 内具有高压氮气（可以以液态形式存储在氮气瓶 101 内），其释放的氮气作为载气；通过设置压力控制阀与压力表 102 可以控制输出载气的压力，较佳的设置为 15psi 压力；通过设置流速计 103 可以控制输出载气的流速，较佳的设置为 20ml/min 流速。

所述体声波谐振器阵列 109 用于对微型色谱分离柱 107 分离后的气体进一步进行检测，以获取检测数据信号。其中，为了有利于减小死体积、增强检测性能，有利于更好地进行气体检测，如图 5 所示，该体声波谐振器阵列 109 结构如下，其包括：

支撑板 53，该支撑板 53 正面具有玻璃微流道 55，进气口和出气口分别设置在玻璃微流道 55 的左右两端；进气口和出气口上分别连接有石英毛细管 52，用于气路连接；其中，玻璃微流道采用激光加工，保证其尺寸的准确性。事实上，还可以采用微制造的方式直接将微型色谱分离柱与检测器制作在同一块基板上，但这种方式造价高，工艺难度较大，本实施例中选择了激光加工的方式制作玻璃微流道并进行键合。

在支撑板 53 上设置有体声波谐振器阵列 54，混合气体样品 51 经石英毛细管 52 进入上述进气口。

即，体声波谐振器阵列 54 设置在玻璃微流道下方的支撑板 53 上，与玻璃微流道 55 构成气体检测腔。其中，不同的体声波谐振器上修饰有具有吸附不同类型被测气体的功能的聚合物，从而有利于实现对微型色谱分离柱 107 未能够分离的混合气体的检测。并且，所述体声波谐振器的频率设置为 2.44 GHz 时检测效果最好。

其中，为了检测体声波谐振器的修饰的情况，还可设置一表征器件，包括：傅氏转换红外线光谱分析仪，用于表征聚合物是否被成功地修饰在了体声波谐振器表面；以及原子力显微镜，用于表征体声波谐振器表面修饰的聚合物薄膜的形态以及薄膜厚度。

其中，体声波谐振器的检测原理为：如图 4 所示，当经过色谱分离柱色谱分离后的待测气体经气路抵达体声波谐振器的谐振器传感区域表面，将导致器件的谐振频率有一定程度的下降，下降程度与气体浓度成正相关（定量识别），依据气体流经的时间的不同对气体进行定性的识别，从而实现对有机挥发性气体的进一步检测。

为了更好的说明本申请的技术方案，现将本申请的气体检测系统

的工作原理说明如下：

首先，将待测样品(为实现更高效的气体分离与检测，将常温下为液态的待测试剂各 5 微升依次混合作为待测样品)进行进样，具体的，使用顶空微量进样针将待测样品匀速打入样品进样口 104，待测样品在进样泵 105 的驱动下被连通至载气子系统与微型色谱分离柱 107 的气路之间。在载气子系统输出的载气的驱动下，将样品送入微型色谱分离柱 107 中进行气体的分离。该段时间可持续 2 分钟。

由微型色谱分离柱 107 输出的待测气体，继续被载气载入体声波谐振器阵列 109，由体声波谐振器阵列 109 对其谐振频率变化进行检测，并通过网络分析仪 110 进行数据分析及显示。

其中，对于有些混合气体，通过色谱分离柱难以色谱分离时（得到的峰位重叠），本发明也可以实现进一步的检测。下面具体说明：

本发明通过对体声波谐振器阵列中的不同的体声波谐振器上修饰不同的聚合物，以实现经过微型色谱分离柱后未分离地混合气体中的不同的气体的识别。具体地，例如，为了对色谱分离柱难以分离的、不同混合比例的第一气体、第二气体进行定性与定量识别，将阵列中的体声波谐振器分别修饰上聚合物 A 和聚合物 B，其中，聚合物 A 修饰的体声波谐振器对第一气体的响应更大，聚合物 B 修饰的体声波谐振器对气第二体的响应更大，通过这种正交性为基础，便能够实现混合气体的区分。

值得注意的是，虽然体声波谐振器作为高灵敏的质量传感器，可以充当微型气相色谱分析系统（即本申请气体检测系统）的检测器，但其在色谱条件改变时，响应变化的稳定性仍需证明。因此，本申请对此还设置了如下实验。本申请通过改变该气体分析系统的样品进样量、气路流速以及色谱分离柱温度，同时监测体声波谐振器的谐振频率的变化从而得到薄膜修饰和气体吸附的信息，按照实例三的结构、待测样品及有序改变的色谱条件下，对谐振器面对色谱条件改变时的响应变化进行监测，以评估谐振器作为微型气相色谱系统检测器的适应性。具体分析如下：当在实验中线性增加样品进样量时，发现由谐

振器测得的响应信号也随之线性增加；当顺序增大气路流速时，被测气体的保留时间会依次降低，这是由于流速增大后，待测气体会更快地抵达器件表面被检测到；当逐渐增加柱箱温度时，同样可观测到信号谱图向 x 轴负方向收缩，即被测气体的保留时间减小，这是因为柱箱温度的增加，会导致待测气体在气相和固定相之间的分配系数减小，因此被测气体在气路中流动的更快，保留时间减小。以上规律均与传统气相色谱仪随着色谱条件改变响应变化的规律相同，因此，体声波谐振器作为微型气相色谱分析系统检测器的适应性好，可以作为微型气相色谱系统的检测器使用。

综上所述，本申请提供的微型色谱分离柱的制作方法，将色谱分离柱制造成方形螺旋状结构，这一结构能最大程度提升色谱分离柱的分离效能，通过键合的方式将玻璃板（可以是派热克斯玻璃板）与底板密封。本申请的上述制作方法为首创的色谱分离柱的制作方法，有利于制作微小的色谱分离柱，以有利于气体检测分析装置的微型化。本申请提供的分析系统，可以便捷地实现对混合气体的分离与检测。整个系统具有微型化，简洁化，识别效率高和与半导体工艺兼容等特点。且本申请的体声波谐振器还可以设置为阵列型的体声波谐振器，在不同的体声波谐振器上修饰有具有吸附不同类型的被测气体的功能的聚合物，从而可以实现了传统的单一气相色谱分离柱无法识别的峰位重叠的二元混合气体的定性定量识别检测。

以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

- 1、一种微型色谱分离柱的制作方法，其特征在于，包括步骤：
 - A、使用硅材料制作微型色谱分离柱基底；
 - B、在所述基底的上表面上制作螺旋状结构的微流道；
 - C、将一玻璃板的底部与所述基底的上表面键合，以形成微型色谱分离柱。
- 2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤B包括：
 - B1、经由光刻或/及深硅刻蚀工艺，在所述基底制作螺旋状结构的微流道；
 - B2、对所述微流道内表面进行固定相的修饰。
- 3、根据权利要求2所述的方法，其特征在于，所述步骤B2包括：

通过八甲基环四硅氧烷对所述微流道内表面活化；

通过动态涂覆的方式将聚二甲基硅氧烷修饰在所述微流道的内表面；

进行固定相交联；

加热老化。
- 4、一种基于权利要求1至3任一制作方法制作的微型色谱分离柱，其特征在于，包括：

基底，玻璃板，

所述基底上表面具有螺旋状结构的微流道；

其中，所述玻璃板的底部与所述基底的上表面键合。
- 5、一种微型气体分析系统，基于权利要求4所述的微型色谱分离柱，其特征在于，包括：

进样子系统，包括：样品进样口、进样泵；其中，所述进样泵与所述样品进样口通过气路管连通，用于对样品进样提供动力支持；

载气子系统，包括依次载气连通的氮气瓶、压力控制阀、压力表以及流速计，用于对气体流量进行控制，并与所述进样子系统的出口连接后连接微型色谱分离柱的入口，用于将样品载入至微型色谱分离柱；

体声波谐振器阵列，与所述微型色谱分离柱的出口连接，用于对气体进行识别检测。

6、根据权利要求5所述的系统，其特征在于，所述体声波谐振器阵列包括：

支撑板，其上设置有体声波谐振器阵列区域；

玻璃微流道，设置于所述体声波谐振器阵列区域上；其中，所述玻璃微流道的两端分别设置有进气口和出气口；其中，所述进气口和所述出气口用于气路连接；

其中，所述进气口连接所述微型色谱分离柱的所述出口；所述出气口与一废气回收装置连接。

7、根据权利要求5所述的系统，其特征在于，所述体声波谐振器阵列中，不同的体声波谐振器上修饰有用于吸附不同类型的被测气体的不同的聚合物。

8、根据权利要求5所述的系统，其特征在于，还包括：

与所述体声波谐振器阵列连接、用于在宽频带内进行扫描测量以确定网络参量并显示信号的网络分析仪。

9、根据权利要求5所述的系统，其特征在于，还包括：

对微型色谱分离柱所在环境进行温度调节的温控装置。

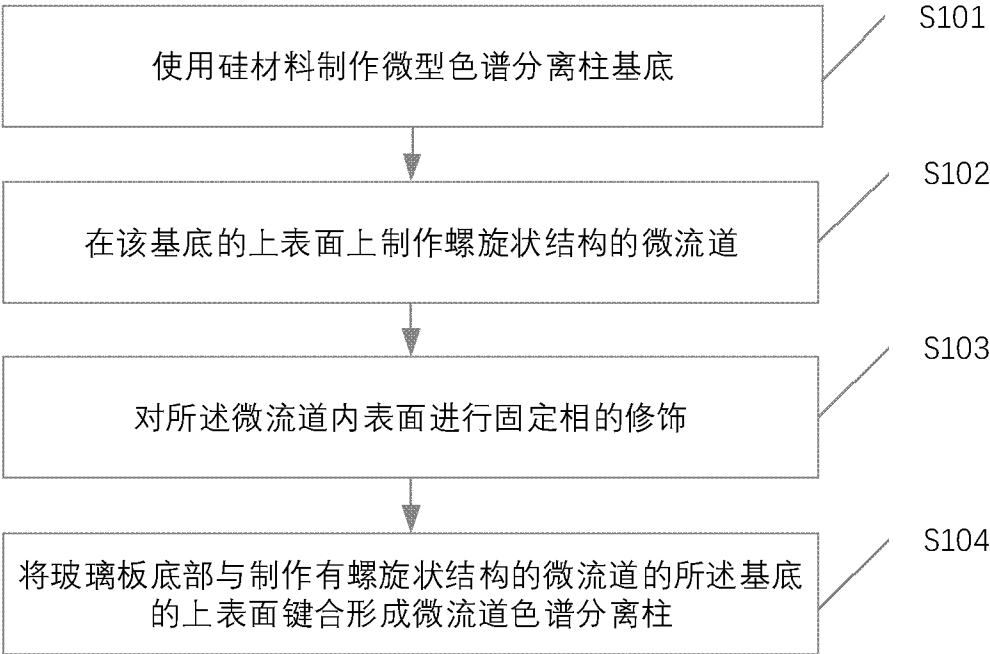


图 1

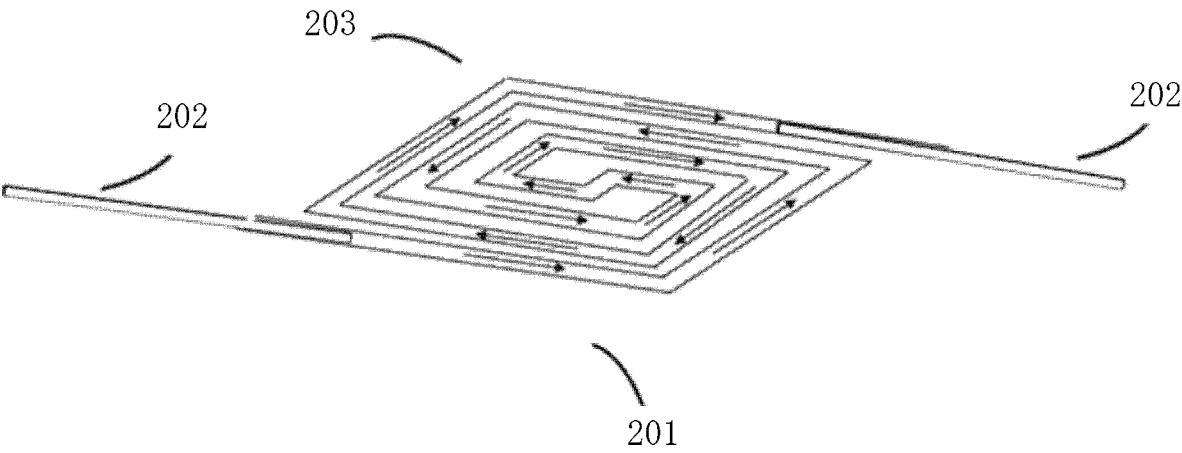


图 2

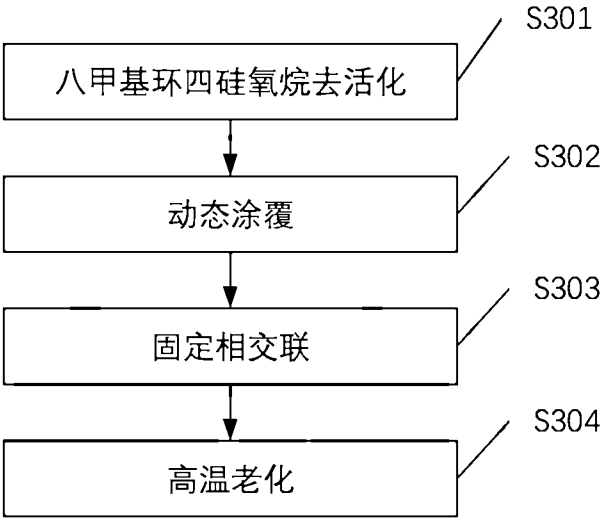


图 3

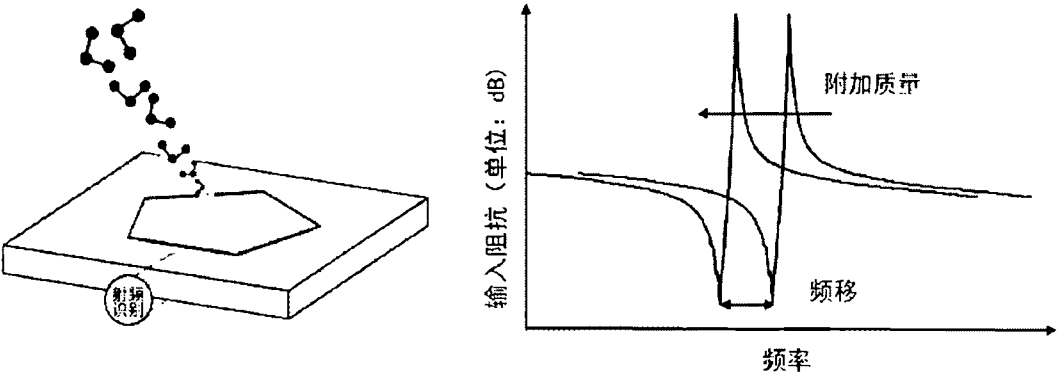


图 4

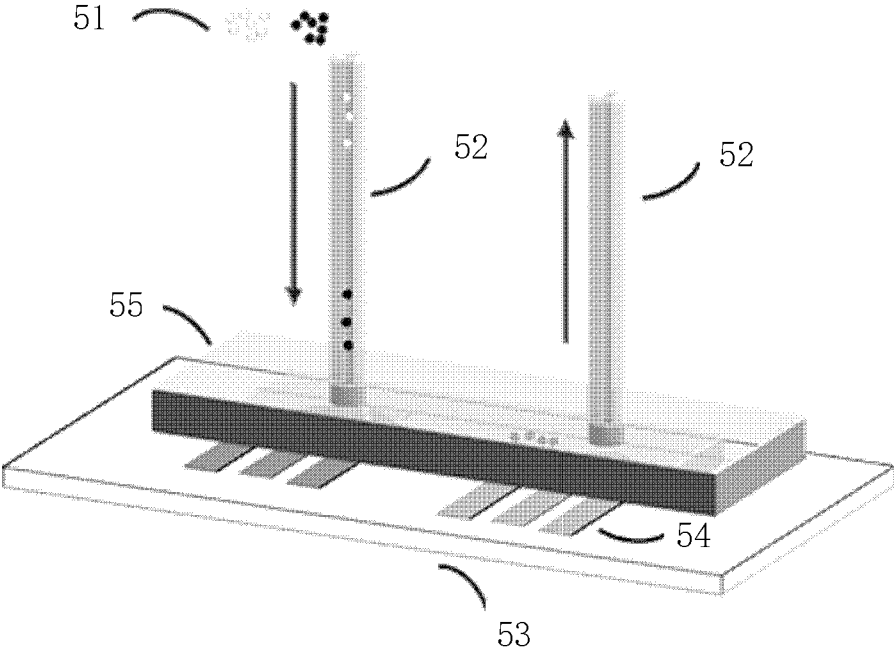


图 5

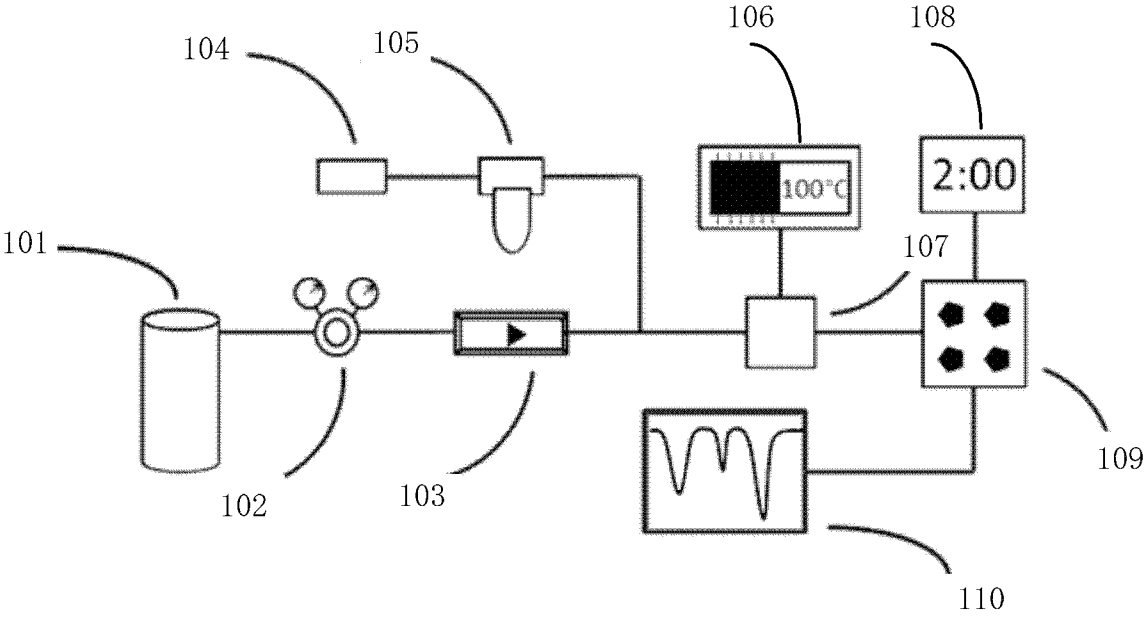


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/090911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 15/22(2006.01)i; G01N 30/60(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)

B01D;G01N

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)

CNABS; CNTXT; VEN, SIPOABS, WOTXT, USTXT, EPTXT, PATENTICS, CNKI, 超星读秀: 段学欣, 天津大学, 色谱, 微型, 声, 波, 气, 膜, 固定相, 声波谐振, 螺旋, 方, 敏感, 玻璃, 硅, 键合, 老化, 八甲基环四硅氧烷, 聚二甲基硅氧烷, 光刻, chromatographic, column, GC, D4, PDMS, SPIRAL, MICRO+.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102680609 A (INSTITUTE OF ELECTRONICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 19 September 2012 (2012-09-19) description, paragraphs 8-55, and figures 1-7	1-4
Y	CN 102680609 A (INSTITUTE OF ELECTRONICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 19 September 2012 (2012-09-19) description, paragraphs 8-55, and figures 1-7	5-9
PX	CN 110170183 A (TIANJIN UNIVERSITY) 27 August 2019 (2019-08-27) claims 1-10, description, paragraphs 52-90 and figures 1-6	1-9
X	CN 102472730 A (TRICORNTECH CORP) 23 May 2012 (2012-05-23) description, paragraphs 34-107, and figures 1-10	1-4
Y	CN 102472730 A (TRICORNTECH CORP) 23 May 2012 (2012-05-23) description, paragraphs 34-107, and figures 1-10	5-9
X	CN 103069272 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE et al.) 24 April 2013 (2013-04-24) description 143-166 and figures 1-12	1-4



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 July 2020

Date of mailing of the international search report

29 July 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (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/CN2020/090911

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103069272 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE et al.) 24 April 2013 (2013-04-24) description 143-166 and figures 1-12	5-9
Y	CN 108490092 A (TIANJIN UNIVERSITY) 04 September 2018 (2018-09-04) description, paragraphs 50-89, and figures 1-5	5-9
A	CN 101093217 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 26 December 2007 (2007-12-26) entire document	1-9
A	罗凡等 (LUO, Fan et al.). "基于微机电系统的微型气相色谱柱研究进展 (Research progress of micro-electro-mechanical systems micro gas chromatography columns)" 色谱 (<i>Chinese Journal of Chromatography</i>), Vol. 36, No. 8, 31 August 2018 (2018-08-31), ISSN: 1000-8713, pp. 707-715	1-9
A	科学技术文献出版社 (SCIENTIFIC AND TECHNICAL DOCUMENTATION PRESS). 大气质量监测分析方法标准实务手册 (<i>Air Quality Monitoring and Analysis Method Standard Practice Manual</i>), Vol. I, 31 May 2002 (2002-05-31), pp. 201-208	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/090911

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102680609	A	19 September 2012	CN	102680609	B	12 February 2014
CN	110170183	A	27 August 2019	None			
CN	102472730	A	23 May 2012	WO	2011005882	A2	13 January 2011
				CN	105806987	A	27 July 2016
				US	8999245	B2	07 April 2015
				TW	201132977	A	01 October 2011
				TW	I570405	B	11 February 2017
				US	2015212053	A1	30 July 2015
				US	9683974	B2	20 June 2017
				TW	201700972	A	01 January 2017
				TW	I592658	B	21 July 2017
				CN	102472730	B	22 June 2016
				US	2011005300	A1	13 January 2011
				EP	2452186	A2	16 May 2012
				WO	2011005882	A3	21 April 2011
				IN	201109921	P4	28 June 2013
CN	103069272	A	24 April 2013	JP	5850925	B2	03 February 2016
				US	2013125621	A1	23 May 2013
				CA	2801541	A1	15 December 2011
				EP	2577288	A1	10 April 2013
				CN	103069272	B	01 July 2015
				WO	2011154362	A1	15 December 2011
				CA	2801541	C	15 May 2018
				JP	2013531789	A	08 August 2013
				EP	2577288	B1	20 November 2013
				US	8820140	B2	02 September 2014
				US	2015020575	A1	22 January 2015
				US	9841408	B2	12 December 2017
CN	108490092	A	04 September 2018	None			
CN	101093217	A	26 December 2007	CN	101093217	B	04 May 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/090911

A. 主题的分类 B01D 15/22(2006.01)i; G01N 30/60(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) B01D;G01N 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)) CNABS;CNTXT;VEN, SIPOABS, WOTXT, USTXT, EPTXT, PATENTICS, CNKI, 超星读秀:段学欣, 天津大学, 色谱, 微型, 声, 波, 气, 膜, 固定相, 声波谐振, 螺旋, 方, 敏感, 玻璃, 硅, 键合, 老化, 八甲基环四硅氧烷, 聚二甲基硅氧烷, 光刻, chromatographic, column, GC, D4, PDMS, SPIRAL, MICRO+.																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 102680609 A (中国科学院电子学研究所) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 说明书第8-55段及附图1-7</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102680609 A (中国科学院电子学研究所) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 说明书第8-55段及附图1-7</td> <td>5-9</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 110170183 A (天津大学) 2019年 8月 27日 (2019 - 08 - 27) 权利要求1-10, 说明书第52-90段及附图1-6</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 102472730 A (创控生技股份有限公司) 2012年 5月 23日 (2012 - 05 - 23) 说明书第34-107段及附图1-10</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102472730 A (创控生技股份有限公司) 2012年 5月 23日 (2012 - 05 - 23) 说明书第34-107段及附图1-10</td> <td>5-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 103069272 A (法国原子能及替代能源委员会等) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 说明书第143-166及附图1-12</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103069272 A (法国原子能及替代能源委员会等) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 说明书第143-166及附图1-12</td> <td>5-9</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 102680609 A (中国科学院电子学研究所) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 说明书第8-55段及附图1-7	1-4	Y	CN 102680609 A (中国科学院电子学研究所) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 说明书第8-55段及附图1-7	5-9	PX	CN 110170183 A (天津大学) 2019年 8月 27日 (2019 - 08 - 27) 权利要求1-10, 说明书第52-90段及附图1-6	1-9	X	CN 102472730 A (创控生技股份有限公司) 2012年 5月 23日 (2012 - 05 - 23) 说明书第34-107段及附图1-10	1-4	Y	CN 102472730 A (创控生技股份有限公司) 2012年 5月 23日 (2012 - 05 - 23) 说明书第34-107段及附图1-10	5-9	X	CN 103069272 A (法国原子能及替代能源委员会等) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 说明书第143-166及附图1-12	1-4	Y	CN 103069272 A (法国原子能及替代能源委员会等) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 说明书第143-166及附图1-12	5-9
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 102680609 A (中国科学院电子学研究所) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 说明书第8-55段及附图1-7	1-4																								
Y	CN 102680609 A (中国科学院电子学研究所) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 说明书第8-55段及附图1-7	5-9																								
PX	CN 110170183 A (天津大学) 2019年 8月 27日 (2019 - 08 - 27) 权利要求1-10, 说明书第52-90段及附图1-6	1-9																								
X	CN 102472730 A (创控生技股份有限公司) 2012年 5月 23日 (2012 - 05 - 23) 说明书第34-107段及附图1-10	1-4																								
Y	CN 102472730 A (创控生技股份有限公司) 2012年 5月 23日 (2012 - 05 - 23) 说明书第34-107段及附图1-10	5-9																								
X	CN 103069272 A (法国原子能及替代能源委员会等) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 说明书第143-166及附图1-12	1-4																								
Y	CN 103069272 A (法国原子能及替代能源委员会等) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 说明书第143-166及附图1-12	5-9																								
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 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																						
* 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 2020年 7月 8日		国际检索报告邮寄日期 2020年 7月 29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 传真号 (86-10)62019451		受权官员 张帆 电话号码 86-(20)-28950941																								

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
Y	CN 108490092 A (天津大学) 2018年 9月 4日 (2018 - 09 - 04) 说明书第50-89段及附图1-5	5-9
A	CN 101093217 A (浙江大学) 2007年 12月 26日 (2007 - 12 - 26) 全文	1-9
A	罗凡等. “基于微机电系统的微型气相色谱柱研究进展” 色谱, 第36卷, 第8期, 2018年 8月 31日 (2018 - 08 - 31), ISSN: 1000-8713, 第707-715页	1-9
A	科学技术文献出版社. 大气质量监测分析方法标准实务手册, 第一卷, 2002年 5月 31日 (2002 - 05 - 31), 第201-208页	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/090911

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	102680609	A	2012年 9月 19日	CN	102680609	B	2014年 2月 12日
CN	110170183	A	2019年 8月 27日	无			
CN	102472730	A	2012年 5月 23日	WO	2011005882	A2	2011年 1月 13日
				CN	105806987	A	2016年 7月 27日
				US	8999245	B2	2015年 4月 7日
				TW	201132977	A	2011年 10月 1日
				TW	1570405	B	2017年 2月 11日
				US	2015212053	A1	2015年 7月 30日
				US	9683974	B2	2017年 6月 20日
				TW	201700972	A	2017年 1月 1日
				TW	1592658	B	2017年 7月 21日
				CN	102472730	B	2016年 6月 22日
				US	2011005300	A1	2011年 1月 13日
				EP	2452186	A2	2012年 5月 16日
				WO	2011005882	A3	2011年 4月 21日
				IN	201109921	P4	2013年 6月 28日
CN	103069272	A	2013年 4月 24日	JP	5850925	B2	2016年 2月 3日
				US	2013125621	A1	2013年 5月 23日
				CA	2801541	A1	2011年 12月 15日
				EP	2577288	A1	2013年 4月 10日
				CN	103069272	B	2015年 7月 1日
				WO	2011154362	A1	2011年 12月 15日
				CA	2801541	C	2018年 5月 15日
				JP	2013531789	A	2013年 8月 8日
				EP	2577288	B1	2013年 11月 20日
				US	8820140	B2	2014年 9月 2日
				US	2015020575	A1	2015年 1月 22日
				US	9841408	B2	2017年 12月 12日
CN	108490092	A	2018年 9月 4日	无			
CN	101093217	A	2007年 12月 26日	CN	101093217	B	2011年 5月 4日