

(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
2016 年 12 月 29 日 (29.12.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/206355 A1

(51) 国际专利分类号:

G01N 30/88 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2016/070112

(22) 国际申请日:

2016 年 1 月 5 日 (05.01.2016)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

201510350820.8 2015 年 6 月 23 日 (23.06.2015) CN

(72) 发明人: 及

(71) 申请人: 阎超 (YAN, Chao) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区张江高科技园区松涛路 489 号 C01 座, Shanghai 201203 (CN)。

(72) 发明人: 茹鑫 (RU, Xin); 中国上海市浦东新区张江高科技园区松涛路 489 号 C01 座, Shanghai 201203 (CN)。李静 (LI, Jing); 中国上海市浦东新区张江高科技园区松涛路 489 号 C01 座, Shanghai 201203

(CN)。刘元元 (LIU, Yuanyuan); 中国上海市浦东新区张江高科技园区松涛路 489 号 C01 座, Shanghai 201203 (CN)。阚文彬 (KAN, Wenbin); 中国上海市浦东新区张江高科技园区松涛路 489 号 C01 座, Shanghai 201203 (CN)。祝文君 (ZHU, Wenjun); 中国上海市浦东新区张江高科技园区松涛路 489 号 C01 座, Shanghai 201203 (CN)。万青云 (WAN, Qingyun); 中国上海市浦东新区张江高科技园区松涛路 489 号 C01 座, Shanghai 201203 (CN)。

(74) 代理人: 上海胜康律师事务所 (SHANGHAI SYNC LAW FIRM); 中国上海市杨浦区翔殷路 128 号 1 号楼 D 座 315 室张坚, Shanghai 200433 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

[见续页]

(54) Title: ULTRAVIOLET CAPILLARY COLUMN DETECTOR BASED ON CCD

(54) 发明名称: 基于 CCD 的紫外毛细管柱上检测仪

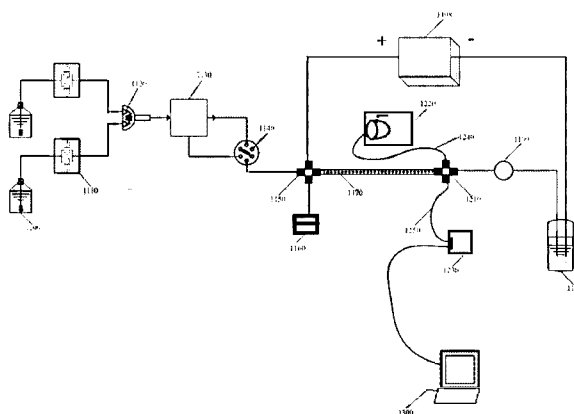


图2

(57) Abstract: An ultraviolet capillary column detector based on CCD comprises an ultraviolet capillary column chromatographic separation system (1100), a CCD chromatography and spectrum detector (1200) and a linkage control PC (1300). The ultraviolet capillary column chromatographic separation system (1100) is connected with the CCD chromatography and spectrum detector (1200), the linkage control PC (1300) is in controlled connection with the ultraviolet capillary column chromatographic separation system (1100) and the CCD chromatography and spectrum detector (1200), and the CCD chromatography spectrum detector (1200) comprises a nanoliter detection cell (1210), a detection light source (1220), a CCD spectrograph (1230), a guide-in optical fiber (1240) and a receiving optical fiber (1250). The ultraviolet capillary column detector based on CCD is good in the consistency of indicators and high in sensitivity, and has the characteristics of low power consumption, high resolution, high read-out rate, low cost and mini-ature size; thus, a new and efficient detection means is provided for the chromatography field, information regarding the chromatography and spectrum of the sample can be obtained at the same time in one operation, a large amount of time and costs of chromatographic analysis are saved, and the detector is more advantageous for analyzing complex samples, such as biological samples, medicinal samples and food samples.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2016/206355 A1



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。

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)。

- (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,

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种基于 CCD 的紫外毛细管柱上检测仪, 包括紫外毛细管柱上色谱分离系统 (1100)、CCD 色谱光谱检测器 (1200) 以及联动控制 PC (1300), 紫外毛细管柱上色谱分离系统 (1100) 与 CCD 色谱光谱检测器 (1200) 连接, 联动控制 PC (1300) 与紫外毛细管柱上色谱分离系统 (1100) 以及 CCD 色谱光谱检测器 (1200) 控制连接, CCD 色谱光谱检测器 (1200) 包括纳升级检测池 (1210)、检测光源 (1220)、CCD 光谱仪 (1230)、导入光纤 (1240) 以及接收光纤 (1250)。基于 CCD 的紫外毛细管柱上检测仪的指标一致性好, 灵敏度高, 具有低功耗、高分辨率、高读出速率、低成本、以及微型化的特点, 为色谱领域提供了一种新的高效的检测手段, 并且在一次操作中可同时获得样品色谱和光谱的信息, 节省色谱分析大量的时间和费用, 对于生物、药物、食品等复杂样品的分析更显优势。

基于 CCD 的紫外毛细管柱上检测仪

技术领域

本发明涉及多波长紫外可见光检测器，尤其涉及一种基于 CCD 的紫外毛细管柱上检测仪。

背景技术

液相色谱中的多波长紫外可见光检测器对占物质总数绝大部分的有紫外可见吸收的物质均有响应，同时在各种条件下都能稳定工作并且具有很宽的线性工作范围。多波长紫外可见光吸收检测器能够同时测量多个波长的色谱信号，实现鉴定色谱峰和确定峰的纯度。

目前国际上应用于色谱最常见的多波长检测器是二极管阵列检测器（Diode array detector，DAD 也即 PDA）。DAD 检测器采用多个光电二极管的线性排列，受工艺和像元尺寸的限制，DAD 的单元数不高，光谱分辨率相对有限；而另一方面其数据采集的工作量非常大，对电子学系统要求较高。

发明内容

基于此，针对上述技术问题，提供一种基于 CCD 的紫外毛细管柱上检测仪。

为解决上述技术问题，本发明采用如下技术方案：

一种基于 CCD 的紫外毛细管柱上检测仪，包括紫外毛细管柱上色谱分离系统、CCD 色谱光谱检测器以及联动控制 PC，所述紫外毛细管柱上色谱分离系统与 CCD 色谱光谱检测器连接，所述联动控制 PC 与所述紫外毛细管柱上色谱分离系统以及 CCD 色谱光谱检测器控制连接，所述 CCD 色谱光谱检测器包括纳升级检测池、检测光源、CCD 光谱仪、导入光纤以及接收光纤，所述纳升级检测池内具有矩形池腔，且该纳升级检测池的四侧具有十

字分布且与所述池腔连通的四条通道，所述检测光源以及 CCD 光谱仪分别与所述导入光纤以及接收光纤的一端连接，所述导入光纤以及接收光纤的另一端分别经所述通道伸入所述池腔中，所述外毛细管柱上色谱分离系统的毛细管色谱柱伸入所述池腔中并与所述导入光纤以及接收光纤十字交汇，且该毛细管色谱柱的检测窗位于三者的十字交汇处，所述 CCD 光谱仪还与所述联动控制 PC 连接。

所述纳升级检测池包括金属底座以及上扣盖，所述金属底座的中部具有池槽，所述四条通道位于所述金属底座，该通道的入口均具有固定所述导入光纤、接收光纤以及毛细管色谱柱的 Peek 螺母，所述上扣盖的四角通过 M4 内六角圆柱头螺钉与所述金属底座固定，且该上扣盖与所述池槽合围构成所述池腔。

所述上扣盖的中部具有观察口，该观察口内设有 M4 开槽平端紧定螺钉。

所述紫外毛细管柱上色谱分离系统包括两个高压泵、微流混合阀、自动采样器、定量进样阀、四通分流阀、反压阀、毛细管色谱柱、缓冲液瓶、限流阀以及高压电源，所述两个高压泵连通所述微流混合阀，所述微流混合阀经所述自动采样器与所述定量进样阀连接，所述四通分流阀的四个端口分别连接所述定量进样阀、高压电源的正极、反压阀以及毛细管色谱柱的入口端，所述毛细管色谱柱的出口端与所述限流阀连接，所述缓冲液瓶内具有缓冲液，所述限流阀接入所述缓冲液中，所述高压电源的负极接入所述缓冲液中。

所述池槽内具有覆盖所述导入光纤以及接收光纤的橡胶垫。

所述检测光源为氙灯。

所述检测窗为石英窗。

本发明操作简单、性能稳定，指标一致性好，灵敏度高，并且本发明基于 CCD，具有低功耗、高分辨率、高读出速率、低成本、以及微型化的特点，为色谱领域提供了一种新的高效的检测手段，紫外毛细管柱上色谱分离系统与 CCD 色谱光谱检测器的联用有助于提高 CCD 检测器的灵敏度，并且在一次操作中可同时获得样品色谱和光谱的信息，节省色谱分析大量

的时间和费用，对于生物、药物、食品等复杂样品的分析更显其优势。

附图说明

下面结合附图和具体实施方式对本发明进行详细说明：

图 1 为本发明的模块结构示意图；

图 2 为本发明的结构示意图；

图 3 为本发明的纳升级检测池的结构示意图；

图 4 为本发明实施例实验的氙灯的光谱图；

图 5 为本发明实施例实验的萘、蒽的分离色谱图；

图 6 为本发明实施例实验的萘、蒽的三维全波长扫描图。

具体实施方式

如图 1 所示，一种基于 CCD 的紫外毛细管柱上检测仪，包括紫外毛细管柱上色谱分离系统 1100、CCD 色谱光谱检测器 1200 以及联动控制 PC1300，紫外毛细管柱上色谱分离系统 1100 与 CCD 色谱光谱检测器 1200 连接，联动控制 PC1300 与紫外毛细管柱上色谱分离系统 1100 以及 CCD 色谱光谱检测器 1200 控制连接，实现紫外毛细管柱上色谱分离系统 1100 与 CCD 色谱光谱检测器 1200 的全盘自动化联用控制。

CCD (charge-coupled device, 电荷耦合元件) 是基于金属-氧化物-半导体技术的光敏检测元件，其最大的特征是以电荷作为信号，而不是常见的以电压或者电流为信号，整个工作过程既是电荷的产生、存储、传输和检测。CCD 阵列检测器 (CCD array detector) 是基于电荷耦合器件发展起来一种光学多通道检测器。自 70 年代初首先由 BELL 实验室发明以来，CCD 就因为极高的灵敏度、极宽的光谱响应范围和动态范围受到人们的重点关注。与常见的光电倍增管 (PMT)，光电二极管阵列 (PDA) 以及电荷注入器件 (CID) 等光电检测元件相比，CCD 具有光谱响应范围广，检出限低，量子效率高，动态范围宽，暗电流和读出噪声低，制造体积小，功耗低以及多通道同时检测等优点。目前，CCD 已广泛应用于摄像、监视系统、天文观测、军事和光谱分析等领域。如著名的哈勃太空望远镜就使用了 CCD

技术进行光学成像。CCD 在分析领域内的应用首先从光谱分析领域开始，基于 CCD 技术的 CCD-AES，CCD-ICP-AES 等光谱检测研究已经广泛开展，实现了多元素同时检测，还可同时获得光谱背景。

紫外毛细管柱上色谱分离系统 1100 与 CCD 色谱光谱检测器 1200 的联用有助于提高 CCD 色谱光谱检测器 1200 的灵敏度，并且在一次操作中可同时获得样品色谱和光谱的信息，节省色谱分析大量的时间和费用，对于生物、药物、食品等复杂样品的分析更显其优势。

如图 2 所示，紫外毛细管柱上色谱分离系统 1100 包括两个高压泵 1110、微流混合阀 1120、自动采样器 1130、定量进样阀 1140、四通分流阀 1150、反压阀 1160、毛细管色谱柱 1170、缓冲液瓶 1180、限流阀 1190 以及高压电源 1198。

两个高压泵 1110 一端分别连通两个溶剂瓶 1199，另一端连通微流混合阀 1120，微流混合阀 1120 经自动采样器 1130 与定量进样阀 1140 连接，四通分流阀 1150 的四个端口分别连接定量进样阀 1140、高压电源 1198 的正极、反压阀 1160 以及毛细管色谱柱 1170 的入口端，毛细管色谱柱 1170 的出口端与限流阀 1190 连接，缓冲液瓶 1180 内具有缓冲液，限流阀 1190 接入缓冲液中，高压电源 1198 的负极接入缓冲液中。

其中，缓冲液根据实验体系中的流动相种类而定。

高压泵 1110 可保证溶剂瓶 1199 中的液体在液压作用下通过毛细管色谱柱 1170，可稳定输送百纳升级的流量，并且可以实现梯度程序可调，在高压作用下，可有效地抑制分离体系中气泡的产生。

微流混合阀 1120 可以实现二元溶剂的梯度混合，在保证混合效率的同时，抑制了梯度的延时，保证了分析的准确性和重现性。维持分离毛细管色谱柱 10 前端恒定的柱前压是体系稳定的关键，溶剂由高压泵 1110 以恒流的形式泵出，在四通分流阀 1150 处转为恒压的形式驱动，通过四通分流阀 1150 和反压阀 1160 配合来实现压力驱动内容剂和样品进入毛细管色谱柱 1170。限流阀 1190 的作用是在毛细管色谱柱 1170 的出口端保持一定的压力，从而抑制压力骤然变化引起的气泡的形成，保证系统的稳定性。

自动采样器 1130 可进行高速率进样及多类分析处理，其对用于进样的

针、阀和其他流路的材料进行了缜密的考虑，并提供针头清洗功能，可最大限度的降低交叉污染（残留物），吸取的样品推入定量进样阀 1140，其采用外置定量环的方式用以保证进样的准确度和精度。

高压电源 1198 在压力流的基础上增加了电渗流，实现对毛细管色谱柱 1170 内容剂和样品的压力和电场同时驱动而快速分离。其正极与四通分流阀 1150 相连，负极插入缓冲液瓶 1180 的缓冲液中，可以自由的在毛细管色谱柱 1170 两端加正负电压。

具体地，CCD 光谱光谱检测器 1200 包括纳升级检测池 1210、检测光源 1220、CCD 光谱仪 1230、导入光纤 1240 以及接收光纤 1250。

其中，如图 3 所示，纳升级检测池 1210 内具有矩形池腔，且该纳升级检测池的四侧具有十字分布且与所述池腔连通的四条通道。

检测光源 1220 以及 CCD 光谱仪 1230 分别与导入光纤 1240 以及接收光纤 1250 的一端连接，导入光纤 1240 以及接收光纤 1250 的另一端分别经上述通道伸入池腔中，外毛细管柱上色谱分离系统 1100 的毛细管色谱柱 1170 伸入池腔中并与导入光纤 1240 以及接收光纤 1250 十字交汇，且该毛细管色谱柱 1170 的检测窗位于三者的十字交汇处。

CCD 光谱仪 1230 的光谱响应波段为 200nm-900nm，像素数为 2048 单元。CCD 信号采用串行输出，基本扫描频率为 10 帧/秒（可变），数据位数为 16 位。采用平场光栅单色仪结构，实现当样品经过检测池时对全测量波段入射光的吸光度同时进行时间扫描和波长扫描检测。随着样品的流动，可以同时检测到流动组分的吸光度值相对时间和波长的变化，成为可以同时检测色谱特性和光谱特性的二维检测器。

其中，检测窗为石英窗，保证透光波段在 200nm-900nm，从而保证系统实现高灵敏度测量。

CCD 光谱仪 1230 还与联动控制 PC1300 连接，通过联动控制 PC1300 调整 CCD 光谱仪 1230 的增益、曝光时间与输出模拟电压之间的关系，确定 CCD 驱动电路的采样频率从而保证其测量精度。

具体地，纳升级检测池 1210 包括金属底座 1211 以及上扣盖 1212，金属底座 1211 的中部具有池槽 1213，上述四条通道位于金属底座 1211 上，

该通道的入口均具有固定导入光纤 1240、接收光纤 1250 以及毛细管色谱柱 1170 的 Peek 螺母 1214，上扣盖 1212 的四角通过 M4 内六角圆柱头螺钉 1215 与金属底座 1211 固定，且该上扣盖 1212 与池槽 1213 合围构成上述池腔。

为了在装配时观察毛细管色谱柱 1170 的检测窗与导入光纤 1240 以及接收光纤 1250 的位置，以确保三者对齐，上扣盖 1212 的中部具有观察口 1212a，该观察口 1212a 内设有 M4 开槽平端紧定螺钉 1212b，当确定所有部件都固紧连接后，拧紧 M4 开槽平端紧定螺钉 1212b，可避免杂散光的干扰。

池槽 1213 内具有覆盖导入光纤 1240 以及接收光纤 1250 的橡胶垫 1216，对导入光纤 1240 以及接收光纤 1250 进行保护。

来自检测光源 1220 的光信号通过导入光纤 1240 进入纳升级检测池 1210，在检测池 1210 中光谱信号由于样品对特征波段的吸收而减弱，透过的光信号再由接收光纤 1250 导入 CCD 光谱仪 1230，产生的数字信号导入联动控制 PC1300 进行下一步数据处理分析。

其中，检测光源 1220 为氘灯，其辐射波段为 180nm-400nm，集成快门可实现光谱快速、稳定的输出。要在温度稳定性、时间稳定性上满足检测系统对基线和漂移的要求，采用恒流恒压两次调节方法来稳定输出，使得光源稳定性小于 0.05%/h。当然，也可以为其他光源。

本发明的工作过程如下：

流动相溶剂由溶剂瓶 1199 中经高压泵 1110 泵入微流混合阀 1120，可实现二元溶剂的梯度混合，自动采样器 1130 吸取的样品推入定量进样阀 1140，溶剂和样品由高压泵 1110 以恒流的形式泵出，在四通分流阀 1150 处转为恒压的形式驱动，通过四通分流阀 1150 和反压阀 1160 配合来实现压力驱动内溶剂和样品进入毛细管色谱柱 1170，限流阀 1190 的作用是在毛细管色谱柱 1170 的出口端保持一定的压力，从而抑制压力骤然变化引起的气泡的形成，保证系统的稳定性，高压电源 1198 在压力流的基础上增加了电渗流，一端电极与四通分流阀 1150 相连接，一端电极插入缓冲液瓶 1180 中，实现对分离毛细管色谱柱 10 内溶剂和样品的压力和电场同时驱

动而快速分离，氙灯通过导入光纤 1240 进入纳升级检测池 1210 照射到分离的样品上，由于样品对特征波段的吸收而减弱，透过的光信号再由接收光纤 1250 导入 CCD 光谱仪 1230，产生的数字信号导入联动控制 PC1300 进行下一步数据处理分析，并实现紫外毛细管柱上色谱分离系统 1100 与 CCD 色谱光谱检测器 1200 的全盘自动化控制，得到微型微流 CCD 紫外检测色谱光谱图。

以检测多环芳烃为例：

实验条件

测试样品：萘、蒽；

样品浓度： 1×10^{-5} g/ml；

毛细管色谱柱型号：EP-100-20/45-3-C18；

流动相：乙腈：水=70:30；

流动相流速：0.08ml/min（分流比 100:1）；

高压电源：-15KV；

柱流速：800nL/min；

泵压力：15.4MPa；

进样量：15nL；

检测波长：220nm，251nm 双波长同时检测。

图 4 为氙灯的光谱图，可以看出，发出的光的波长范围一般为 190-400nm 的连续光谱带，在 486.0nm、583.0nm 处有特征谱线，可产生 215-300 nm 的有力、稳定的光谱输出。

图 5 为萘、蒽的分离色谱图，可以看出在 6min 内两者实现了很好的分离，并且样品峰形很好，峰无拖尾和前伸现象，对称性好。3.34min 处的峰为萘，峰高 61.16mAu（220nm），峰面积占比 44.5%，5.24min 处的峰为蒽，峰高 100.05mAu（改为 251nm），峰面积占比 48.6%。本实验采用多波长同时监测，可在萘和蒽的最适合的波长进行检测，提高了检测的灵敏度并降低了检测限。

图 6 为萘、蒽的三维全波长扫描图，横坐标轴（X 轴）为色谱保留时间，纵坐标轴（Y 轴）为光谱全波长（本实验设定为 200-300nm），Z 轴为

吸收光强度 (mAu)。在三维图中同样可以看到 3.34min 处和 5.24min 处的两个样品峰，并且可以看出茶的最大吸收波长为 220nm，而葱的最大吸收波长为 251nm。可通过三维全波长谱图，对感兴趣的波长片段进行二维检测和分析。

但是，本技术领域中的普通技术人员应当认识到，以上的实施例仅是用来说明本发明，而并非用作为对本发明的限定，只要在本发明的实质精神范围内，对以上所述实施例的变化、变型都将落在本发明的权利要求书范围内。

权 利 要 求 书

1、一种基于 CCD 的紫外毛细管柱上检测仪，其特征在于，包括紫外毛细管柱上色谱分离系统、CCD 色谱光谱检测器以及联动控制 PC，所述紫外毛细管柱上色谱分离系统与 CCD 色谱光谱检测器连接，所述联动控制 PC 与所述紫外毛细管柱上色谱分离系统以及 CCD 色谱光谱检测器控制连接，所述 CCD 色谱光谱检测器包括纳升级检测池、检测光源、CCD 光谱仪、导入光纤以及接收光纤，所述纳升级检测池内具有矩形池腔，且该纳升级检测池的四侧具有十字分布且与所述池腔连通的四条通道，所述检测光源以及 CCD 光谱仪分别与所述导入光纤以及接收光纤的一端连接，所述导入光纤以及接收光纤的另一端分别经所述通道伸入所述池腔中，所述外毛细管柱上色谱分离系统的毛细管色谱柱伸入所述池腔中并与所述导入光纤以及接收光纤十字交汇，且该毛细管色谱柱的检测窗位于三者的十字交汇处，所述 CCD 光谱仪还与所述联动控制 PC 连接。

2、根据权利要求 1 所述的一种基于 CCD 的紫外毛细管柱上检测仪，其特征在于，所述纳升级检测池包括金属底座以及上扣盖，所述金属底座的中部具有池槽，所述四条通道位于所述金属底座，该通道的入口均具有固定所述导入光纤、接收光纤以及毛细管色谱柱的 Peek 螺母，所述上扣盖的四角通过 M4 内六角圆柱头螺钉与所述金属底座固定，且该上扣盖与所述池槽合围构成所述池腔。

3、根据权利要求 2 所述的一种基于 CCD 的紫外毛细管柱上检测仪，其特征在于，所述上扣盖的中部具有观察口，该观察口内设有 M4 开槽平端紧定螺钉。

4、根据权利要求 1 或 3 所述的一种基于 CCD 的紫外毛细管柱上检测仪，其特征在于，所述紫外毛细管柱上色谱分离系统包括两个高压泵、微流混合阀、自动采样器、定量进样阀、四通分流阀、反压阀、毛细管色谱柱、

缓冲液瓶、限流阀以及高压电源，所述两个高压泵连通所述微流混合阀，所述微流混合阀经所述自动采样器与所述定量进样阀连接，所述四通分流阀的四个端口分别连接所述定量进样阀、高压电源的正极、反压阀以及毛细管色谱柱的入口端，所述毛细管色谱柱的出口端与所述限流阀连接，所述缓冲液瓶内具有缓冲液，所述限流阀接入所述缓冲液中，所述高压电源的负极接入所述缓冲液中。

5、根据权利要求4所述的一种基于CCD的紫外毛细管柱上检测仪，其特征在于，所述池槽内具有覆盖所述导入光纤以及接收光纤的橡胶垫。

6、根据权利要求5所述的一种基于CCD的紫外毛细管柱上检测仪，其特征在于，所述检测光源为氙灯。

7、根据权利要求6所述的一种基于CCD的紫外毛细管柱上检测仪，其特征在于，所述检测窗为石英窗。

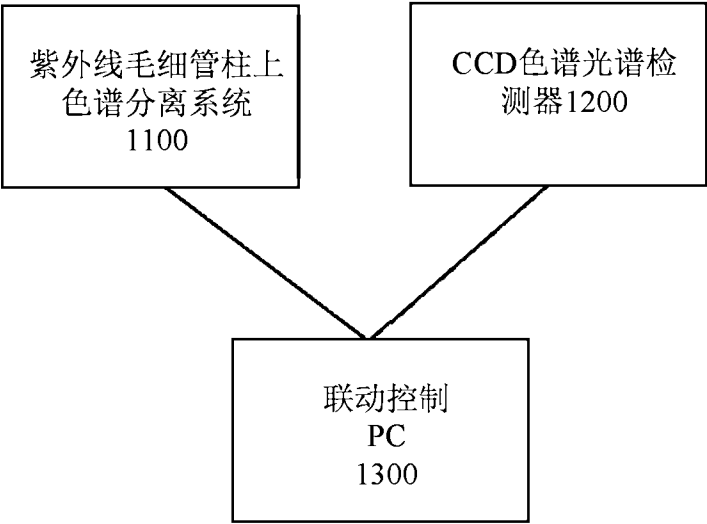


图1

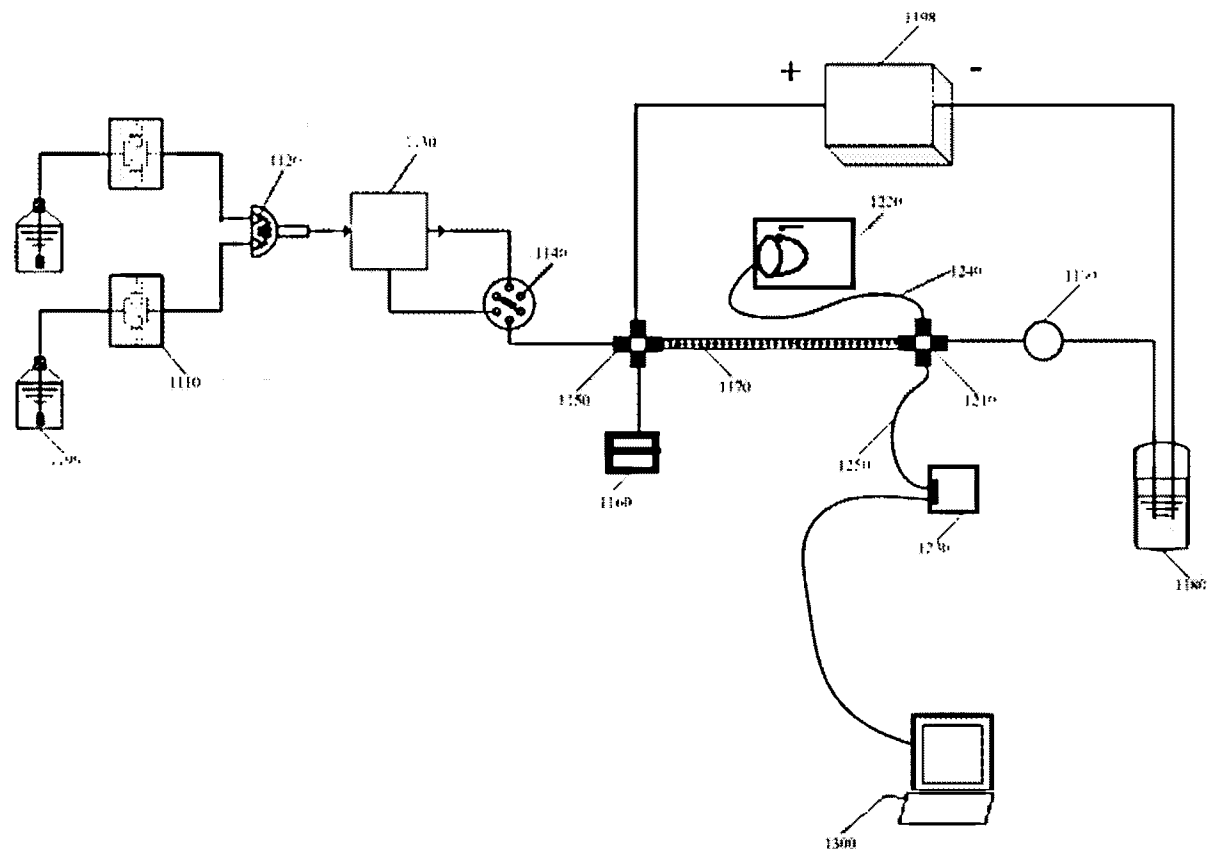


图2

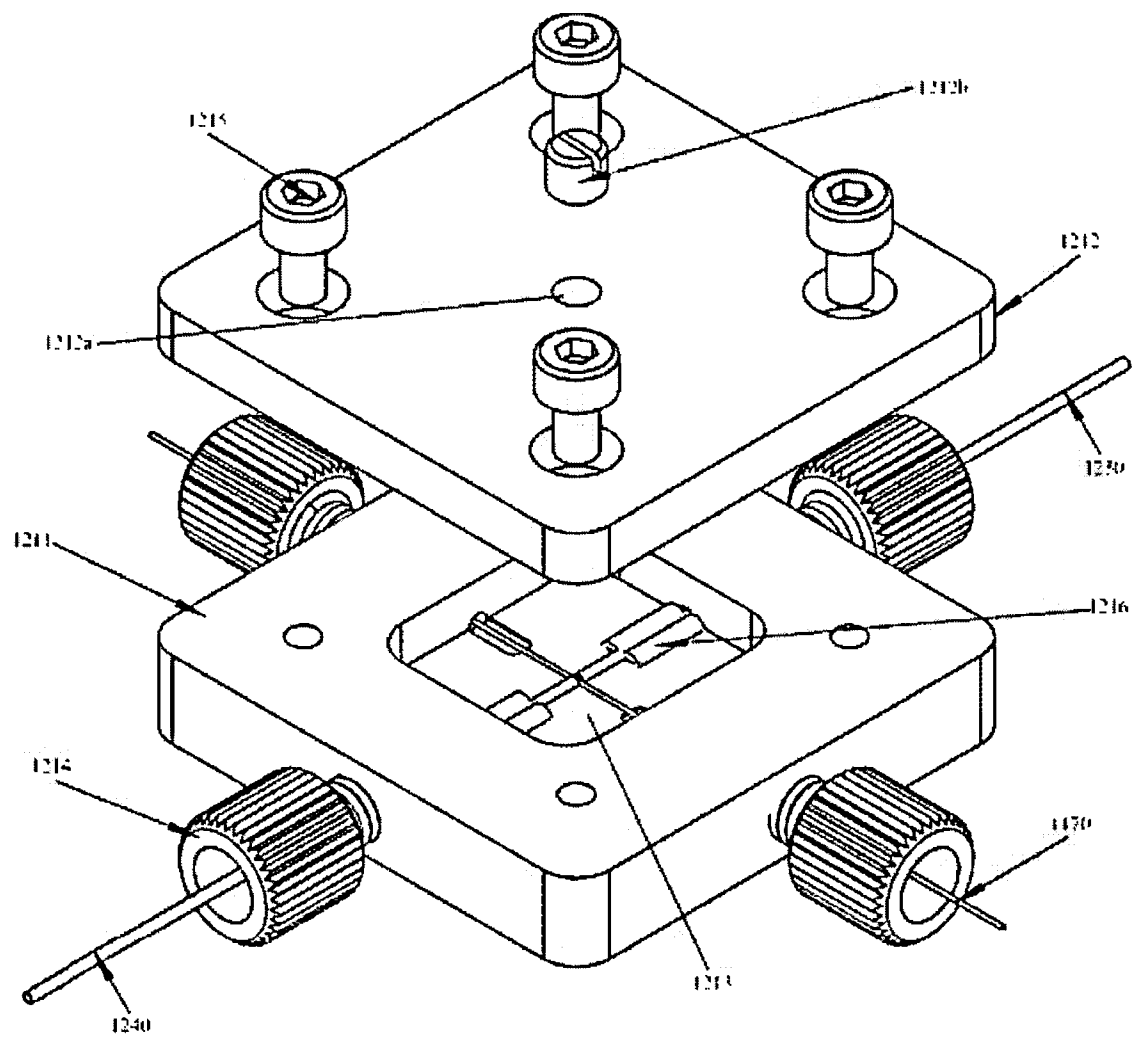


图3

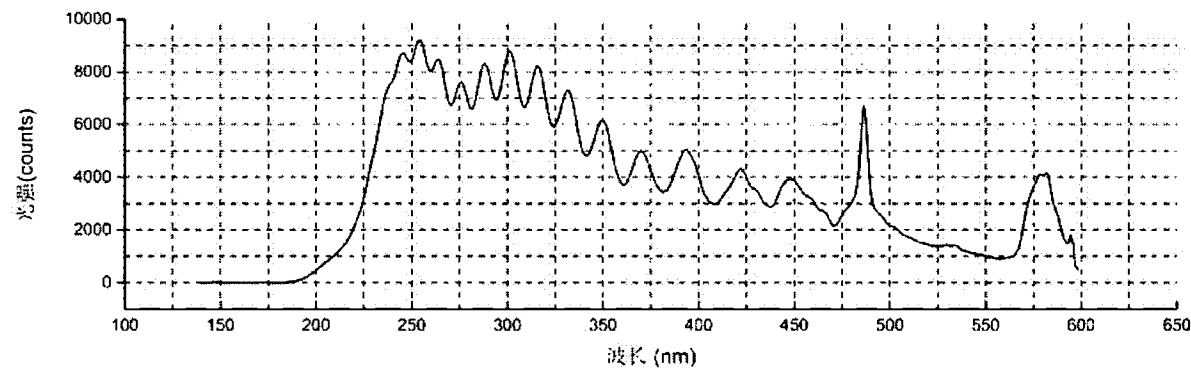


图4

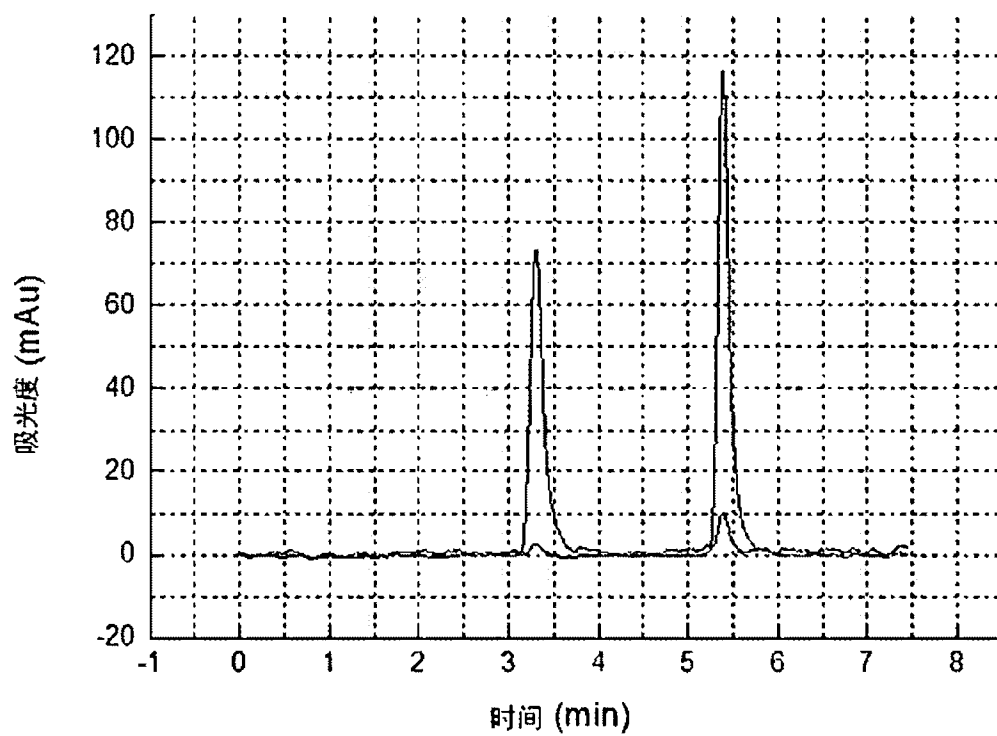


图5

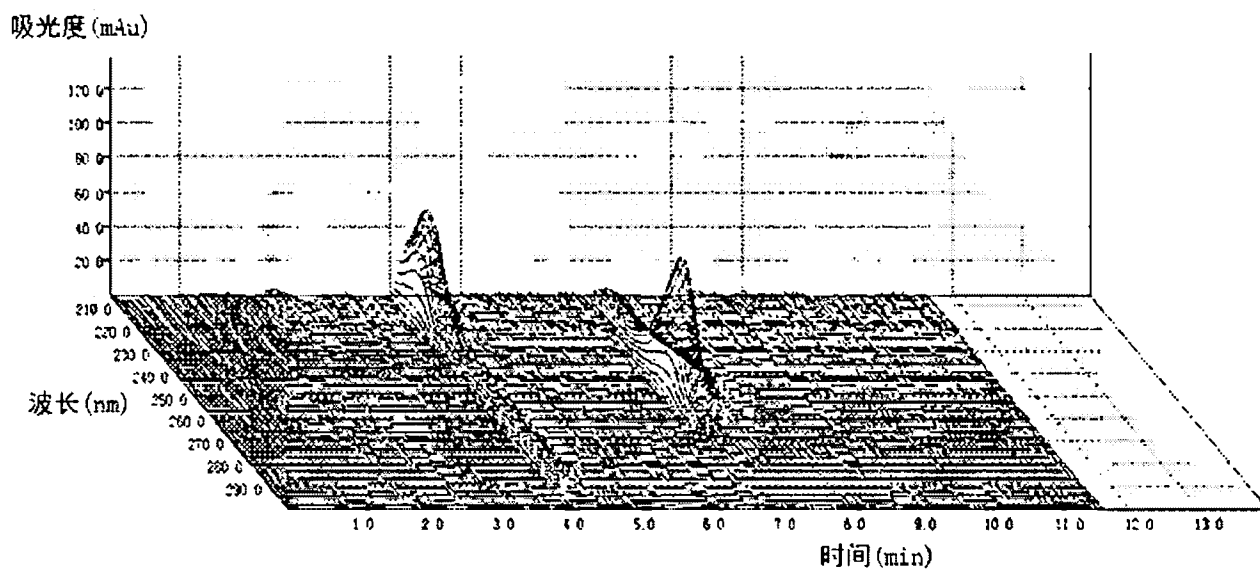


图6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/070112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 30/88 (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)

G01N 30/-

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, WPI, EPODOC: CCD, cmos, chromatograph+, camera, (ultra 2w violet), uv, optical 2w fiber

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104931636 A (UNIMICRO (SHANGHAI) ES CO., LTD.) 23 September 2015 (23.09.2015) description, paragraphs [0006]-[0012], [0021]-[0043], claims 1-7, and figures 1-6	1-7
PX	CN 204903484 U (UNIMICRO (SHANGHAI) ES CO., LTD.) 23 December 2015 (23.12.2015) description, paragraphs [0006]-[0012], [0021]-[0043], claims 1-7, and figures 1-6	1-7
Y	CN 2476022 Y (YAN, Chao) 06 February 2002 (06.02.2002) description, page 1, the last paragraph to page 2, the last paragraph, and figures 1-3	1, 2, 4-7
Y	CN 1815221 A (XIAMEN UNIVERSITY) 09 August 2006 (09.08.2006) description, page 7, the fourth paragraph, page 9, the fourth paragraph to page 10, the fourth paragraph, page 11, the third paragraph to page 13, the second paragraph, and figures 4 and 16	1, 2, 4-7
A	CN 101329315 A (UNIMICRO (SHANGHAI) ES CO., LTD.) 24 December 2008 (24.12.2008) the whole document	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 10 March 2016	Date of mailing of the international search report 31 March 2016
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer DONG, Xijian Telephone No. (86-10) 61648420

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/070112

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007164562 A1 (NEW OBJECTIVE, INC.) 19 July 2007 (19.07.2007) the whole document	1-7
A	JP 2000346806 A (SONY INTERNATIONAL EUROPE G. M. B. H) 15 December 2000 (15.12.2000) the whole document	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/070112

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104931636 A	23 September 2015	None	
CN 204903484 U	23 December 2015	None	
CN 2476022 Y	06 February 2002	None	
CN 1815221 A	09 August 2006	CN 100371710 C	
CN 101329315 A	24 December 2008	None	
US 2007164562 A1	19 July 2007	US 7681926 B2	23 March 2010
		WO 2005119110 A2	15 December 2005
		AU 2005250885 A1	15 December 2005
		AU 2005250885 B2	11 December 2008
		AU 2005250885 C1	11 June 2009
		EP 1754054 A2	21 February 2007
		DE 05755699 T1	03 January 2008
		JP 2008501150 A	17 January 2008
		JP 5214965 B2	19 June 2013
JP 2000346806 A	15 December 2000	US 7223367 B1	29 May 2007
		EP 1039291 A1	27 September 2000

A. 主题的分类 G01N 30/88 (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) G01N 30/- 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, WPI, EPDOC: 紫外, CCD, 电荷耦合, cmos, 相机, 色谱, 光纤, 色谱, 光谱, 通微分析; chromatograph+, ccd, camera, (ultra 2w violet), uv, optical 2w fiber		
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
PX	CN 104931636 A (上海通微分析技术有限公司) 2015年 9月 23日 (2015 - 09 - 23) 说明书第[0006]-[0012]、[0021]-[0043]段, 权利要求第1-7项, 附图1-6	1-7
PX	CN 204903484 U (上海通微分析技术有限公司) 2015年 12月 23日 (2015 - 12 - 23) 说明书第[0006]-[0012]、[0021]-[0043]段, 权利要求第1-7项, 附图1-6	1-7
Y	CN 2476022 Y (阎超) 2002年 2月 6日 (2002 - 02 - 06) 说明书第1页最后一段-第2页最后一段, 附图1-3	1-2、4-7
Y	CN 1815221 A (厦门大学) 2006年 8月 9日 (2006 - 08 - 09) 说明书第7页第4段、第9页第4段-第10页第4段、第11页第3段-第13页第2段, 附图4、16	1-2、4-7
A	CN 101329315 A (上海通微分析技术有限公司) 2008年 12月 24日 (2008 - 12 - 24) 全文	1-7
A	US 2007164562 A1 (NEW OBJECTIVE, INC.) 2007年 7月 19日 (2007 - 07 - 19) 全文	1-7
☒ 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 2016年 3月 10日		国际检索报告邮寄日期 2016年 3月 31日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (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		授权官员 董西健 电话号码 (86-10)61648420

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	JP 2000346806 A (SONY INTERNATIONAL EUROPE G.M.B.H.) 2000年 12月 15日 (2000 - 12 - 15) 全文	1-7

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/070112

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	104931636	A	2015年 9月 23日	无	
CN	204903484	U	2015年 12月 23日	无	
CN	2476022	Y	2002年 2月 6日	无	
CN	1815221	A	2006年 8月 9日	CN 100371710 C	2008年 2月 27日
CN	101329315	A	2008年 12月 24日	无	
US	2007164562	A1	2007年 7月 19日	US 7681926 B2	2010年 3月 23日
				WO 2005119110 A2	2005年 12月 15日
				AU 2005250885 A1	2005年 12月 15日
				AU 2005250885 B2	2008年 12月 11日
				AU 2005250885 C1	2009年 6月 11日
				EP 1754054 A2	2007年 2月 21日
				DE 05755699 T1	2008年 1月 3日
				JP 2008501150 A	2008年 1月 17日
				JP 5214965 B2	2013年 6月 19日
JP	2000346806	A	2000年 12月 15日	US 7223367 B1	2007年 5月 29日
				EP 1039291 A1	2000年 9月 27日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)