



引用格式:孙宇峰,郑韩雄,葛胜,等. Au 纳米颗粒修饰的多孔单晶 ZnO 纳米片及其甲醛敏感特性研究[J]. 轻工学报,2016,31(3):1-7.

中图分类号:O611.62 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.001

文章编号:2096-1553(2016)03-0001-07

Au 纳米颗粒修饰的多孔单晶 ZnO 纳米片及其 甲醛敏感特性研究

Research on Au-modified porous single crystalline ZnO nanoplates and their sensing properties to formaldehyde

孙宇峰¹, 郑韩雄^{1,2}, 葛胜^{1,2}, 孟凡利², 侯南南², 金震²,
刘锦淮²

SUN Yu-feng¹, ZHENG Han-xiong^{1,2}, GE Sheng^{1,2}, MENG Fan-li²,
HOU Nan-nan², JIN Zhen², LIU Jin-huai²

1. 安徽工程大学 机械与汽车工程学院, 安徽 芜湖 241000;

2. 中国科学院 合肥智能机械研究所, 安徽 合肥 230031

1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China;

2. Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

关键词:

多孔单晶; ZnO 纳米片; Au 纳米颗粒; 甲醛检测

Key words:

porous single crystalline; ZnO nanoplates; Au nanoparticles; formaldehyde detection

摘要:以醋酸锌和尿素作为原料,采用水热法结合热处理工艺制备了多孔单晶 ZnO 纳米片;采用柠檬酸还原法制备了 Au 纳米颗粒.然后,在液相中将聚乙烯亚胺修饰在 ZnO 纳米片上,再利用静电作用将 Au 纳米颗粒与聚乙烯亚胺结合,将其修饰在 ZnO 纳米片上. XRD, FE-SEM 和 EDS 表征证明了多孔单晶 ZnO 纳米结构的存在和 Au 纳米颗粒修饰成功.气敏实验结果显示,这种 Au 纳米颗粒修饰的多孔单晶 ZnO 纳米片对甲醛具有良好的选择性,其最佳工作温度为 300 ℃,在 $10 \sim 500 \times 10^{-6}$ 浓度范围内具有良好的线性响应.

收稿日期:2015-10-15

基金项目:国家自然科学基金项目(61374017,61174012);国家重大科学研究计划项目(2013CB934304)

作者简介:孙宇峰(1965—),男,安徽省宣城市人,安徽工程大学教授,博士,主要研究方向为纳米敏感材料与纳米器件.

通信作者:孟凡利(1980—),男,辽宁省铁岭市人,中国科学院合肥智能机械研究所研究员,主要研究方向为纳米结构气体传感器与环境污染检测.

Abstract: With zinc acetate and urea as raw materials, the porous single crystalline ZnO nanoplates were prepared by hydrothermal method combined with the heat treatment process. The Au nanoparticles were synthesized by the citric acid reduction method. Then, polyethylenimine (PEI) was used to modify the porous single crystalline ZnO nanoplates followed by anchoring Au nanoparticles (NPs) on their surface through electrostatic interactions. The as-prepared products were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy dispersive spectrum (EDS). The porous ZnO nanostructures and the successful modification of Au nanoparticles were observed. The gas sensitivity experiment showed the as-prepared products exhibited the remarkable selectivity to formaldehyde, the best working temperature was 300 °C and a favorable linear response range was $10 \sim 500 \times 10^{-6}$.

0 引言

在日常生活中,挥发性有机污染物甲醛几乎无处不在,如建筑材料、装修材料、家具、地毯等都含有这种物质^[1]. 甲醛是一种重要的化工材料和有机溶剂,但也是有害气体,它具有强烈的刺激性且致癌,因此,快捷灵敏地检测甲醛气体是治理其污染的首要条件.

半导体气体传感器具有制作简单、成本低、使用方便、易于与测试系统配套、便于更换、可以直接将气体浓度转换成电信号等优点,在检测气体浓度方面具有明显优势^[2-4]. 气体敏感材料的形态和结构对其气敏特性具有重要影响,因此各式各样纳米结构的半导体材料被制备出来用于提高传感器的性能^[5-7]. ZnO 是具有优良特性的气敏材料,不同纳米结构的 ZnO,如纳米线、纳米片、纳米棒和纳米球都已被应用于气敏材料^[8-13]. 有资料表明,单晶气敏材料的稳定性好,然而其灵敏度却不理想;非晶与多晶结构气敏材料的灵敏度较好,但稳定性较差. 多孔单晶 ZnO 纳米片,可以集合多孔纳米结构比表面积大、活性位点多、单晶材料稳定性好等优点.

除了通过改变材料的形态和结构来提高传感器的灵敏度之外,贵金属和稀土元素改性同样是常用且有效的方法. 目前,通过金属氧化物掺杂镧系元素来提高传感器选择性和灵敏度已取得巨大成就,在贵金属改性方面也取得了一

定进展. D. D. Trung 等^[14]将 Pd 纳米粒子修饰到 SnO₂ 纳米线表面,实现了对低浓度($1 \sim 25 \times 10^{-6}$)CO 的快速响应和恢复. H. Shan 等^[15]通过静电纺丝法将 La 掺杂到 Fe₂O₃ 纳米管上并煅烧,实现了对丙酮最低限为 1×10^{-6} 的检测. J. Y. Liu 等^[16]研究了多孔单晶 ZnO 纳米片的气敏特性,发现这种纳米结构能够兼顾高灵敏度和高稳定性. 鉴于此,本文拟通过在多孔单晶 ZnO 纳米片表面修饰 Au 纳米颗粒,提高其灵敏度,以期实现对甲醛气体的高灵敏检测.

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

主要试剂:醋酸锌、尿素、柠檬酸、聚乙烯亚胺,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司产.

主要仪器:X'Pert 型 X 射线衍射仪(XRD),荷兰帕纳科公司产;QUANTA 200FEG 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),美国 FEI 公司产;X-Max50 型能谱仪(EDS),英国牛津仪器公司产.

1.2 多孔单晶 ZnO 纳米片及 Au 纳米颗粒的制备

制备多孔单晶 ZnO 纳米片:在 40 mL 去离子水中加入 1 g 醋酸锌和 3 g 尿素,搅拌 30 min 后将溶液密封在锥形瓶中并置于 100 °C 的烘箱中加热 6 h. 然后将所得沉淀物离心、洗涤,在 60 °C 烘箱中烘干,最后将其在 300 °C 下保温

2 h 进行退火,获得实验需要的多孔单晶 ZnO 纳米片.

采用柠檬酸还原法制备金纳米颗粒:将 100 mL 的 0.01 wt% 氯金酸溶液加热至沸腾,然后加入 2 mL 的 1 wt% 柠檬酸溶液,当溶液颜色变成酒红色时,即得到 Au 纳米颗粒溶胶溶液.

1.3 Au 纳米颗粒修饰的多孔单晶 ZnO 纳米片的制备

在聚乙烯亚胺溶液中加入一定量的多孔单晶 ZnO 纳米片,剧烈搅拌 20 min 后离心洗涤,在 60 °C 烘箱中烘干.将得到的 ZnO 纳米片添加到 Au 纳米颗粒溶胶溶液中,搅拌 30 min.由于聚乙烯亚胺与 Au 纳米颗粒的相互静电作用,Au 纳米颗粒吸附在 ZnO 纳米片表面.

1.4 材料的表征方法

采用 XRD 和 FE-SEM 对样品的结构和形貌进行表征,FE-SEM 加速电压为 120 kV;采用 EDS 表征合成的纳米结构材料的元素分布.

1.5 气体传感器的制备

气体传感器主要由敏感材料、陶瓷管、加热电阻丝和底座 4 部分组成.将制备的 Au 纳米颗粒修饰的多孔单晶 ZnO 纳米片直接涂抹在陶瓷管表面,然后放入马弗炉中 350 °C 保温 2 h 后进行退火处理.在陶瓷管两端有两根金电极,每根金电极上再引出一对金丝.将电阻丝放入陶瓷管内部再引出两根电极,然后将 6 根电极分别焊接在底座上的 6 个引脚上,制备成实验所需气体传感器.

1.6 传感器气敏性能测试

在一个封闭的,配备有出气口和进气口的实验容器(1 000 mL)中,采用稳压电源提供加热电压和皮安表来测试电流及记录,测试数据实时存储到计算机.一般将一个恒定的偏置电压施加到传感器敏感膜两端的金电极上,然后测量和记录电流的变化.实际测试过程中用微型注射器吸取定量的饱和甲醛有机蒸气,注入

至 1.013×10^5 Pa 的检测室中,然后通过皮安表测量和记录传感器的响应过程.测试完成后,经由进气口和出气口,用新的空气取代检测室中的甲醛气体.

传感器的气体响应 S 定义为

$$S = R_a/R_g = I_g/I_a$$

其中, R_a 和 R_g 分别为传感器在空气和待测气体中的电阻/ Ω , I_a 和 I_g 分别为传感器在空气和待测气体中的电流/A.

2 结果与讨论

2.1 Au 纳米颗粒修饰的多孔单晶 ZnO 纳米片的物性表征

Au 修饰前后的多孔单晶 ZnO 纳米片的 XRD 图见图 1. ZnO 所有的衍射峰可以指认为六方纤锌矿 ZnO (JCPDS 36 - 1454), (100), (002), (101) 晶面的衍射峰清晰可见.另外,Au 的(111)和(200)晶面的衍射峰也可以从 Au 修饰的样品中清晰地观察到,而且修饰 Au 以后 ZnO 单晶结构并未改变.

Au 纳米颗粒修饰前后多孔单晶 ZnO 纳米片的 FE-SEM 图见图 2. 由图 2a) 可见,所制备的单晶 ZnO 纳米片为单片结构,由图 2b) 可以

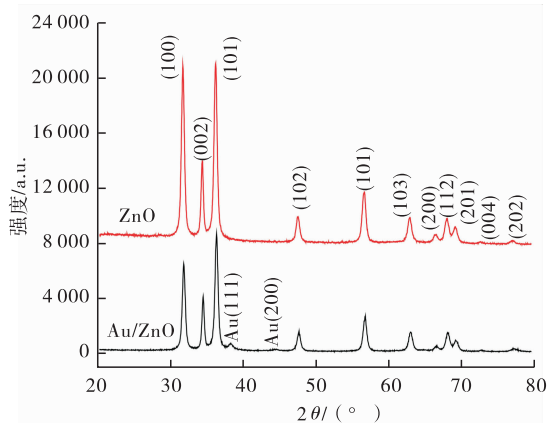


图 1 Au 纳米颗粒修饰前后多孔单晶 ZnO 纳米片的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the unmodified and Au-modified porous single crystalline ZnO nanoplates

看到片上包含许多小孔. 由图 2c) 和 d) 可以清晰地看到 Au 纳米颗粒修饰在多孔结构的纳米片表面.

Au 纳米颗粒修饰多孔单晶 ZnO 纳米片的 EDS 谱图见图 3. 从图中可以看出有一个较弱的 Au 峰, 表明材料中含有少量的 Au.

2.2 Au 纳米颗粒修饰多孔单晶 ZnO 纳米片的合成机理

制备 Au 纳米颗粒修饰多孔单晶 ZnO 纳米

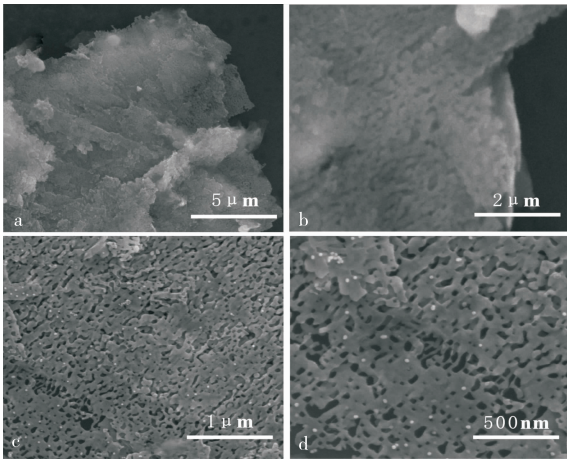


图 2 Au 纳米颗粒修饰前后多孔单晶 ZnO 纳米片的 FE-SEM 图

Fig. 2 FE-SEM images of the ZnO (a, b) and Au-modified porous single crystalline ZnO (c, d) nanoplates

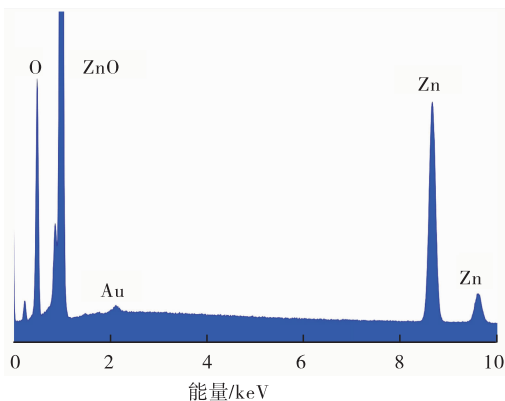
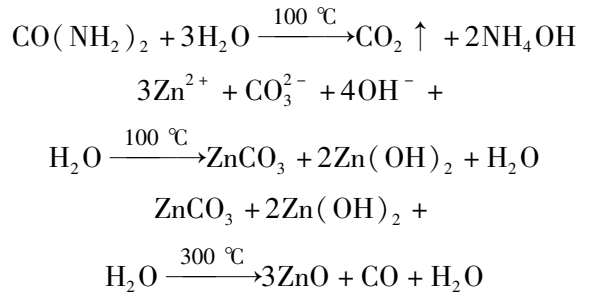


图 3 Au 纳米颗粒修饰多孔单晶 ZnO 纳米片的 EDS 谱图

Fig. 3 EDS images of the Au-modified porous single crystalline ZnO nanoplates

片主要涉及两个机理, 即多孔单晶 ZnO 纳米片的制备和 Au 纳米颗粒如何修饰到材料表面. 合成多孔单晶 ZnO 纳米片的主要反应历程如下:



在将 Au 纳米颗粒修饰到多孔单晶 ZnO 纳米片表面的过程中需要使用聚乙烯亚胺, 带有正电荷的聚乙烯亚胺长链分子附着在多孔单晶 ZnO 纳米片表面, 使其具有正电荷, 而残留的柠檬酸使 Au 纳米颗粒表面带负电荷. 因此, 通过正、负电荷的相互作用, Au 纳米颗粒可以修饰在多孔单晶 ZnO 纳米片的表面.

2.3 Au 纳米颗粒修饰多孔单晶 ZnO 纳米片的工作温度

图 4 为 Au 纳米颗粒修饰前后多孔单晶 ZnO 纳米片对 100×10^{-6} 甲醛的响应 - 温度特性曲线. 由图 4 可知, Au 修饰前后的 ZnO 纳米片对甲醛的响应均随着实验温度的升高而增加: 修饰前的 ZnO 纳米片在 $390\text{ }^\circ\text{C}$ 时响应达到最大值, 修饰后的 ZnO 纳米片在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时响应达到最大值. 比较图 4a) 和 b) 可知, Au 修饰后多孔单晶 ZnO 纳米片对甲醛的最佳工作温度明显下降. 这可能是由于 Au 具有较高的催化活性, 可以增强空间电荷层反应活性的缘故.

2.4 Au 纳米颗粒修饰多孔单晶 ZnO 纳米片的气敏性能

图 5 为 Au 修饰前后的多孔单晶 ZnO 纳米片在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下对 100×10^{-6} 甲醛的实时响应曲线. 由图 5 可知, 修饰前 ZnO 纳米片响应电流从初始的 $5.2\ \mu\text{A}$ 增加到 $18.8\ \mu\text{A}$, 灵敏度约为 3.6, 响应、恢复时间分别为 9 s 和 75 s; Au 修饰

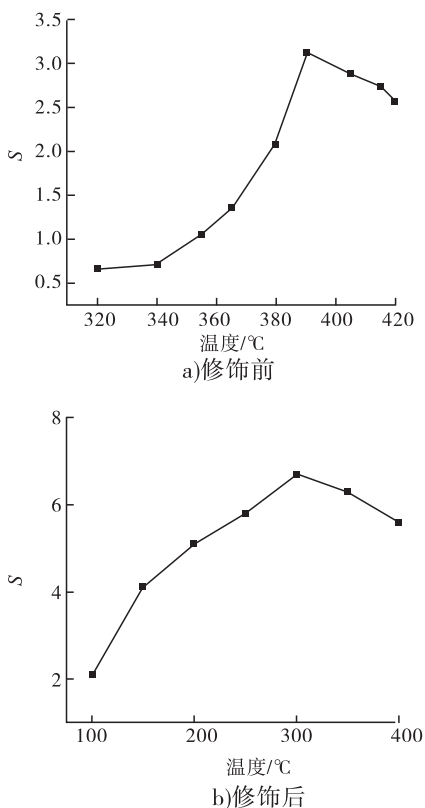


图 4 Au 纳米颗粒修饰前后多孔单晶 ZnO 纳米片对 100×10^{-6} 甲醛的响应 - 温度特性曲线
Fig. 4 Plots of the response vs working temperature of the unmodified and Au-modified porous single crystalline ZnO nanoplates to 100×10^{-6} formaldehyde

后 ZnO 纳米片响应电流从 $5 \mu\text{A}$ 增加到 $35 \mu\text{A}$, 灵敏度为 7, 响应、恢复时间分别为 6 s 和 145 s. Au 修饰后的 ZnO 纳米片灵敏度高于修饰前, 响应时间更短, 这是由于 Au 修饰起了作用; 而恢复时间较长, 是因为在甲醛环境中达到平衡电流值较大, 排气恢复平衡需要较长时间.

Au 纳米颗粒修饰多孔单晶 ZnO 纳米片对不同浓度甲醛的实时响应曲线见图 6. 由图 6 可知, 随着甲醛浓度的增加, 传感器的响应逐渐增大, 而且当新鲜空气通入以后传感器能够快速恢复到基线位置, 说明传感器的响应具有很好的重复性. 图 7 为从实时响应曲线中得到的这种敏感材料对甲醛的浓度 - 响应曲线. 由图 7 可知, 在 10×10^{-6} 到 500×10^{-6} 的浓度范围

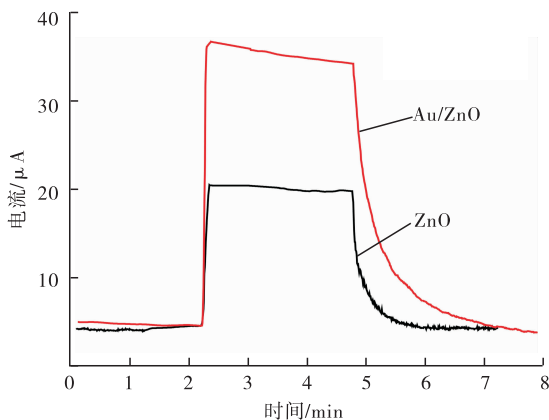


图 5 Au 修饰前后的多孔单晶氧化锌纳米片对 100×10^{-6} 甲醛的实时响应曲线
Fig. 5 Real-time response curves of the unmodified and Au-modified porous single crystalline ZnO nanoplates to 100×10^{-6} of formaldehyde

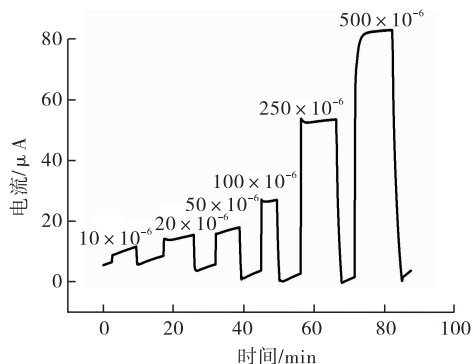


图 6 Au 纳米颗粒修饰多孔单晶 ZnO 纳米片对不同浓度甲醛的实时响应曲线
Fig. 6 Real-time response curves of the Au-modified porous single crystalline ZnO nanoplates

内, 传感器的响应随浓度变化线性增加. 该传感器对 10×10^{-6} 甲醛的响应仍为 1.4, 说明其具有较好的灵敏度.

2.5 Au 纳米颗粒修饰多孔单晶 ZnO 纳米片的选择性

选择性是气敏材料用于气体传感器的另一个重要参数. 对于实际应用, 需要尽可能地消除其他气体对传感器的干扰. 已有文献报道过 ZnO 基纳米传感器对许多气体都具有响应, 如乙醇、甲醛、丙酮等. 图 8 为 Au 纳米颗粒修饰的

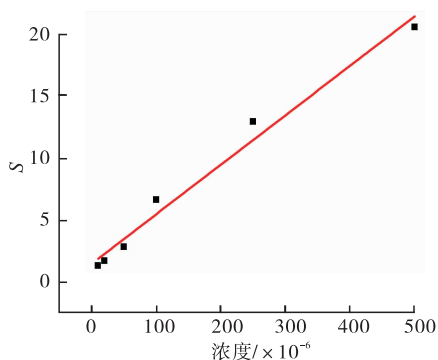


图7 Au 纳米颗粒修饰多孔单晶 ZnO 纳米片对甲醛的响应 - 浓度曲线

Fig. 7 Plots of the response vs concentration of the Au-modified porous single crystalline ZnO nanoplates

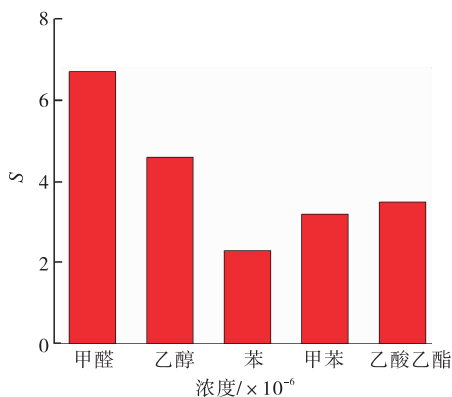


图8 Au 纳米颗粒修饰多孔单晶 ZnO 纳米片的选择性比较

Fig. 8 Selectivity comparison of the Au-modified porous single crystalline ZnO nanoplates

多孔单晶 ZnO 纳米片传感器对 100×10^{-6} 挥发性有机物的响应. 由图 8 可知, 该传感器对甲醛的选择性较强.

2.7 Au 纳米颗粒修饰多孔单晶 ZnO 纳米片敏感机制分析

Au 纳米颗粒修饰的多孔单晶 ZnO 纳米片对甲醛气体具有较高的灵敏度和稳定性, 其可能机理如下: 纳米片的单晶结构有利于电子的传输和结构的稳定, 这可能是导致其长期气敏性能稳定的原因^[16]. ZnO 纳米片的多孔结构可以为表面化学反应提供更多的活性位点, 从而

大大提高其灵敏度. Au 的改性对提高材料的灵敏度也具有非常重要的作用, Au 纳米颗粒具有较高的催化活性, 从而增加了空间电荷层的反应活性. 在空气中 O_2 优先和 Au 粒子发生反应, 生成 O^{2-} , 然后蔓延到 ZnO 基体; 目标气体分子可以先吸附在 Au 颗粒表面, 然后迁移到 ZnO 纳米片的表面和 O^{2-} 发生反应, 从而增加表面电导率.

3 结论

本文合成的 Au 纳米颗粒修饰多孔单晶 ZnO 纳米片, 其多孔、单晶结构以及贵金属修饰等特性使传感器对甲醛气体具有较高的灵敏度和良好的选择性. 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 最佳工作温度下, 其线性范围为 $10 \sim 500 \times 10^{-6}$. 对 ZnO 纳米材料进行结构优化和改性能够提高传统化学传感器的敏感性能, 同时促进新型传感器的研究和发

参考文献:

- [1] KHAN A A, RAO R A K, ALAM N, et al. Formaldehyde sensing properties and electrical conductivity of newly synthesized polypyrrole-zirconium (IV) seleniodate cation exchange nanocomposite [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2015, 211: 419.
- [2] TOMCHENKO A A, HARMER G P, MARQUIS B T, et al. Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases [J]. Sensors and actuators B: chemical, 2003, 93(1/3): 126.
- [3] LIU J Y, LUO T, MENG F L, et al. Porous hierarchical In_2O_3 micro-nanostructures: Preparation, formation mechanism, and their application in gas sensors for noxious volatile organic compound detection [J]. J Phys Chem C, 2010, 114(11): 4887.

- [4] MENG F L, LI H H, KONG L T, et al. Parts per billion-level detection of benzene using SnO₂/graphene nanocomposite composed of sub-6 nm SnO₂ nanoparticles[J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 736:100.
- [5] LEE J H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: overview[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2009, 140(1): 319.
- [6] SUN Y F, LIU S B, MENG F L, et al. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review[J]. *Sensors*, 2012, 12:2610.
- [7] YAMAZOE N, SHIMANO K. Receptor function and response of semiconductor gas sensor [J]. *Journal of sensors*, 2009, 2009:875704.
- [8] COMINI E, FAGLIA G, SBERVEGLIERI G, et al. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts[J]. *Applied physics letters*, 2002, 81(10):1869.
- [9] ROUT C S, HEGDE M, GOVINDARAJ A, et al. Ammonia sensors based on metal oxide nanostructures[J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(20): 5504.
- [10] WANG L W, WANG S R, XU M J, et al. A Au-functionalized ZnO nanowire gas sensor for detection of benzene and toluene [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(40):17179.
- [11] HOU N N, JIN Z, SUN B, et al. New strategy for rapid detection of the simulants of persistent organic pollutants using gas sensor based on three-dimensional porous single-crystalline ZnO nanosheets[J]. *IEEE sensors journal*, 2015, 15(7):3668.
- [12] LU G Y, XU J, SUN J B, et al. UV-enhanced room temperature NO₂ sensor using ZnO nanorods modified with SnO₂ nanoparticles[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2012, 162(1): 82.
- [13] MENG F L, GE S, JIA Y, et al. Interlaced nanoflake-assembled flower-like hierarchical ZnO microspheres prepared by bisolvents and their sensing properties to ethanol[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2015, 632:645.
- [14] TRUNG D D, HOA N D, TONG P V, et al. Effective decoration of Pd nanoparticles on the surface of SnO₂ nanowires for enhancement of CO gas-sensing performance[J]. *Journal of hazardous materials*, 2014, 265:124.
- [15] SHAN H, LIU C B, LIU L, et al. Highly sensitive acetone sensors based on La-doped alpha-Fe₂O₃ nanotubes[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2013, 184:243.
- [16] LIU J Y, GUO Z, MENG F L, et al. Novel porous single-crystalline ZnO nanosheets fabricated by annealing ZnS(en)_{0.5} (en = ethylenediamine) precursor. Application in a gas sensor for indoor air contaminant detection[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(12): 125501.



引用格式:杨清香,赵倩倩,李银萍,等. $Fe_3O_4@SiO_2@MIL-101(Cr)$ 制备及对双酚 A 的吸附性能研究[J]. 轻工学报,2016,31(3):8-13.

中图分类号:TB333 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.002

文章编号:2096-1553(2016)03-0008-06

$Fe_3O_4@SiO_2@MIL-101(Cr)$ 制备及对双酚 A 的吸附性能研究

Design of $Fe_3O_4@SiO_2@MIL-101(Cr)$ and optimization of BPA adsorption ability

杨清香¹,赵倩倩¹,李银萍¹,花瑞¹,谢守平²,陈志军¹

YANG Qing-xiang¹, ZHAO Qian-qian¹, LI Yin-ping¹, HUA Rui¹, XIE Shou-ping², CHEN Zhi-jun¹

1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;

2. 河南惠众实业股份有限公司,河南 郑州 450066

1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. He'nan Huizhong Industry Co. Ltd., Zhengzhou 450066, China

关键词:

$Fe_3O_4@SiO_2@MIL-101(Cr)$; 双酚 A; 工业废水处理; 吸附性能

Key words:

$Fe_3O_4@SiO_2@MIL-101(Cr)$; BPA; industrial wastewater treatment; adsorption ability

摘要:采用物理方法制备 $Fe_3O_4@SiO_2@MIL-101(Cr)$ 磁性多孔复合材料,并用 TEM, XRD, TG, 红外光谱等对其结构和形貌进行表征. 通过紫外吸收光谱研究处理时间、双酚 A(BPA) 初始浓度和复合材料用量对复合材料吸附 BPA 性能的影响. 结果表明,随着吸附时间的增加,复合材料对 BPA 的单位吸附量也增加,约在 150 min 时达到吸附平衡;当溶液中 BPA 的浓度为 80 mg/L,复合材料用量为 1 mg 时,单位吸附量最大,约为 101.4 mg/g.

收稿日期:2015-08-18

基金项目:国家自然科学基金项目(21401170,20976168,21271160);郑州轻工业学院博士基金项目(2013BSJJ021)

作者简介:杨清香(1982—),女,湖南省邵阳市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为功能材料.

通信作者:陈志军(1963—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为高分子及复合材料.

Abstract: Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) magnetic porous hybrids were prepared via physical method. The structure and morphology of the resulted samples were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG) and infrared (IR). Through UV absorption spectrum, the influence of adsorption time, concentration of bisphenol A (BPA), and the amounts of Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr). the asorption ability of Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) for BPA was studied. The results showed that the adsorption ability increased with increasing contact time and the equilibrium was established within 150 min. When the concentration of BPA was 80 mg/L and the amount of magnetic porous materials was 1 mg, the maximum absorption amount was 101.4 mg/g.

0 引言

双酚A(BPA)是一种环境激素^[1],被广泛应用,但它危害人类的身体健康,因此如何除去水溶液中BPA的研究受到人们的广泛关注.除去水溶液中BPA的方法主要有物理^[2]、生物^[3]和化学方法,而物理方法中最常用的是吸附法,其设备简单、操作简便.

Metal-organic frameworks(MOFs)是一类无机-有机杂化材料^[4-6],包含种类多样的金属簇中心和有机链,具有孔隙率高、孔径可调及孔道表面可修饰等特点.这些特点使MOFs在很多领域具有广泛的应用前景,如用于气体吸附^[7]、催化、吸附重金属和有机物等.但是,当应用于溶液体系时,多数情况下MOFs材料难以实现回收利用,而通过在MOFs材料上复合磁性功能材料可以解决这一问题.当Fe₃O₄与MOFs结合后,在外加磁场的作用下,Fe₃O₄具有超顺磁性,能够将Fe₃O₄@MOFs从原体系中快速分离出来^[8].S. H. Huo等^[9]制备了Fe₃O₄@MIL-101(Cr)复合磁性材料,并将其应用于水处理.Y. Wang等^[10]研究了Fe₃O₄@IRMOF-3对重金属铜离子的吸附,在实现多孔吸附特性的同时,分离操作简便易行.目前,合成具有高效、快速分离能力的Fe₃O₄@MOFs磁性复合材料已成为水处理领域的重要研究课题.

将Fe₃O₄@SiO₂与MIL-101(Cr)复合制备壳磁性MIL-101(Cr)微球,可使MIL-101

(Cr)和磁分离技术在水处理方面的应用更有前景.与化学复合相比,物理复合具有合成方式简便且易操作等特点.本文拟采用物理法制备磁性MIL-101(Cr),探讨Fe₃O₄@SiO₂与MIL-101(Cr)在不同溶剂中的复合效果,以期找出吸附效果更好的复合方式;同时研究Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)对BPA的吸附性能,以使其可有效应用于含BPA的工业废水处理.

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

试剂:FeCl₃·6H₂O,无水乙酸钠,乙二醇,无水甲醇,均为分析纯,天津风船化工试剂科技有限公司产;正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,北京化工厂产;对苯二甲酸,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司产;硝酸铬,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心产.

仪器:AXS D8 X-射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司产;JEM-2100型透射电子显微镜(TEM),日本JEOL公司产;NICOLET380傅里叶红外光谱仪,美国Nicolet公司产;TU-1900紫外-可见分光光度计,北京普析通用公司产.

1.2 Fe₃O₄@SiO₂的制备

采用溶剂热法制备Fe₃O₄磁性粒子^[11].将新制得的1.0 g Fe₃O₄在200 mL HCl溶液中作超声处理,再用超纯水洗,然后向其中加入

20 mL H₂O, 80 mL 乙醇及 1.0 mL 氨水 (28 wt%), 混合均匀, 再加入 1 mL 含 0.03 g TEOS 的乙醇溶液, 分散均匀并转移至三口烧瓶中, 迅速搅拌, 常温下反应 6 h, 得到悬浮液, 并磁分离 Fe₃O₄@SiO₂ 粒子, 洗涤后于真空、60 °C 下干燥 12 h.

1.3 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 的制备

首先将 332 mg 对苯二甲酸, 800 mg Cr(NO₃)₃·9H₂O, 0.1 mL HF (40 wt%) 和 9.5 mL 超纯水放入聚四氟乙烯反应釜中, 于 200 °C 下反应 8 h. 产物分别用 DMF 和热乙醇洗涤并离心后收集, 在 150 °C 下真空干燥 12 h, 即得 MIL-101(Cr) 粗产品.

在 MIL-101(Cr) 粗产品中加入适量的无水乙醇后, 放入高压反应釜中, 于 100 °C 下恒温纯化 20 h. 重复纯化 3 次后所得产物在真空烘箱中于 150 °C 下恒温 12 h.

取 0.6 mg MIL-101(Cr), 0.5 mg Fe₃O₄@SiO₂, 8 mL 去离子水和 4 mL 甲醇混合, 超声处理 60 min 后磁分离, 即得 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 复合材料.

1.4 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 复合材料的表征和性能测试

采用 XRD 对制备的 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 样品进行表征, 并对照粉末标准 PDF2006 卡片, 对样品进行物相及晶型分析; 利用红外光谱分析仪测得 400~4 000 cm⁻¹ 范围内样品的骨架振动红外吸收峰; 用 TG 对样品进行热分析测定, 测定温度范围 20~700 °C. 采用 TEM 和 SEM 对其形貌进行表征.

采用紫外-可见分光光度计对用复合材料充分吸附过的 BPA 溶液进行紫外光谱测定, 在 278 nm 处测得 ABS 值, 通过反映 ABS 与浓度之间关系的线性方程将其转化为 BPA 的浓度, 从而确定其单位吸附量和吸附效率.

根据下面公式计算复合材料对 BPA 的单位吸附量:

$$M = 1\ 000(C_0 - C)V/m$$

其中 M 为单位吸附量/(mg·g⁻¹); C_0 和 C 分别为溶液中 BPA 的初始质量浓度和某一时刻的质量浓度/(mg·L⁻¹); V 为 BPA 溶液体积/L; m 为复合材料的质量/mg.

2 结果与讨论

2.1 溶剂配制对复合材料吸附 BPA 的影响

在采用物理法制备 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 复合材料的实验过程中, 研究了溶剂中甲醇和水的比例对复合材料吸附 BPA 性能的影响(见表 1). 由表 1 可知, 当甲醇与水的体积比为 1:2 时, 复合材料对 BPA 的最大吸附量可达 101.4 mg/g. 以下讨论的复合材料均在此条件下制备.

表 1 溶剂配制对吸附 BPA 的影响

Table 1 Effect of the preparation of solvent for BPA

甲醇/水(体积比)	0:1	1:2	1:10	1:0
对 BPA 的吸附	无吸附	最大吸附量为 101.4 mg/g	几乎无吸附	无吸附

2.2 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 复合材料的表征

2.2.1 物相分析 图 1 是 MIL-101(Cr), Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) 和 Fe₃O₄@SiO₂ 的 XRD 图. 从图 1 可以看到, b 与 c 在 $2\theta = 30.22^\circ, 35.68^\circ, 43.28^\circ, 53.68^\circ, 57.18^\circ, 62.76^\circ$ 处的衍射峰与标准衍射卡 ASTM 85-1436 上的衍射峰相符, 分别对应 Fe₃O₄ 的 (220), (311), (400), (422), (511), (440) 晶面, 说明 b, c 材料具有典型的 Fe₃O₄ 尖晶石结构. 在 2θ 值为 0~25° 之间, a 与 b 的衍射峰与 MIL-101(Cr) 的衍射峰相符, 说明复合材料具有 MIL-101(Cr) 结构. XRD 谱图说明得到的复合材料包含了尖晶石结构的 Fe₃O₄ 和 MIL-101(Cr).

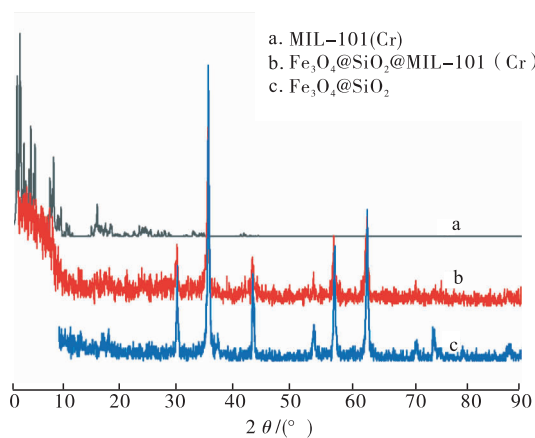


图1 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr), Fe₃O₄@SiO₂和MIL-101(Cr)的XRD图

Fig. 1 XRD patterns of the as-synthesized Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr), Fe₃O₄@SiO₂ and MIL-101(Cr)

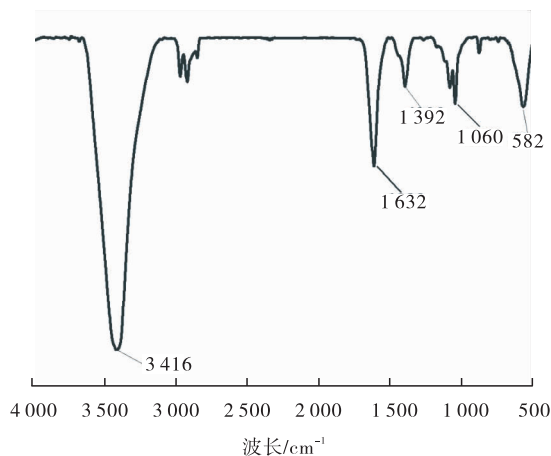


图2 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)的傅里叶红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra for as-synthesized Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)

2.2.2 红外光谱分析 图2是样品的傅里叶红外光谱图。从图2可以看出,在586 cm⁻¹处吸收峰对应于Fe₃O₄的Fe—O特征吸收峰,1 060 cm⁻¹处的吸收峰对应于Si—O的伸缩振动峰,1 392 cm⁻¹处的吸收峰对应于苯环的特征吸收峰,3 416 cm⁻¹,1 632 cm⁻¹处强的吸收峰分别对应于O—H的伸缩振动和—COO—反对称伸缩振动。这些结果说明制得的样品中含有Fe₃O₄和MIL-101(Cr),即Fe₃O₄@SiO₂复合了MIL-101(Cr)。

2.2.3 热重分析 图3为复合材料Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)的TG图。从图3曲线中可见,在整个温度范围内复合材料有两个质量减少台阶,分别在30~115℃和115~600℃之间。30~115℃之间的质量减少是由水和甲醇等溶剂的分解引起的,约占总质量的15%;115~600℃之间质量减少26%,是MIL-101(Cr)骨架的缓慢坍塌引起的。725℃是MIL-101(Cr)的最终分解温度,此时样品中的MIL-101(Cr)已经完全分解,仅剩有稳定的Fe₃O₄@SiO₂。

2.2.4 形貌表征 图4为Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)复合材料的TEM图。从图4可以看

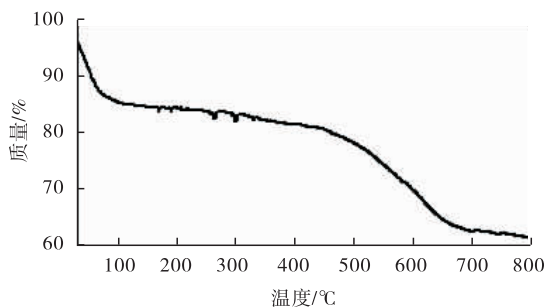


图3 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)的TG图

Fig. 3 TG pattern of the as-synthesized Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)

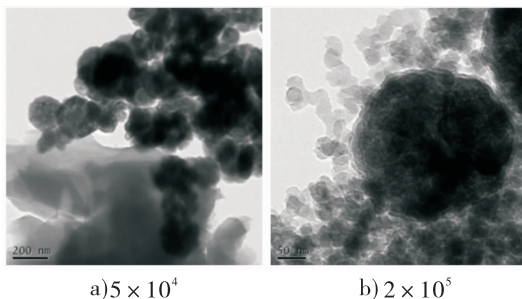


图4 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)的TEM图

Fig. 4 TEM images of the Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)

出,MIL-101(Cr)为大的片状,与大量细小的Fe₃O₄粒子复合在一起。

2.3 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)对BPA的吸附性能研究

2.3.1 吸附剂量的影响 在10 mL的BPA溶液(80 mg/L)中分别加入1 mg, 3 mg, 5 mg, 7 mg, 9 mg, 12 mg, 13 mg, 14 mg, 15 mg复合材料, 25 °C振荡12 h, 使其充分吸附BPA, 然后在外加磁场下, 充分分离复合材料和残留的BPA溶液, 取上清液测定BPA浓度, 所得单位吸附量和去除率如图5所示。

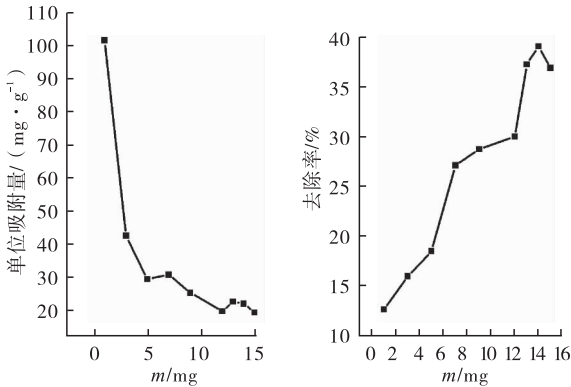


图5 Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)用量对BPA吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of the amount of

Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) for BPA

由图5可知,复合材料对BPA的单位吸附量随其用量的增加而减少,并逐渐趋于平稳,当复合材料的用量为1 mg时,最大单位吸附量约为101.4 mg/g. 当Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)用量为14 mg时,BPA的最大去除率达到39.03%. 由于单位吸附量随着吸附剂量的增加而减少,而溶液中BPA的去除率随着吸附剂量的增加而增加,因此综合考虑,取吸附剂的适宜用量为5 mg.

2.3.2 BPA初始浓度对Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)吸附性能的影响 配制6份浓度分别为16 mg/L, 32 mg/L, 48 mg/L, 64 mg/L, 80 mg/L, 96 mg/L的BPA 10 mL, 向其中加入5 mg的复合材料并在25 °C的恒温振荡器中振

荡12 h, 使材料充分吸附BPA, 然后在外加磁场作用下, 充分分离复合材料和残留的BPA溶液, 取上清液测定BPA浓度, 所得单位吸附量和去除率如图6所示。

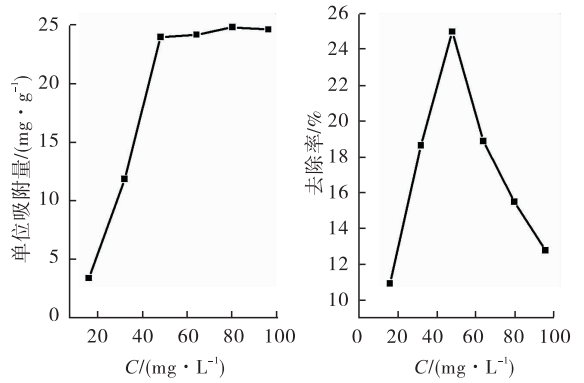


图6 BPA初始浓度对Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)吸附性能的影响

Fig. 6 Effect of the concentration BPA on Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)

从图6可以看出,随着溶液中BPA初始浓度的增大,复合材料对BPA的单位吸附量也逐渐增加. 当溶液中BPA初始浓度达到80 mg/L时,单位吸附量达到24.88 mg/g. 当溶液中BPA的初始浓度为48 mg/L时,复合材料对BPA的最大去除率为25.04%. 继续增加BPA初始浓度,复合材料对BPA的吸附逐渐趋于平衡. 在实际处理废水时,随着废水中有机污染物浓度的增大,可以适当增加吸附剂的量.

2.3.3 处理时间对Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)吸附性能的影响 在初始浓度为80 mg/L的10 mL BPA溶液中,加入14 mg的复合材料,在恒温振荡器中分别振荡30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min, 210 min, 然后在外加磁场作用下, 充分分离复合材料和残留的BPA溶液, 取上清液进行紫外吸收光谱分析, 结果如图7所示。

从图7可以看出,在0~150 min内,复合材料对BPA的单位吸附量增加较快,这主要是

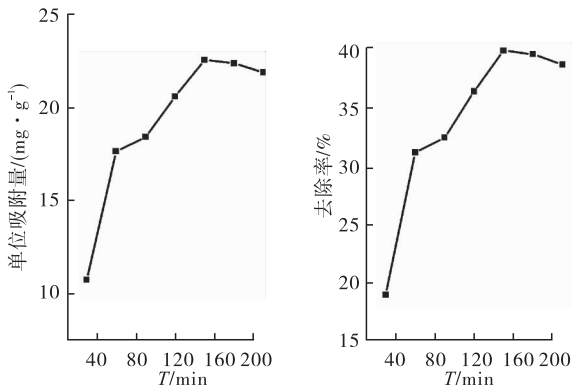


图7 处理时间对Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)吸附性能的影响

Fig. 7 Effect of the time of Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr) for BPA

因为开始时吸附动力较大,因此吸附速率也较大.在150 min之后,时间的延长并未使吸附量增加,说明已经达到了吸附平衡.当处理时间为150 min时,复合材料对BPA的最大去除率达到39.39%.因此最佳吸附时间取150 min.

3 结论

本文采用物理法制备了Fe₃O₄@SiO₂@MIL-101(Cr)磁性多孔复合材料,并通过紫外吸收光谱研究其对BPA的吸附性能.结果表明:复合材料对BPA具有较好的吸附效果.随着吸附时间的增加,单位吸附量也增加,150 min达到吸附平衡;当溶液中BPA的初始浓度为80 mg/L,复合材料用量为1 mg时,单位吸附量最大,约为101.4 mg/g.

参考文献:

[1] ZHOU M, WU Y N, QIAO J, et al. The removal of bisphenol A from aqueous solutions by MIL-53(Al) and mesostructured MIL-53(Al) [J]. Journal of colloid and interface science, 2013, 405:157.

[2] KIM Y H, LEE B, CHOO K H, et al. Selective adsorption of bisphenol A by organic-inorganic hybrid mesoporous silicas [J]. Microporous and

mesoporous materials, 2011, 138(1):184.

- [3] SVENSON A, ALLARD A S, EK M. Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants [J]. Water research, 2003, 37(18):4433.
- [4] JHUNG S H, LEE J H, YOON J W, et al. Microwave synthesis of chromium terephthalate MIL-101 and its benzene sorption ability [J]. Advanced materials, 2007, 19(1):121.
- [5] MCGUIRE C V, FORGAN R S. The surface chemistry of metal-organic frameworks [J]. Chemical communications, 2015, 51(25):5199.
- [6] AGUIERA-SIGALAT J, FOX-CHARLES A, BRADSHAW D. Direct photo-hydroxylation of the Zr-based framework UiO-66 [J]. Chemical communications, 2014, 50(97):15453.
- [7] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks [J]. Science, 2013, 341(6149):1230444.
- [8] 魏永豪, 陈志军, 朱海燕, 等. Fe₃O₄-壳聚糖磁性微球的制备及对Cu²⁺的吸附性能 [J]. 郑州轻工业学院学报, 2012, 27(2):5.
- [9] HUO S H, YAN X P. Facile magnetization of metal-organic framework MIL-101 for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples [J]. Analyst, 2012, 137(15):3445.
- [10] WANG Y, XIE J, WU Y, et al. A magnetic metal-organic framework as a new sorbent for solid-phase extraction of copper (II), and its determination by electrothermal AAS [J]. Microchimica acta, 2014, 181(9-10):949.
- [11] DENG Y, QI D, DENG C, et al. Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe₃O₄@SiO₂ core and perpendicularly aligned mesoporous SiO₂ shell for removal of microcystins [J]. Journal of the American chemical society, 2008, 130(1):28.



引用格式:任素云,吉鸿飞,张治红,等. 多重金属离子检测用三维石墨烯电化学生物传感器敏感膜的构筑[J]. 轻工学报,2016,31(3):14-20.

中图分类号:TB332 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.003

文章编号:2096-1553(2016)03-0014-07

多重金属离子检测用三维石墨烯电化学生物传感器敏感膜的构筑

Fabrication of sensitive layers of the 3D graphene electrochemical biosensor for heavy metal ions detection

任素云¹,吉鸿飞²,张治红^{2,3},王明花^{2,3},何领好^{2,3}

REN Su-yun¹,JI Hong-fei²,ZHANG Zhi-hong^{2,3},WANG Ming-hua^{2,3},
HE Ling-hao^{2,3}

- 1. 郑州市电子信息工程学校,河南 郑州 450007;
- 2. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;
- 3. 郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室,河南 郑州 450001

- 1. Zhengzhou Electronic Information Engineering School, Zhengzhou 450007, China;
- 2. School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
- 3. State Laboratory of Surface and Interface Science of He'nan Province, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

三维石墨烯;自组装膜;DNA;重金属离子检测;电化学生物传感器

Key words:

3D graphene; self-assembling layer; DNA; heavy metal ion detection; electrochemical biosensor

摘要:采用氧化还原法制备出三维石墨烯,在对其氨基功能化的基础上,利用静电吸附作用,将单链DNA固定在氨基化三维石墨烯(G-NH₂)表面,通过与重金属离子(Ag⁺,Hg²⁺,Cu²⁺)配合形成双链DNA.采用TEM和SEM对三维石墨烯进行表征,同时利用AFM和XPS对G-NH₂固定DNA前后的表面形貌和化学元素组成进行测试.结果表明氨基化三维石墨烯表面比较平整光滑,XPS的信号峰发生变化证明了DNA已成功地固定到G-NH₂上.采用电化学交流阻抗法(EIS)对DNA固定和重金属离子检测前后三维石墨烯自组装膜的电化学性能变化进行分析.结果表明,DNA固定后及重金属离子检测前后,膜的界面电荷转移电阻值均发生明显变化.本文制备的三维石墨烯材料可用作电化学生物传感器敏感膜以吸附生物分子,并可同时进行多种重金属离子的检测.

收稿日期:2015-08-12

基金项目:国家自然科学基金项目(51173172);河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A150003);郑州轻工业学院博士基金项目(2012BSJJ006);郑州轻工业学院青年骨干教师资助项目(2014XGGJS005)

作者简介:任素云(1973—),女,河南省鹿邑县人,郑州市电子信息工程学校助教,主要研究方向为功能高分子材料.

通信作者:何领好(1979—),女,河南省焦作市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为功能高分子材料.

Abstract: The 3D graphene was prepared by redox method and then was functionalized by amino-modified (G-NH₂). The single-stranded DNA could immobilize onto the surface of the fabricated biosensor via the electro-static interaction between DNA and G-NH₂ and coordination with the relative heavy metal ions (Ag⁺, Hg²⁺, Cu²⁺). The surface morphology was determined using transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). Atom force microscopy (AFM) and X-ray photoelectrons spectroscopy (XPS) were applied to measure the chemical structure and componenets of the fabricated G-NH₂ before and after being immobilized DNA. The results showed that the surface of 3D G-NH₂ was smooth. Signal changes of XPS peak demonstrated that DNA were immobilize onto the surface of 3D G-NH₂. The electrochemical impedance spectrum was used to characterize the electrochemical performance of the biosensor during the procedure of the detection of heavy metal ions. It explored that the Rct values were changed significantly after DNA was immoloilized onto the surface of 3D G-NH₂ and then coordinated with the relative heavy metal ions. This study demonstrated this kind of biosensor could be used to adsorb biomolecules and detect the co-exist system of many heavy metal ions.

0 引言

重金属具有不可降解性和富集性,随着工业化进程的不断深入,重金属造成的环境污染危害日益凸显,是当前亟待妥善解决的问题.快速、灵敏、精确地检测到重金属是污染防治的前提,这方面的研究受到国内外学者的广泛关注^[1-2].常规重金属检测技术如原子吸收光谱法、原子荧光分光光度法、电感耦合等离子法等,所需设备价格昂贵,样品保存条件严格,分析过程繁琐^[3].相比而言,电化学交流阻抗法(EIS)具有分析快速、操作简单、成本低廉等特点,已得到了广泛应用^[4].运用电化学方法检测重金属,修饰电极材料的制备是其关键所在.

石墨烯是单层碳原子通过 sp² 杂化紧密堆积形成的、具有二维蜂窝状晶格结构的一种新炭材料,有很高的机械强度、独特的电子结构、高电子迁移率和高比表面积^[5],已成为近年来材料科学领域中最耀眼的明星材料.三维石墨烯由许多石墨烯层叠而成,除具有一般石墨烯的优良性能外,其三维结构可以赋予石墨烯体更好的柔韧性、多孔性、高活性表面积、突出的电子传递性能等优异的物理性能^[6].近期研究发现,基于三维石墨烯构建的功能器件在储能、

环境、传感及生物分析领域表现更为突出^[7].因此,制备新型三维石墨烯材料已成为当前石墨烯化学的研究热点.与此同时,业界对自组装功能化三维石墨烯用作生物传感器的基体材料、尤其是作为 DNA 传感器来检测重金属离子方面研究却比较少.通常一种基底材料只能用于一种离子的检测,本文拟通过简单方便的自组装方法,在对三维石墨烯进行氨基功能化的基础上,在其表面固定吸附生物分子 DNA,以期实现同时对 Ag⁺, Hg²⁺, Cu²⁺ 3 种离子的检测.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

主要试剂:石墨(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司产;十八烷基胺(OTA)、十八烷基三甲氧基硅烷(OTMS)、1-十八硫醇(ODT),均为分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司产;水合肼, K₃[Fe(CN)₆], K₄[Fe(CN)₆]·H₂O,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司产;磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、氯化钾、高锰酸钾、氨水,均为分析纯,天津市化学试剂三厂产;DNA(生化试剂),北京赛百盛基因技术有限公司产,序列如下所示.

Ag⁺ DNA: AAAAAAAAAAACTCTCTTC-

TCTTCATTTTTCAACACAACACAC

Hg²⁺ DNA:CCCCCCCCCTTCTTTCTTC-
CCCTTGTTTGT

Cu²⁺ DNA: TTCTAATACGATTTAGAATA-
AA-TCTGGCCTCTTTTTAAGAAC

主要仪器:BCD-181F型低温冰箱,海信集团有限公司产;DZKW-4型电热恒温水浴锅,上海科析实验仪器厂产;DHG-9146A型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司产;BILON98-IIIID型超声波细胞粉碎机,上海比朗仪器有限公司产;FD-54-50型冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司产;CHI660D型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司产。

1.2 样品制备

1.2.1 三维石墨烯的制备 采用氧化还原法制备三维石墨烯.称取石墨 1 g,高锰酸钾 4 g,量取浓硫酸 30 mL 加入反应釜中,在 0 °C 下冷冻 1.5 h;然后将其置于 80 °C 烘箱反应 1.5 h,取出后自然冷却,加入 200 mL 水,搅拌,滴入少量 H₂O₂ 至溶液变为金黄色;先后用 5% 的 HCl 和去离子水洗涤至 pH ≈ 7,分散于去离子水中置于细胞粉碎机剥离 2 h,冷冻干燥 24 h,即得到三维氧化石墨烯.将 1 g 氧化石墨烯分散在 100 mL 水中,加入 5 mL 氨水搅拌 1 h;再加入 2 mL 水合肼搅拌 2 h;将混合液在 100 °C 下搅拌 24 h,过滤、水洗至 pH ≈ 7,冷冻干燥得到三维石墨烯.

1.2.2 氨基化三维石墨烯(G-NH₂)基底材料的制备 将金膜置于 0.01 mol/L 的 ODT 溶液中 2 h,使 ODT 在金膜上自组装成单层薄膜(用于 AFM 和 XPS 测试的样品是以硅片为基底,置于 0.1 mol/L 的 OTMS 溶液中 12 h);将组装有 ODT 分子的金膜(或组装有 OTMS 的硅片)置于三维石墨烯分散液中浸渍 3 h,通过烷基与石墨烯的分子间作用力,将石墨烯固定到金膜(或硅片)上^[8];最后将 OTA 小分子在三维

石墨烯表面进行自组装,得到 G-NH₂.

1.2.3 磷酸盐缓冲溶液(PBS)的配制 将 1.44 g Na₂HPO₄,0.24 g KH₂PO₄,8 g NaCl 和 0.2 g KCl 溶于 800 mL 去离子水中,用 HCl 调节溶液 pH = 7.4,最后加去离子水定容至 1 000 mL,得到 0.01 mol/L 的 PBS 缓冲溶液.

1.2.4 铁氰化钾电解质溶液的配制 分别称取 1.65 g K₃Fe(CN)₆ 和 2.11 g K₄Fe(CN)₆ · H₂O,然后溶解于 1 000 mL PBS 缓冲液中,配制成 5 mmol/L 铁氰化钾电解液.

1.2.5 DNA 溶液的配制 将 1 OD(=33 μg/mL)的 Ag⁺ DNA,Hg²⁺ DNA,Cu²⁺ DNA 分别加入 12.4 mL,16.4 mL,12.2 mL 的 PBS 缓冲溶液配成浓度为 200 nmol/L 的 DNA 溶液,然后再用 PBS 缓冲试剂稀释至所需浓度.

1.2.6 Ag⁺,Hg²⁺,Cu²⁺ 溶液的配制 用移液器移取 1000 nmol/L 的 AgNO₃,Hg(NO₃)₂,Cu(NO₃)₂ 溶液 1 mL,分别加入 9 mL 0.5% 的稀硝酸溶液配成浓度为 100 nmol/L 的 Ag⁺,Hg²⁺,Cu²⁺ 溶液.

1.3 DNA 在 G-NH₂ 上的固定

1.3.1 Ag⁺ DNA,Hg²⁺ DNA,Cu²⁺ DNA 依次在 G-NH₂ 上的固定及离子检测 将组装有 G-NH₂ 的金电极浸泡于 100 nmol/L 的 Ag⁺ DNA 溶液中 12 h,然后用去离子水冲洗、吹干,进行 Ag⁺ 检测;再依次将该金电极浸泡于 100 nmol/L 的 Hg²⁺ DNA 和 100 nmol/L 的 Cu²⁺ DNA 溶液中 12 h,先后进行 Hg²⁺ 和 Cu²⁺ 检测.

1.3.2 Ag⁺ DNA,Hg²⁺ DNA 和 Cu²⁺ DNA 混合 DNA 在 G-NH₂ 上的固定及离子检测 将组装有 G-NH₂ 的金电极浸泡于浓度为 100 nmol/L 的 Ag⁺ DNA,Hg²⁺ DNA 和 Cu²⁺ DNA 混合溶液中 12 h,去离子水冲洗、吹干后,分别进行 Ag⁺,Hg²⁺,Cu²⁺ 检测.

通过静电吸附作用,单链 DNA 可固定在 G-NH₂ 表面,通过与重金属离子配合形成双

链 DNA, 从而对多种重金属离子进行检测. DNA 在石墨烯膜上的固定及重金属离子检测流程如图 1 所示.

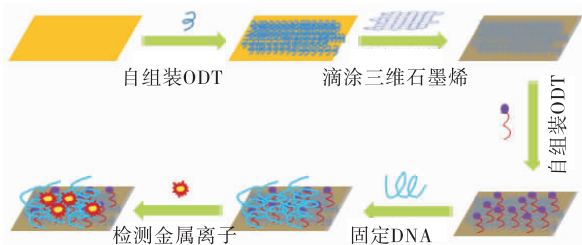


图 1 DNA 在三维石墨烯膜上的固定及重金属离子检测流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of DNA immobilization/hybridization onto the surface of 3D-graphene and metal ions detection

1.4 表征

通过 SEM 和 TEM 对制备的三维石墨烯进行形貌观察. 采用 AFM 对石墨烯固定 DNA 之后的形貌进行表征: 测试时用轻敲模式, 选用矩型悬臂梁和单晶 Si 探针. 采用 XPS 对 DNA 固定前后 G-NH₂ 的化学结构进行测试: Al 靶, 功率 150 W, 全扫描范围 0 ~ 1 100 eV, 步长 1 eV. 电化学交流阻抗谱测试采用三电极体系, Ag/AgCl(饱和 KCl) 电极为参比电极, Pt 片电极为辅助电极, 金电极为工作电极, 电解液为 5 mmol/L 的铁氰化钾溶液, 正弦波电位幅值为 ±10 mV, 测试频率 1 × 10⁶ ~ 0.01 Hz. 所测阻抗图谱采用 Zview2 软件拟合, 其所用模拟电路如图 2 所示.

2 结果与讨论

2.1 三维石墨烯及其自组装膜的形貌分析

图 3 为三维石墨烯的 SEM 和 TEM 图. 从



图 2 电化学拟合所用模拟电路图示

Fig. 2 Analog circuit used in electrochemical fitting

图 3 可见, 三维石墨烯为空间层状结构, 其片层边缘有大量的褶皱产生, 边缘层与层之间有一定的堆积, 而且层中包含大量的空洞结构, 增大了石墨烯的表面积, 更有利于复合或固定其他小分子物质.

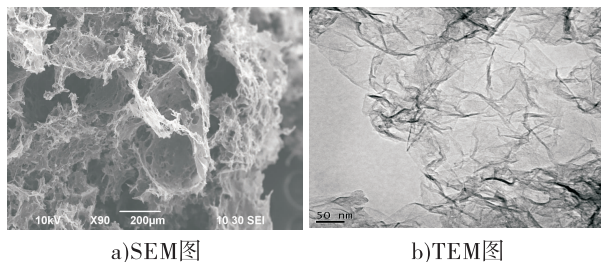


图 3 三维石墨烯的 SEM 和 TEM 图

Fig. 3 SEM and TEM images of 3D graphene

图 4 为硅片表面依次自组装 OTMS, 三维石墨烯和 OTA 的 AFM 图和三维石墨烯的高度图. 由图 4a) 可见, 硅片上自组装 OTMS 后表面形貌呈现较多的絮状物, 表面平均粗糙度为 0.29 nm; 将三维石墨烯组装在 OTMS 后, 可以清晰地观察到片状石墨烯(见图 4b)), 其表面粗糙度也增大至 0.33 nm, 三维石墨烯平均厚度约为 1.18 nm(见图 4d)); 进一步将 OTA 自组装在三维石墨烯薄膜后, 石墨烯片状结构消失, 表面平均粗糙度进一步增加至 0.36 nm(图 4c)), 说明短链有机小分子 OTA 的存在, 稍稍增大了自组装膜的表面粗糙度.

2.2 自组装膜的 XPS 图谱分析

G-NH₂ 自组装薄膜在 DNA 固定前后的化学结构变化见图 5. 对于 G-NH₂ 自组装薄膜, N 1s 信号仅在 399.8 eV 处出现 1 个峰(见图 5a)), 这来自于组装在三维石墨烯上的有机小分子 OTA 上的 C-N/N-H. 当 DNA 在 G-NH₂ 上固定后, N 1s 信号峰分别在 399.6 eV 和 401.1 eV 处出现两个峰(见图 5b)), 分别对应 DNA 中的 C-N/N-H 和 -N-C=O 化合键. 此外还出现了较明显的 P 2p 信号峰(见图 5c)). 这些变化证明通过自组装已将 DNA 固

定到 G - NH₂ 膜上.

2.3 Ag⁺, Hg²⁺, Cu²⁺ DNA 依次在 G - NH₂ 上的固定与离子检测

图 6 为金电极及其依次自组装 ODT, 三维石墨烯, OTA 的 EIS 对比图 (分别记为 Au, Au - ODT, Au - ODT - G, Au - ODT - G -

OTA) 和 Ag⁺ DNA, Hg²⁺ DNA, Cu²⁺ DNA 依次在 G - NH₂ 电极上的固定及其对应离子检测的 EIS 对比图 (图中 DNA₁ 指 100 nmol/L Ag⁺ DNA, DNA₂ 指 100 nmol/L Hg²⁺ DNA, DNA₃ 指 100 nmol/L Cu²⁺ DNA).

金电极作为优异的导电材料, 其界面电荷

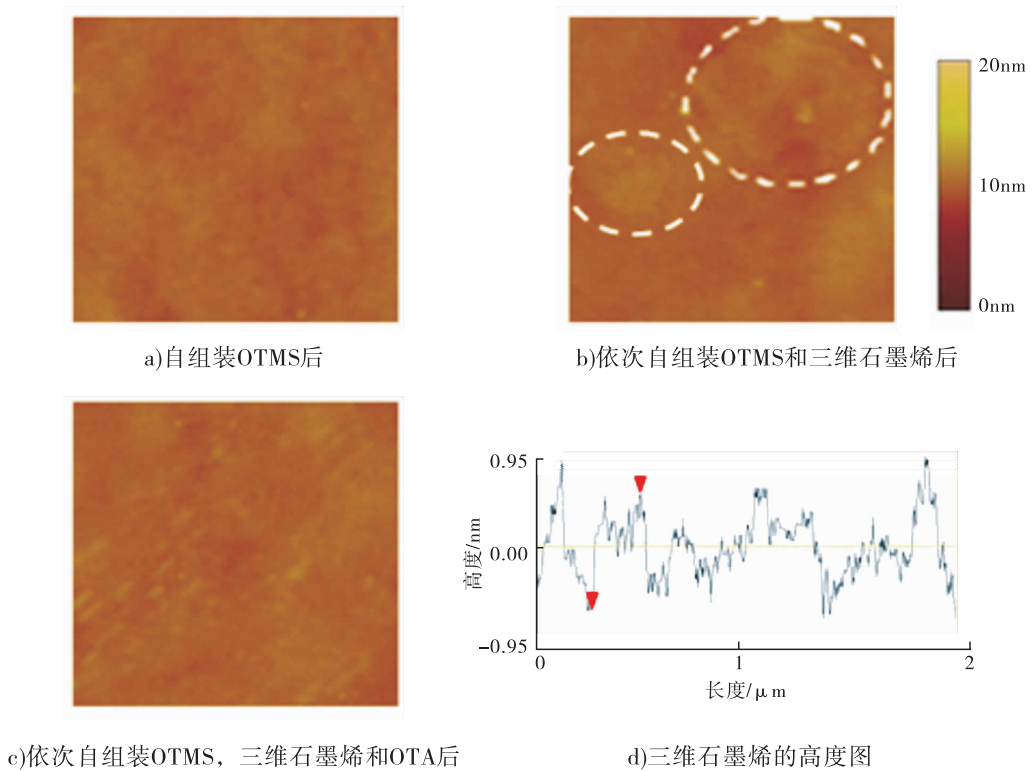


图 4 硅片上依次自组装 OTMS, 三维石墨烯和 OTA 的 AFM 形貌图和三维石墨烯的高度图

Fig. 4 AFM images of the silicon wafer being self-assembled with OTMS, 3D graphene, and OTA and 3D graphene successively

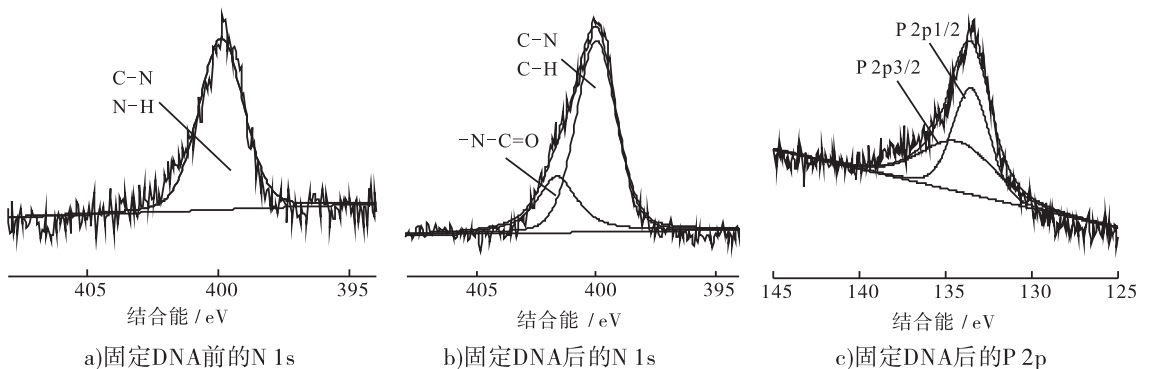


图 5 G - NH₂ 固定 DNA 前的 N 1s 和固定 DNA 后的 N 1s, P 2p XPS 峰谱图

Fig. 5 N 1s XPS spectra of 3D G-NH₂ before DNA immobilization and

N 1s and P 2p spectra of 3D G-NH₂ after DNA immobilization

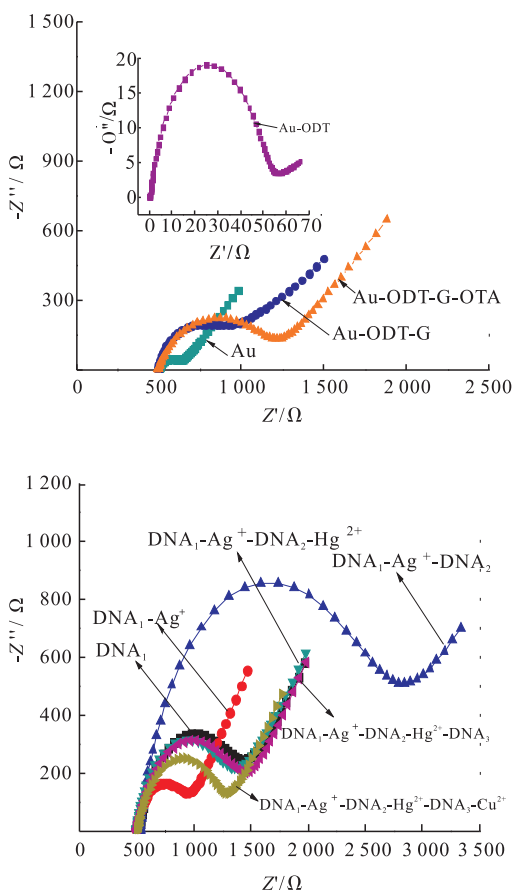


图6 Au, Au-ODT, Au-ODT-G, Au-ODT-G-OTA 电极的 EIS 对比图和 Ag⁺ DNA, Hg²⁺ DNA, Cu²⁺ DNA 依次在 G-NH₂ 电极上的固定及其对应离子检测的 EIS 对比图
Fig. 6 EIS comparison diagram of Au, Au-ODT, Au-ODT-G, Au-ODT-G-OTA and Ag⁺ DNA, Hg²⁺ DNA and Cu²⁺ DNA immobilization onto the surface of 3D G-NH₂, respectively. Inset: Nyquist diagrams of the Au film

转移电阻 (R_{ct}) 非常低, 仅为 129.6 Ω . 当金电极表面通过金硫键组装上有机小分子 ODT 后, 其 R_{ct} 明显增加, 达到 40 065 Ω , 表明 ODT 的组装显著降低了原金电极表面的电子迁移率. 三维石墨烯具有优异的电性能, 随着石墨烯的进一步组装, 电极 R_{ct} 降低至 318.6 Ω . OTA 有机小分子组装在三维石墨烯表面后, 降低了其电子迁移率, R_{ct} 增加至 712.5 Ω . 当 DNA₁ 固定在 G-NH₂ 电极上后, 其电荷转移电阻进一步增

大到 843 Ω , 这可能是因为 DNA 上带负电荷的基团与电解液中所带的负电荷产生静电排斥, DNA 作为绝缘层进一步阻碍了电荷转移的缘故. 检测 Ag⁺ 后 R_{ct} 值从 843 Ω 减小到 432.9 Ω , 这是由于 DNA 与 Ag⁺ 形成 C-Ag⁺-C 配合结构增强了电化学活性, 并加速了电荷的转移^[9]. 进一步将 DNA₂ 固定在电极上后, R_{ct} 值又明显增大至 2 006 Ω , 检测 Hg²⁺ 后, 由于 DNA 与 Hg²⁺ 形成 T-Hg²⁺-T 配合结构, R_{ct} 值减小到 786 Ω . 最后将 DNA₃ 固定在电极上, 再检测 Cu²⁺, 其电荷转移电阻 R_{ct} 值也是先增加再降低.

2.4 Ag⁺ DNA, Hg²⁺ DNA, Cu²⁺ DNA 混合 DNA 在 G-NH₂ 上的固定及离子检测

图 7 为金电极及其依次自组装 ODT, 三维石墨烯, OTA 的 EIS 对比图 (分别记为 Au, Au-ODT, Au-ODT-G, Au-ODT-G-OTA) 和混合 DNA 在 G-NH₂ 电极上的固定及其对应离子检测的 EIS 对比图 (图中 DNA₁ 指 100 nmol/L Ag⁺ DNA, DNA₂ 指 100 nmol/L Hg²⁺ DNA, DNA₃ 指 100 nmol/L Cu²⁺ DNA). 与图 6 结果类似, 金电极的 R_{ct} 值非常小, 为 103.7 Ω ; 组装上有机小分子 ODT 后, 其 R_{ct} 增加至 16 046 Ω ; 进一步组装上三维石墨烯后, 由于增加了电子迁移率, R_{ct} 降至 712.3 Ω ; OTA 组装在三维石墨烯表面后, R_{ct} 增加至 1 223 Ω . 当 100 nmol/L Ag⁺, Hg²⁺ 和 Cu²⁺ 的混合 DNA 固定在 G-NH₂ 电极上后, 其电荷转移电阻进一步增大到 6 497 Ω . 检测 Ag⁺ 后该值减小到 725 Ω , 检测 Hg²⁺ 后由 6 497 Ω 减小到 5 524 Ω , 这是由于 DNA 与 Hg²⁺ 形成的 T-Hg²⁺-T 配合结构增强了电化学活性, 并加速了电荷的转移. 最后检测 Cu²⁺ 后, R_{ct} 值降为 3 741 Ω , 这是由于 DNA 与 Cu²⁺ 形成配合结构所致.

3 结论

本文采用氧化还原法制备三维石墨烯, 并

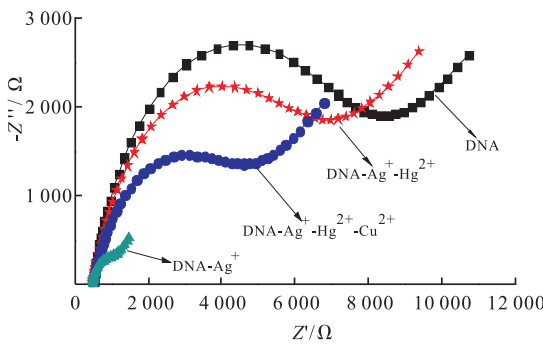
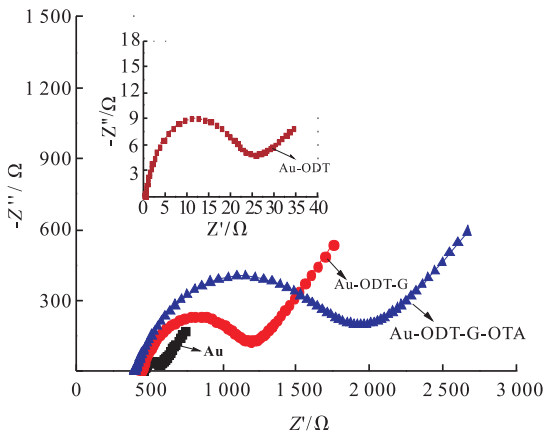


图7 Au, Au-ODT, Au-ODT-G, Au-ODT-G-OTA 电极的 EIS 对比图和混合 DNA 在 G-NH₂ 电极上

的固定及其对应离子检测的 EIS 对比图

Fig. 7 EIS comparison diagram of Au, Au-ODT, Au-ODT-G, Au-ODT-G-OTA and mixing DNA immobilization onto the surface of 3D G-NH₂ and corresponding ions detection

通过 SEM 和 TEM 对石墨烯的形貌进行表征。通过氨基有机小分子自组装技术实现对石墨烯的氨基功能化,并将 G-NH₂ 作为敏感膜材料用于单链 DNA 的固定。AFM 结果表明,氨基化后的三维石墨烯表面比较平整光滑,OTA 小分子的存在并没有明显改变其表面形貌。XPS 结果表明,随着自组装过程的进行,石墨烯表面的 N 1s 信号峰证明 OTA 有机小分子已在石墨烯上成功组装;当 DNA 固定在 G-NH₂ 上后,可以观察到明显的 P 2p 峰。EIS 测试表明,DNA 在

G-NH₂ 自组装膜上固定后及重金属离子 (Ag⁺, Hg²⁺, Cu²⁺) 检测前后, R_{ct} 均有较大变化,本文制备的三维石墨烯材料可用作电化学生物传感器敏感膜以吸附生物分子,并可同时进行多种重金属离子的检测。

参考文献:

[1] 吴春来,樊静. 石墨烯材料在重金属废水吸附净化中的应用[J]. 化工进展, 2013, 32(11): 2668.

[2] VUKOVIC J, AVIDAD M A, Capitán-Vallvey L F. Characterization of disposable optical sensors for heavy metal determination [J]. Talanta, 2012, 94: 123.

[3] 戈芳,曹瑞国,朱斌,等. 检测痕量 Hg²⁺ 的 DNA 电化学生物传感器[J]. 物理化学学报, 2010, 26(7): 1779.

[4] 朱果逸. 痕量重金属电化学检测综述[J]. 现代科学仪器, 2013(4): 21.

[5] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W Z, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902.

[6] CUI X, ZHANG C, HAO R, et al. Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene[J]. Nanoscale, 2011, 3(5): 2118.

[7] 石微微,晏菲,周国珺,等. 三维石墨烯材料制备方法的研究进展[J]. 化学通报, 2013, 76(11): 988.

[8] 王明花,杨光,张园厂,等. DNA 在石墨烯/金纳米/聚吡咯复合材料上的固定及杂交[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2014, 29(4): 6.

[9] LOU X H, ZHAO T, LIU R, et al. Self-assembled DNA monolayer buffered dynamic ranges of mercuric electrochemical sensor [J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(15): 7574.



引用格式:孙淑敏,王培远,吴琼. 共价有机骨架材料应用研究进展[J]. 轻工学报,2016,31(3):21-32.

中图分类号:O631.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.004

文章编号:2096-1553(2016)03-0021-12

共价有机骨架材料应用研究进展

Progress on the covalent organic frameworks and the application

孙淑敏,王培远,吴琼

SUN Shu-min, WANG Pei-yuan, WU Qiong

郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

共价有机骨架材料;
多孔材料;气体吸附;
催化;光电材料

Key words:

covalent organic frameworks; porous material;
gas storage; catalysis;
photoelectric material

摘要:共价有机骨架(COFs)材料是一种多孔晶态聚合物材料,大致可分为四类:含硼类COFs材料、亚胺类COFs材料、三嗪类COFs材料和其他类COFs材料.与传统无机多孔材料相比,COFs材料具有较高的热稳定性、极低的密度、较大的比表面积、良好的结构裁剪性等显著的优势.在气体吸附、光电、催化、传感等方面应用广泛.除要设计开发新的前体、新的合成方法以及新的连接方式来实现理论与实验的完美结合外,通过加入特定的砌块,赋予材料更广泛的应用性能,将是COFs复合材料未来的发展方向.

收稿日期:2016-01-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21104070,21301159);郑州轻工业学院研究生科技创新基金项目(2014011)

作者简介:孙淑敏(1980—),女,河南省封丘县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为功能材料.

Abstract: Covalent organic frameworks (COFs) is an emerging type of crystalline porous material, which includes four types—boron type, imine type, triazine type and other type. In comparison with traditional amorphous porous materials, COFs shows exceptional thermal stability, low density, high specific surface area and flexible structure modification, which made it have wide potential application in gas adsorption, photoelectricity, catalysis and biosensor. In addition to designing and developing new precursor, new synthetic methods and new ways of connection to achieve the perfect combination of theory and experiment, the addition of a specific block to give the material a wider range of application performance will be the development direction of the COFs composite materials in the future.

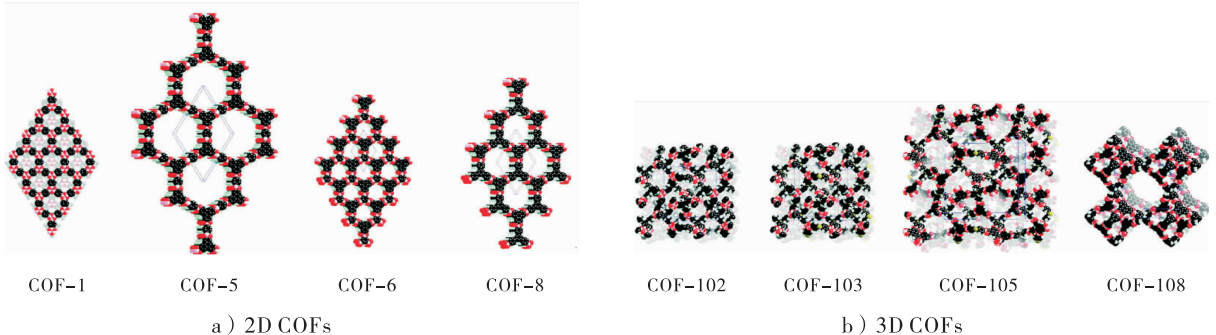
0 引言

多孔材料在气体吸附、传感、光电及催化等领域已得到较为广泛的应用^[1-2],然而此类材料多为无机材料,结构可控性差,难以修饰,从而在一定程度上限制了其广泛应用,这使得具有骨架可调变性和材料易加工等优点的有机多孔材料成为目前研究的热点.随着多孔材料的发展,2005年美国加利福尼亚大学的 A. P. Côté 等^[3]利用硼酸的可逆缩聚反应,首次合成了共价有机骨架 (Covalent Organic Frameworks, COFs) 材料. COFs 的出现为解决无机沸石耐水解性差、氢键缔合骨架材料反应时骨架易坍塌,以及大部分金属有机骨架材料 (Metal Organic Frameworks, MOFs) 耐酸、耐碱、热稳定性较差等问题提供了更好的选择. COFs 是一类沸石型的多孔晶态聚合物材料,与 MOFs 结构骨架由有机配体和金属离子形成配位键不同,COFs 由 C, H, O, N, B, Si 等第一、二周期的轻元素通过

可逆的强共价键 (C—C, C—O, C—Si, B—O) 连接而成二维及三维结构,是一种纯有机多孔材料 (见图 1), 所以有以下显著优点: 1) 极低的骨架密度, 质地更轻; 2) 大孔隙度带来的较高比表面积 (大多数 COFs 材料的比表面积都大于 $1\ 000\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); 3) 种类繁多的筑基单元选择带给其灵活可调的孔结构; 4) 优异的酸碱及热稳定性. 鉴于此, 本文拟对 COFs 材料的应用研究进展进行综述, 以期为提高 COFs 材料的应用性能、扩大其应用范围提供参考.

1 COFs 材料的分类

近年来, COFs 材料的发展突飞猛进, 其拓扑结构从零维到三维, 种类从无定形到晶形, 孔径从微孔到介孔, 越来越多的 COFs 材料被发现. 从 COFs 材料的合成反应类型大致可将其分为四类, 即含硼类 COFs 材料、亚胺类 COFs 材料、三嗪类 COFs 材料和其他类 COFs 材料.



黑色: C 红色: O 粉色: B 黄色: Si 绿色: H

图 1 部分 2D COFs 及 3D COFs 的拓扑结构示意图

Fig. 1 Topology structure of some 2D COFs and 3D COFs

1.1 含硼类 COFs 材料

目前报道的 COFs 材料大部分是含硼类材料,按其合成方式主要分为硼酸脱水自聚形成硼酸酐、硼酸与酚脱水缩合形成硼酸酯这两大类 COFs 材料. 首例 COFs 材料——COF-1 是 A. P. Côté 等^[3]利用 1,4-对苯二硼酸通过自脱水缩合方法合成的(见图 2a)),得到的 COF-1 具有由 B_3O_3 环相互连接形成的六方排列的类石墨烯的层状结构;H. M. El-Kaderi 等^[4]还利用此反应得到拥有三维空间结构、比表面积为 $3\,472\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 COF-102 和比表面积为 $4\,210\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 COF-103(见图 2b)). 此类材料还有 TP-COF, PPy-COF 等,其中 COF-

102 和 COF-103 分别是以 C—C 键和 Si—C 键为中心连接点的含硼类聚合物. 同时, A. P. Côté 等^[3]还首次采用脱水缩合形成硼酸酯的方法构筑了具有 BC_2O_2 环相互连接结构的 COF-5(见图 2c)),以及具有较低密度的晶体材料 COF-108. 利用这种反应得到的材料还有 HHTP-DPB COF, ZnPc-Py COF, ZnPc-DPB COF, ZnPc-NDI COF 和 ZnPc-PPE COF 等.

含硼类 COFs 材料还可通过其他的反应合成,例如通过硅醇与硼酸形成硅酸酯的方法合成以 B—O 和 Si—O 键连接的三维结构 COF-202^[5],以及利用胺硼烷热解形成含硼唑环的、由 B—N 键连接的二维 COFs BLP-2(H)^[6]等.

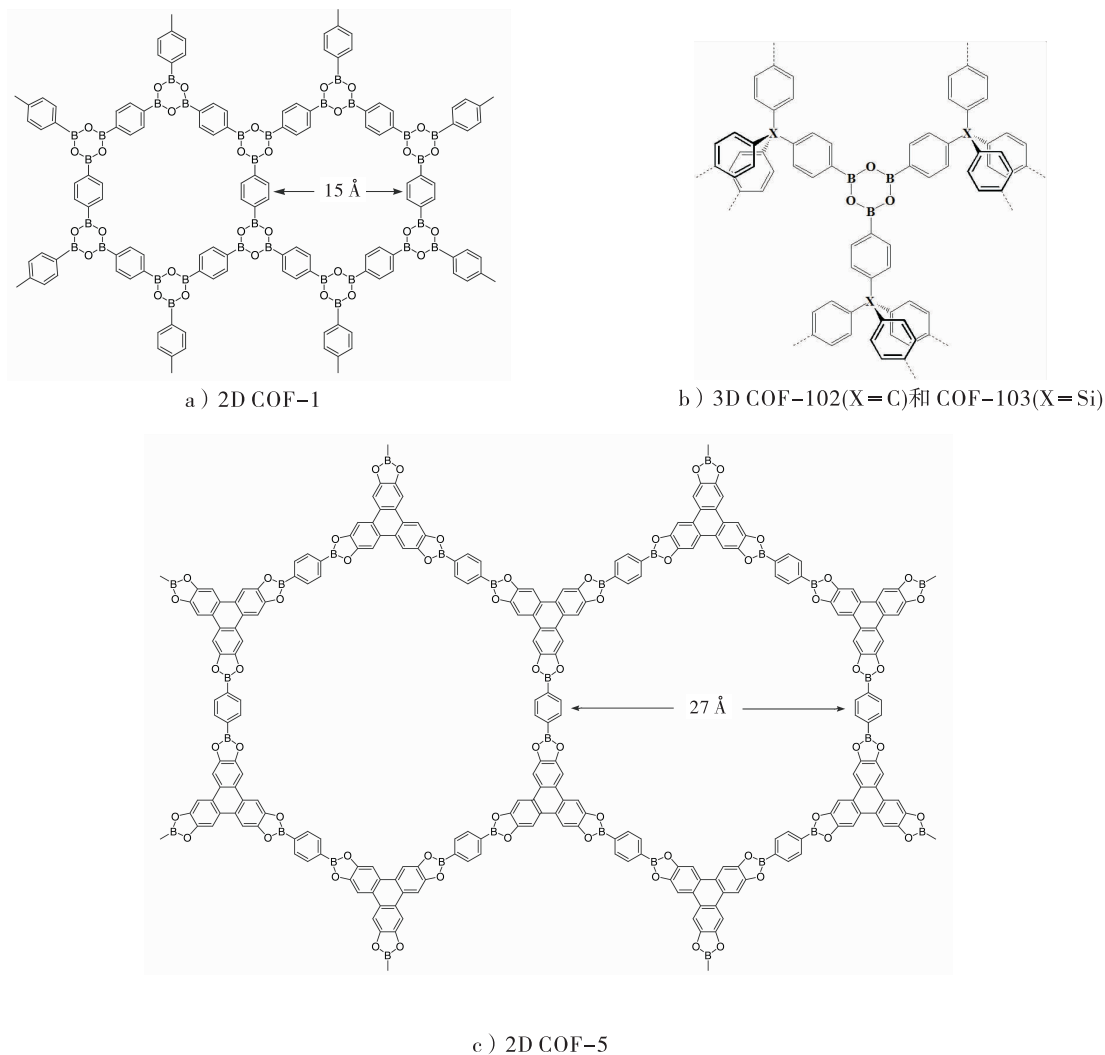


图 2 几种含硼类 COFs 材料的结构图

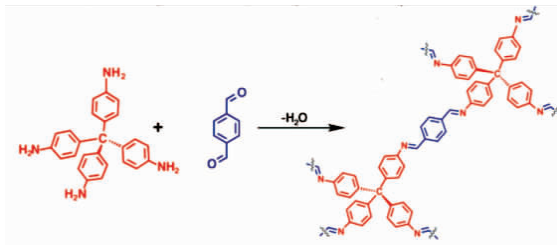
Fig. 2 Structure diagrams of 2D boron-contained COF-1, COF-5 and 3D boron-contained COF-102, COF-103

含硼类 COFs 材料一般热稳定性高, 结构骨架较规整, 合成方法简单, 但大多数这类材料由于硼元素的缺电子性质而有遇水易分解的缺陷, 可调控性差. L. M. Lanni 等^[7] 的改良研究是在 COFs 中引入烷基减慢了其水解, 提高其结构的可调控性, 在提高 COFs 材料稳定性的同时也将对该材料的研究提升到新的高度.

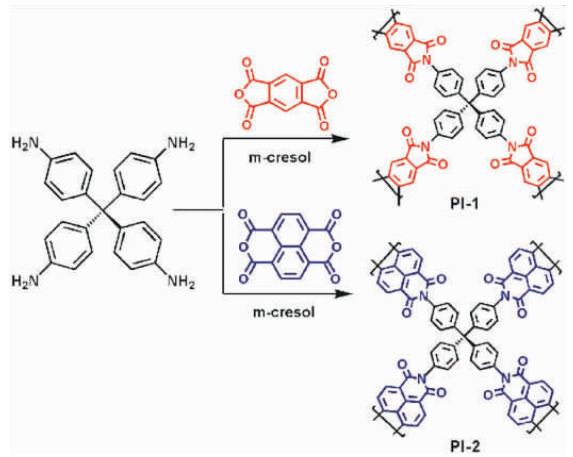
1.2 亚胺类 COFs 材料

鉴于前期未经修饰直接合成的含硼类 COFs 材料的化学稳定性、实用性较差, 一种具

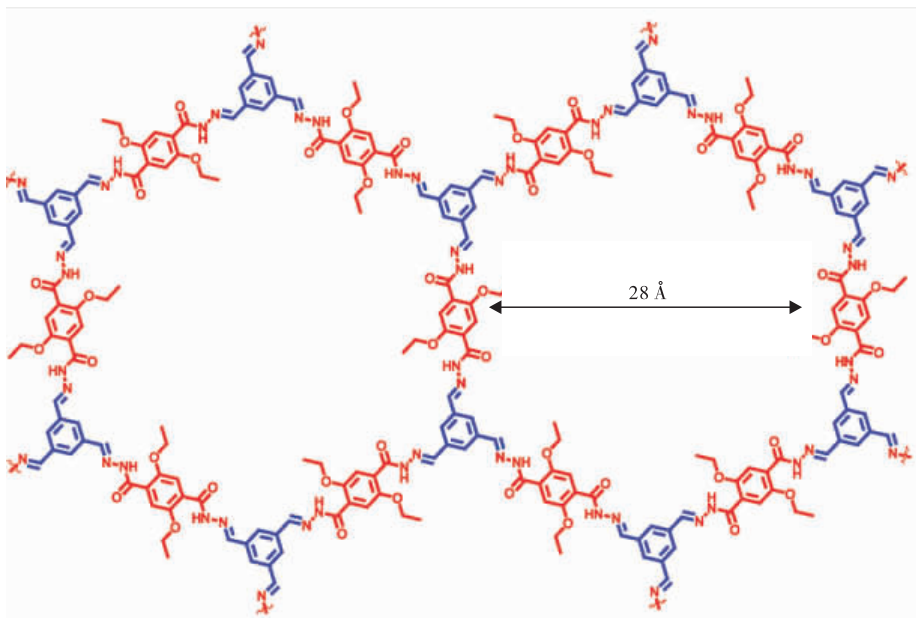
有着更稳定结构的, 由亚胺键连接而成的亚胺类 COFs 材料便诞生了. 目前已合成的亚胺类 COFs 材料主要有胺(一级胺)与醛缩合的 COFs 材料、酰肼与酸酐缩合的 COFs 材料, 以及酰肼与醛缩合的 COFs 材料这三类. F. J. Uribe-Romo 等^[8] 首次采用胺醛缩合法成功制得具有较好热稳定性与化学稳定性的、由亚胺键连接的三维 COF-300(见图 3a)); 随后, 2011 年该小组^[9] 又通过酰肼与醛缩聚合成类似亚胺键的腙键连接的 COF-42(见图 3b)), COF-43 两种材料.



a) COF-300



c) 聚酰亚胺类 COFs



b) COF-42

图 3 亚胺类 COF-300, COF-42 和聚酰亚胺类 COFs 材料的结构图

Fig. 3 Structure diagrams of imine-linked COF-300, COF-42 and polyimide-linked COFs materials

W. Jens 等^[10]首次尝试利用含 4 个氨基的单体 2,2',7,7'-四氨基螺二芴与均苯四甲酸酐反应得到聚酰亚胺连接的 COFs 材料,Z. Wang 等^[11],S. Chu 等^[12]也利用此方法分别合成出不同的聚酰亚胺类 COFs 材料(见图 3c)。聚酰亚胺类 COFs 材料相对于其他材料更为稳定且合成过程大多无需催化剂,这对材料的后期处理非常有利;但作为合成前体的酰肼溶解性较差,不利于反应的进行,现已有不少研究者在做掺杂改性实验,意在提高此类材料的实际应用价值^[13]。亚胺类 COFs 材料的出现提供了一条合成稳定 COFs 的途径,并为新型多孔材料的制备提供了新的路线及可能性,故将是今后合成功能化 COFs 材料的主要方式之一。

1.3 三嗪类 COFs 材料

2008 年 P. Kuhn 等^[14]采用氰基自聚形成三嗪环结构的方法合成了第一例共价三嗪骨架(Crystalline Triazine-based Organic Framework, CTFs)材料——CTF-1(见图 4a)。随后,M. T. Bojdys 等^[15]利用同样的方法通过改变合成单体得到了第二例 CTFs 材料——CTF-2(见图 4b)),结构表征表明 CTF-1 和 CTF-2 分别是层与层平行堆积和错层堆积的两种类石墨的层状结构晶形材料。目前通过离子热的方法只成功地合成了少数三嗪类 COFs 材料,这是因为反应条件苛刻,合成过程难以控制,对前体的热稳定性要求较高,因此不利于大批量生产,合成条件还需要进一步优化。

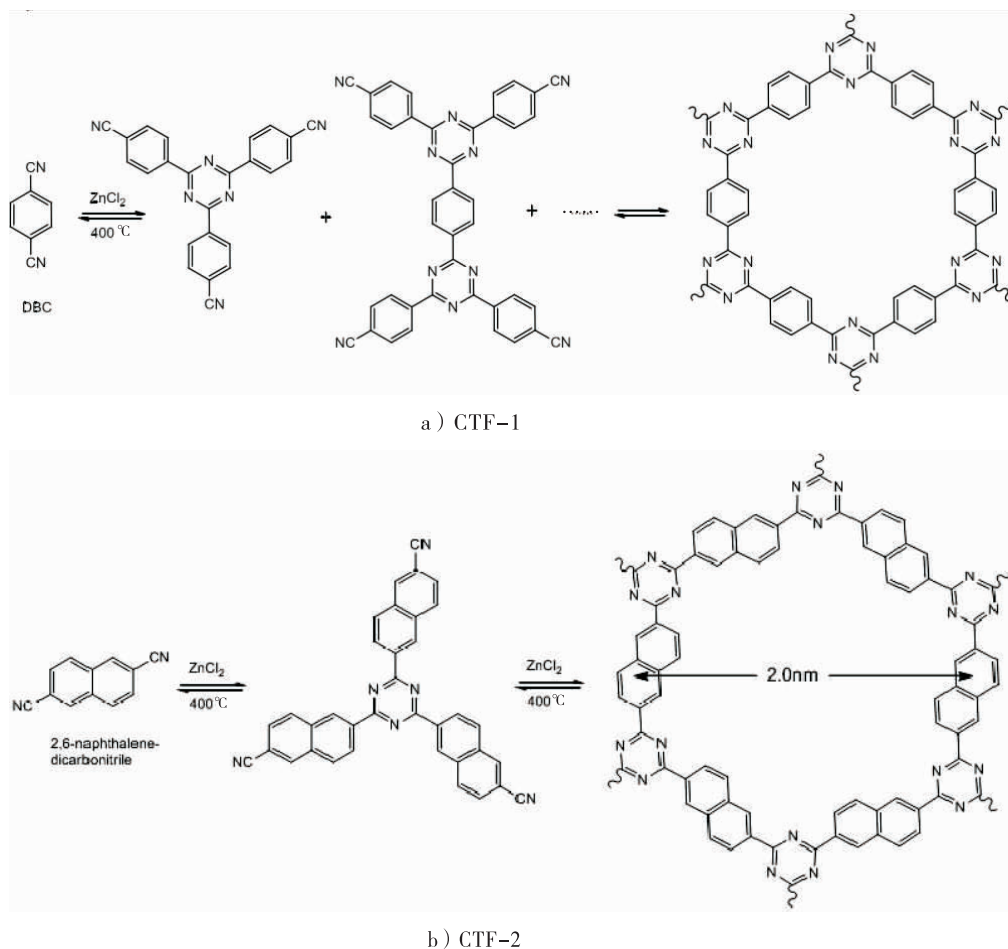


图 4 三嗪类材料 CTF-1 及 CTF-2 的结构及合成示意图

Fig. 4 Synthetic scheme of the triazine-linked CTF-1 and CTF-2

综上所述,含硼类 COFs 材料稳定性较差,三嗪类 COFs 材料反应条件苛刻、产物规整性较差,都不利于 COFs 材料的广泛应用,而亚胺类 COFs 材料具有较好稳定性且合成方法较简单,是未来 COFs 材料的发展趋势.除上述三类主要 COFs 材料外,还有通过其他可逆反应合成的材料,例如间苯三酚甲醛和水合肼聚合形成 N—N 键连接的氮(杂)苯类 COFs—JLU2^[16]材料(见图 5a),方酸与掺杂金属离子的 5,10,15,20-四(4-氨基苯基)卟啉反应得到 C—N 键连接的 CuP—SQ COFs^[17]材料(见图 5b)等.此外,酯的醇解等反应同样被用于 COFs 材料的合成,还需要进一步探索.

2 COFs 材料的应用

COFs 材料大多是由典型热力学控制的可逆反应合成的有机晶形多孔材料,因而其结构规整、孔道均一,具有较高的热稳定性和化学稳定性. COFs 材料的单体种类多样,合成方法灵活^[18],但受限於本身结构特性,故现在更多的学者以扩展 COFs 材料的应用为目的,进行合成多功能化 COFs 复合材料的相关研究,大量关于该材料在气体储存和分离、光电、催化、传感等方面应用的研究报道,已展现了 COFs 材料广阔的发展前景.

2.1 在气体吸附中的应用

COFs 材料较轻的质地、较大的比表面积、可控的孔径分布、稳定的刚性拓扑结构和较好的可修饰性,使其在气体存储方面有着较大的优势.目前,COFs 材料在气体吸附中的应用研究主要集中于对 H₂, CH₄, CO₂, NH₃ 储存及有机分子污染物吸附等方面.

COFs 材料可以很快地实现 H₂ 的可逆吸附和分离,在气体吸附应用中,COFs 材料对高效清洁能源之一的 H₂ 的吸附性能一直是研究热点.研究表明,在所有 COFs 材料中,三维 COF-105 和 COF-108 的 H₂ 吸附能力最强,超过了同样条件下二维 COFs 材料和无定形孔材料中的多孔芳香框架材料,这说明三维 COFs 是目前最有希望的储氢材料之一.对于 COFs 材料储氢功能的改进,金属掺杂方法目前研究成果较多. D. Cao 等^[19-20]把 Li 原子掺入 COF-102, COF-103 等,得到的复合物的体积储氢密度比不掺杂时提高将近 1 倍(298 K, 35 bar). Y. Li 等^[21]在 COF-1 中掺杂 10 wt% 的 Pt-PCA 催化剂(活性炭表面负载 5.0 wt% 的 Pt)得到的复合 COFs 材料对 H₂ 的吸附量提高了 2.6~3.2 倍,同时也有研究者着手研究 Ca, Mg, Ti 等几种元素掺杂的 COFs 材料,其储氢性能都得到了一定的提高^[22].此外,COFs 材料对 CH₄ 吸

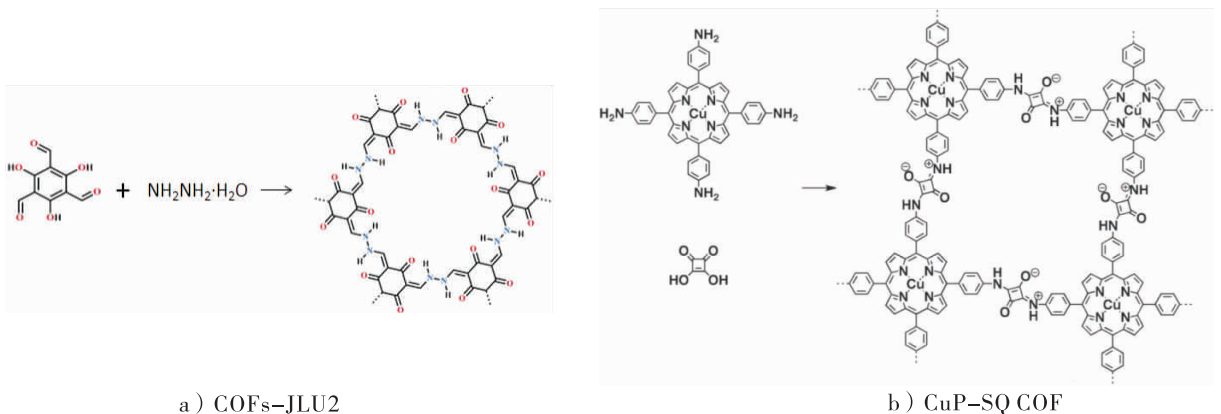


图 5 其他类 COFs 材料的结构及合成示意图

Fig. 5 Synthetic scheme of other COFs materials

附性能的研究结果显示,三维 COFs 材料 COF - 102 和 COF - 103 的储存量分别为 $187 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (298 K, 35 bar) 和 $175 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (298 K, 35 bar), 而二维 COF - 5 的储存量仅为 $127 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (298 K, 35 bar). 随后相继发现 COF - 102 和 COF - 103 在 298 K, 55 bar 下对 CO_2 的储存量分别达到 $1\ 200 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1\ 190 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; COF - 10 在 298 K, 1 bar 下对 NH_3 吸附量达到 $15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与其他多孔材料相比,其循环性能及储存效果更好.

COFs 材料是目前公开报道中最好的气体吸附材料之一,不但可以改善 MOFs 在室温和中等压力条件下吸附能力减弱的窘况,而且在储氢性能的研究上也取得了一些重要成果. 但是到目前为止,金属掺杂等复合改性研究还不具有普遍性,随着越来越多的国内外学者的关注,COFs 作为一种很有研究价值和发展前途的储氢材料仍需要进一步深入研究.

2.2 在催化中的应用

用作催化剂载体时,COFs 材料的高比表面积、均一纳米孔径、高稳定性等性能使其比其他多孔材料具有更明显的优势,但其在催化方面的应用研究还较少. 目前利用 COFs 材料作为催化剂载体研究的反应主要有氧化反应、Suzuki 碳碳偶联反应、酰化反应、光催化反应、非对称加成反应等. 2011 年 S. Y. Ding 等^[23]首次利用前体 1,4 - 对苯二胺与 1,3,5 - 三苯甲醛缩聚合成比表面积 $410 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径 1.8 nm 的二维 COF - LZU1 材料,然后在常温条件下合成出产率 > 95% 的 Pd/COF - LZU1 (见图 6); 该材料能够高效地催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应^[24]. H. Xu 等^[25-26]在催化应用方面研究工作做得较多:不仅通过 Click 反应实现了 COFs 材料在不对称催化上的应用;而且通过改变 COFs 的 π 电子排列得到高效催化 Diels-Alder 反应的复合材料 Py - An - COF (见图 6) 等. Q. Fang

等^[27]合成的三维 BF - COF - 1 和 BF - COF - 2 这两种功能化 COFs 材料在 Knoevenagel 缩合反应上实现了择型催化. 众多研究都展示了 COFs 多样的催化应用前景,尤其是将其功能化复合后,性能更加优异,这极大鼓舞了研究者们投身于 COFs 的催化应用研究.

2.3 在光电与传感方面的应用

COFs 将 π 共轭体系延展到整个三维结构,既扩大了 π 电子的离域区间,又抑制了共轭单元间的 $\pi - \pi$ 相互作用,因此 COFs 拥有较高的电子迁移率和卓越的光电导性. 自 2007 年首次发现 COFs 的激光荧光光谱之后, S. Wan 等^[28]首次报道了具有光传导性质的 TP - COF, PPy - COF. X. Ding 等^[29]实现了具有酞青结构的 NiPc - COF 和卟琳结构的 H2P - COF, CuP - COF, ZnP - COF 等材料在光电方面的成功应用,随后发现的具有光催化活性的 CuP - SQ COF, TFPT - COF^[30]等都扩展了 COFs 光电应用的范围. N. Huang 等^[31]通过改变光照和热处理条件,首次得到可由外界刺激控制其气体吸附、分子储存、传感、半导体等性能的光敏智能复合型材料 photo-responsive 2D COF (Ph - An - COF), 为未来将 COFs 设计应用于智能材料领域提供了参考. 这些成果对今后 COFs 在光电应用领域的研究有很好的推动作用.

在电化学应用方面, Z. Xiang 等^[32]利用改性的 COFs 材料对爆炸性气体三硝基酚和三硝基苯实现了检测限 $< 1 \times 10^{-6}$ 的传感检测. 冯小林^[33]首次合成出对铁离子 (Fe^{2+} 和 Fe^{3+}) 选择性识别的材料 Salen - I2, 在此基础上丁三元^[34]设计合成出回收利用循环性好,且可在水溶液中有效移除有毒金属 Hg 离子的硫醚功能化 COFs 复合材料 (COF - LZU8), 这项工作实现了 COFs 材料在重金属离子检测中的首次应用,扩展了材料在传感器领域的应用范围. J. Li 等^[35]采用苯并咪唑修饰的新型功能化 COF -

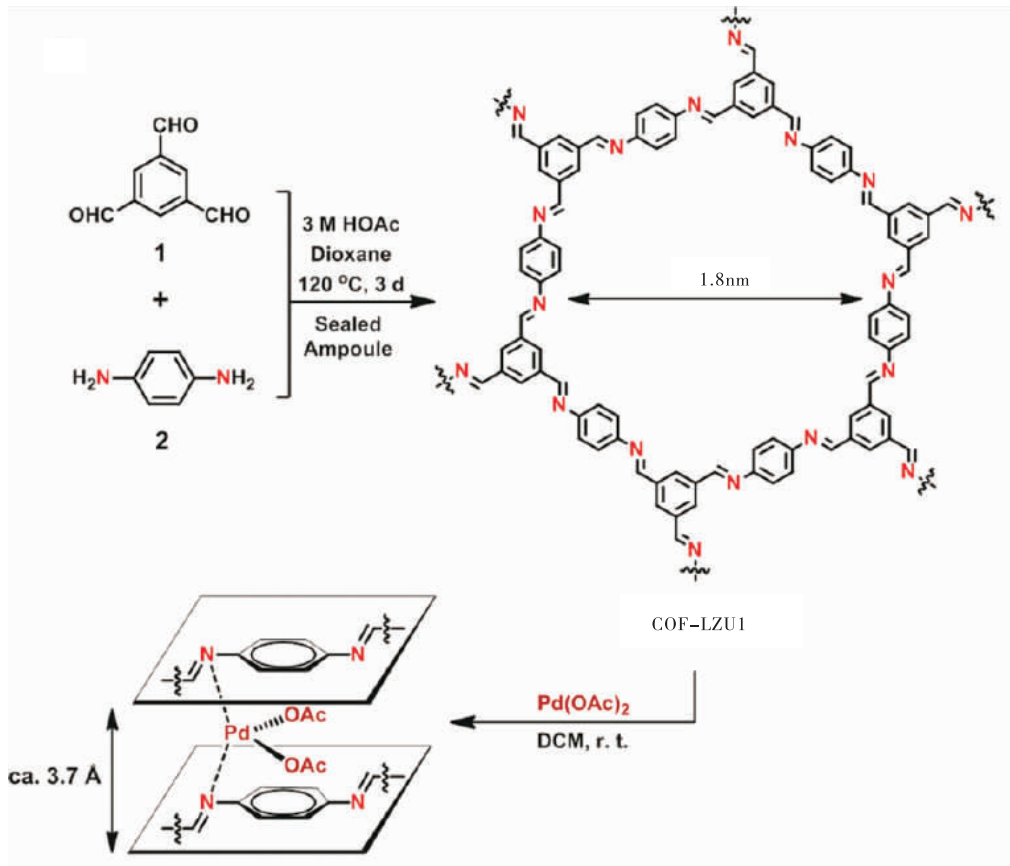


图6 Pd/COF-LZU1 和 Py-An-COF 的结构及合成

Fig. 6 Synthetic scheme of Pd/COF-LZU1 and Py-An-COF

COOH 和 C. Yang 等^[36]合成的球状 COF TpBD, 作为固相萃取剂时表现出很好的柱效率和较高的精度, 这些研究打开了 COFs 材料在色谱分离技术领域应用的大门. P. Pradip 等^[37]以 ZnO 纳米棒为模板制得周期性高、孔隙度均匀、化学稳定性优异的空心管状 TpPa-COF 材料, Q. Fang 等^[38]合成出新型钻石网络状三维 PI-COF-4 和 PI-COF-5 材料, 这些材料在药物传递的测试过程中展现出高载荷以及优异的释放控制性能, 这对其在药物、蛋白质和酶等传递技术上的应用推广是非常有益的.

P. Wang 等^[39-40]利用均苯三甲醛和对苯二胺, 通过步进式法得到在氨基化的硅基底上生长的亚胺类 COFs, 该功能化 COFs 用作生物传感器可很好地吸附蛋白质和 DNA 等生物大分子(见图7); 此外, 采用一步法在氨基化石墨烯

(NH₂-rGO)上生长亚胺类 COFs, 从而合成出在 0.2 A/g 电流密度下比电容高达 533 F/g 的 COFs/NH₂-rGO 复合材料(见图8). 这些研究成果不仅拓宽了 COFs 材料的应用范围, 而且有力地证明了合成功能化 COFs 材料是将来 COFs 材料应用的光明之路.

COFs 材料凭借自身共价晶体结构而具有优异的特性, 如果在其骨架中引入不同的官能团进行修饰还可以赋予材料新的性能. 目前, 人们已利用不同的方法实现了 COFs 材料的多功能化, 合成了众多新型 COFs 复合材料. COFs 材料的应用多是对其改性后的拓展与改善. 当前对 COFs 复合材料的应用研究大多聚焦在气体储存和分离上, 所以探索新的 COFs 复合材料并赋予其新的性能是未来重要的研究方向. 据已有 COFs 相关研究发现, 该材料本身的电

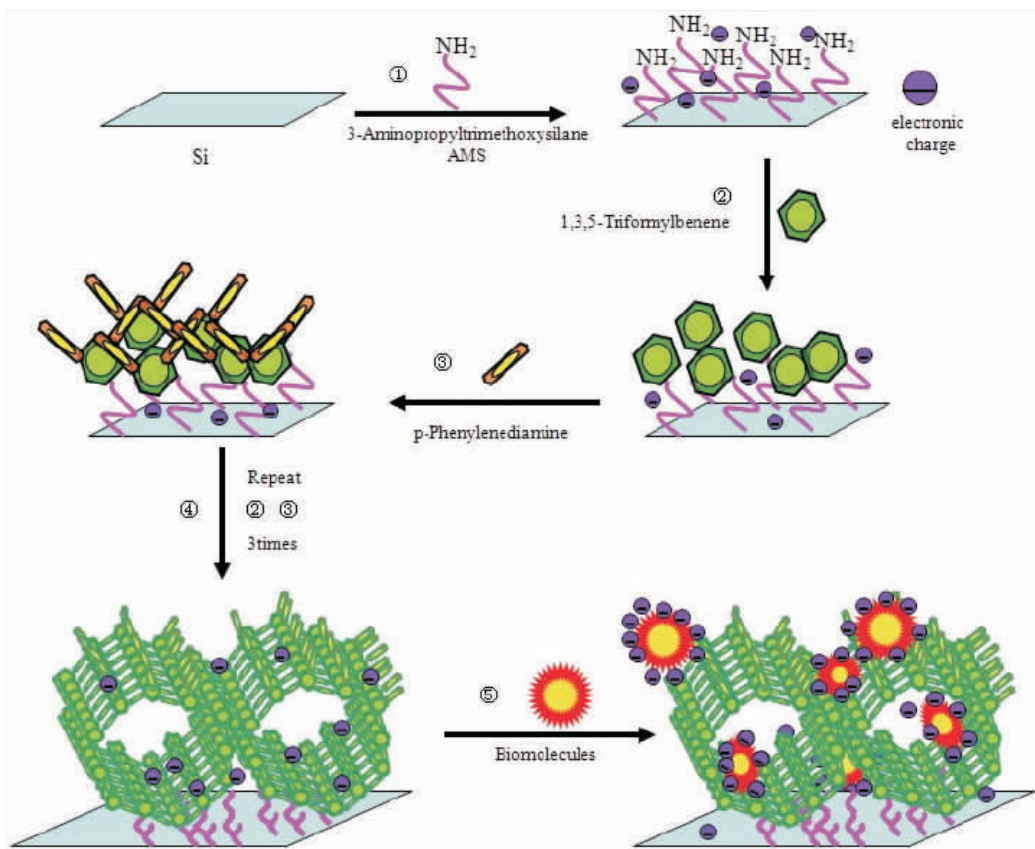


图7 在硅表面合成亚胺类 COFs 材料及其吸附生物分子的机理过程

Fig. 7 Construction of imine-linked covalent organic framework on surface for bio-molecular adsorption

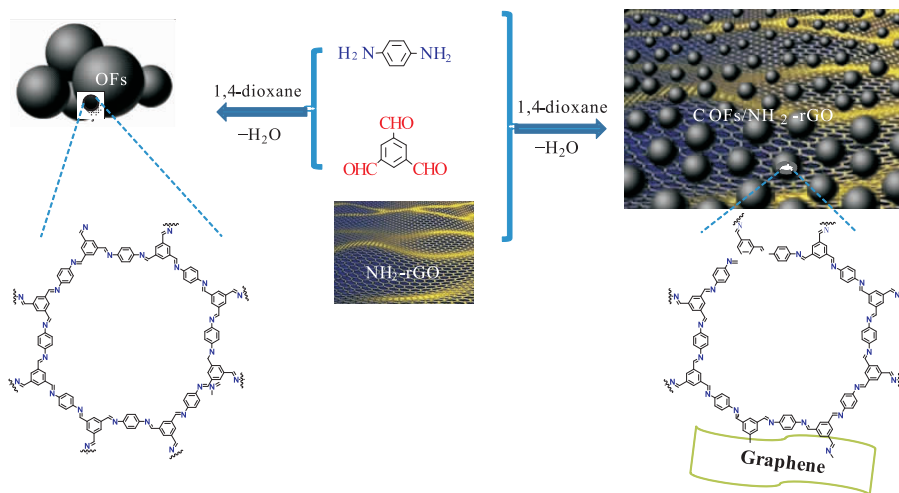


图8 COFs 与 COFs/NH₂-rGO 的合成过程

Fig. 8 Synthetic scheme of COFs and COFs/NH₂-rGO

性能较差,其在电化学性能领域的研究还不成熟,这提供了一个新的方向,等待着研究者们去开拓.

3 结论与展望

目前对 COFs 材料的研究主要是通过不同

构筑基元及连接方式制备材料,其中除要设计开发新的前体、新的合成方法、新的连接方式来实现理论与实验的完美结合外,另一个重要的研究方向与挑战是对 COFs 材料进行功能化复合,即通过加入特定的功能化砌块赋予材料更广泛的应用性能.随着人们对能源需求和环境安全的要求日益提高,COFs 材料以其独特的优势在气体存储分离、催化和光电等多方面展现出很高的利用价值,但也伴随着 COFs 合成单体及反应环境需适当控制、难以大量生产等局限.相信随着人们对 COFs 不断的探索和认识,越来越多的 COFs 及其复合材料会被挖掘出来,应用范围也将不断扩大以满足当前人们对生产和生活的需求.

参考文献:

- [1] 王培远,康华魁,孙淑敏,等.氨基功能化有机-无机杂化介孔材料合成及药物释放性能研究[J].郑州轻工业学院学报(自然科学版),2013,28(4):1.
- [2] 刘密,韩莉锋,肖元化,等.多孔 Co_3O_4 纳米片的制备及其电化学性能研究[J].郑州大学学报(工学版),2013(3):46.
- [3] Côté A P, BENIN A I, OCKWIG N W, et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2005, 310(5751): 1166.
- [4] EL-KADERI H M, HUNT J R, MENDOZA-CORT S J L, et al. Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks [J]. *Science*, 2007, 316(5822): 268.
- [5] HUNT J R, DOONAN C J, LEVANGIE J D, et al. Reticular synthesis of covalent organic borosilicate frameworks [J]. *Journal of the American chemical society*, 2008, 130(36): 11872.
- [6] JACKSON K T, REICH T E, EL-KADERI H M. Targeted synthesis of a porous borazine-linked covalent organic framework [J]. *Chemical communications*, 2012, 48(70): 8823.
- [7] LANNI L M, TILFORD R W, BHARATHY M, et al. Enhanced hydrolytic stability of self-assembling alkylated two-dimensional covalent organic frameworks [J]. *Journal of the American chemical society*, 2011, 133(35): 13975.
- [8] URIBE-ROMO F J, HUNT J R, FURUKAWA H, et al. A crystalline imine-linked 3D porous covalent organic framework [J]. *Journal of the American chemical society*, 2009, 131(13): 4570.
- [9] URIBE-ROMO F J, DOONAN C J, FURUKAWA H, et al. Crystalline covalent organic frameworks with hydrazone linkages [J]. *Journal of the American chemical society*, 2011, 133(30): 11478.
- [10] JENS W, MARKUS A, ARNE T. Microporous networks of high-performance polymers: elastic deformations and gas sorption properties [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(8): 2880.
- [11] WANG Z, ZHANG B, YU H, et al. Microporous polyimide networks with large surface areas and their hydrogen storage properties Electronic supplementary information (ESI) available; synthesis and characterization of monomers and polymers [J]. *Chemical communications*, 2010, 46(41): 7730.
- [12] CHU S, WANG Y, GUO Y, et al. Facile green synthesis of crystalline polyimide photocatalyst for hydrogen generation from water [J]. *Journal of materials chemistry*, 2012, 22(31): 15519.
- [13] 张杰, 侯书恩, 靳洪允. 聚酰亚胺类共价有机骨架多孔材料的研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2013(3): 17.
- [14] KUHN P, ANTONIETTI M, THOMAS A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2008, 47(18):

- 3450.
- [15] BOJDYS M J, JEROMENOK J, THOMAS A, et al. Rational extension of the family of layered, covalent, triazine-based frameworks with regular porosity[J]. *Advanced materials*, 2010, 22(19):2202.
- [16] LI Z, ZHI Y, FENG X, et al. An azine-linked covalent organic framework: synthesis, characterization and efficient gas storage[J]. *Chemistry-A European journal*, 2015, 21(34):12079.
- [17] NAGAI A, CHEN X, FENG X, et al. A squaraine-linked mesoporous covalent organic framework[J]. *Angewandte chemie*, 2013, 125(13):3858.
- [18] 张春燕, 罗建新, 张德春, 等. 共价有机骨架聚合物(COFs)的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2014(12):19.
- [19] CAO D, LAN J, WANG W, et al. Lithium-doped 3D covalent organic frameworks: high-capacity hydrogen storage materials[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2009, 48(26):4730.
- [20] LAN J, CAO D, WANG W. Li-doped and non-doped covalent organic borosilicate framework for hydrogen storage[J]. *The Journal of physical chemistry C*, 2010, 114(7):3108.
- [21] LI Y, YANG R T. Hydrogen storage in metal-organic and covalent-organic frameworks by spillover[J]. *AIChE journal*, 2008, 54(1):269.
- [22] SONG Y, DAI J H. Mechanisms of dopants influence on hydrogen uptake in COF-108: a first principles study[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2013, 38(34):14668.
- [23] DING S Y, GAO J, WANG Q, et al. Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction[J]. *Journal of the American chemical society*, 2011, 133(49):19816.
- [24] ZHANG P, WENG Z, GUO J, et al. Solution-dispersible, colloidal, conjugated porous polymer networks with entrapped palladium nanocrystals for heterogeneous catalysis of the suzuki-miyaura coupling reaction[J]. *Chemistry of materials*, 2011, 23(23):5243.
- [25] XU H, CHEN X, GAO J, et al. Catalytic covalent organic frameworks via pore surface engineering[J]. *Chemical communications*, 2014, 50(11):1292.
- [26] WU Y, XU H, CHEN X, et al. A π -electronic covalent organic framework catalyst: π -walls as catalytic beds for Diels-Alder reactions under ambient conditions [J]. *Chemical communications*, 2015, 51(50):10096.
- [27] FANG Q, GU S, ZHENG J, et al. 3D microporous base-functionalized covalent organic frameworks for size-selective catalysis [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2014, 53(11):2878.
- [28] WAN S, GUO J, KIM J, et al. A photoconductive covalent organic framework: self-condensed arene cubes composed of eclipsed 2D polypyrene sheets for photocurrent generation [J]. *Angewandte chemie international edition*, 2009, 48(30):5439.
- [29] DING X, CHEN L, HONSHO Y, et al. An n -channel two-dimensional covalent organic framework [J]. *Journal of the American chemical society*, 2011, 133(37):14510.
- [30] FENG X, CHEN L, HONSHO Y, et al. An ambipolar conducting covalent organic framework with self-sorted and periodic electron donor-acceptor ordering [J]. *Advanced materials*, 2012, 24(22):3026.
- [31] HUANG N, DING X, KIM J, et al. A Photoreponsive smart covalent organic framework [J].

- Angewandte chemie,2015,127(30):8828.
- [32] XIANG Z, CAO D. Synthesis of luminescent covalent-organic polymers for detecting nitroaromatic explosives and small organic molecules [J]. Macromolecular rapid communications, 2012,33(14):1184.
- [33] 冯小林. 功能化共价有机框架材料的设计、合成和应用及天然产物 Orisuveolines A 和 B 的合成研究 [D]. 兰州:兰州大学,2013.
- [34] 丁三元. 功能化共价有机框架材料:设计合成、表征及应用 [D]. 兰州:兰州大学,2014.
- [35] LI J, YANG X, BAI C, et al. A novel benzimidazole-functionalized 2D COF material: synthesis and application as a selective solid-phase extractant for separation of uranium[J]. Journal of colloid and interface science, 2015, 437:211.
- [36] YANG C, LIU C, CAO Y, et al. Facile room-temperature solution-phase synthesis of a spherical covalent organic framework for high-resolution chromatographic separation [J]. Chemical communications, 2015, 51:12254.
- [37] PACHFULE P, KANDMABETH S, MALLICK A, et al. Hollow tubular porous covalent organic framework (COF) nanostructures [J]. Chemical communications, 2015, 51(58):11717.
- [38] FANG Q, WANG J, GU S, et al. 3D porous crystalline polyimide covalent organic frameworks for drug delivery [J]. Journal of the American chemical society, 2015, 137(26):8352.
- [39] WANG P, KANG M, SUN S, et al. Imine-linked covalent organic framework on surface for biosensor [J]. Chinese journal of chemistry, 2014, 32(9):838.
- [40] WANG P, WU Q, HAN L, et al. Synthesis of conjugated covalent organic frameworks/graphene composite for supercapacitor electrodes [J]. Rsc advances, 2015, 5(35):27290.

本刊数字网络传播声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品、万方数据资源系统、维普网等中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。其相关著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我刊上述声明。



引用格式:李迎秋,郝曼,崔凯宇,等.大豆球蛋白碱性肽对黑曲霉和青霉的抑制效果研究[J].轻工学报,2016,31(3):33-38.

中图分类号:TS202.3 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.005

文章编号:2096-1553(2016)03-0033-06

大豆球蛋白碱性肽对黑曲霉和青霉的抑制效果研究

Research of the inhibitory effect of GBP against *Penicillium sp.* and *Aspergillus*

李迎秋,郝曼,崔凯宇,孙秀秀

LI Ying-qiu,HAO Man,CUI Kai-yu,SUN Xiu-xiu

齐鲁工业大学 食品科学与工程学院,山东 济南 250353

College of Food Science and Engineering, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China

关键词:

大豆球蛋白碱性肽;青霉;黑曲霉;抑菌效果

Key words:

GBP; *Aspergillus*; *Penicillium sp.*; bacteriostasis effect

摘要:以大豆球蛋白碱性肽(GBP)为研究对象,考察了GBP对黑曲霉和青霉的抑制效果.实验结果表明,GBP对两种霉菌均具有显著的抑菌作用,且随着GBP质量浓度的增大,抑菌效果愈加明显;GBP能够抑制孢子的萌发和菌丝的生长,且随着其质量浓度增大,抑制作用增强;电导率测定结果表明GBP能够增大霉菌细胞膜的通透性.因此,GBP可以作为一种天然防腐剂应用于食品保解.

收稿日期:2015-11-02

基金项目:国家自然科学基金项目(31371839);山东省高等学校科技计划项目(J13LE02);山东省重点研发计划项目(2015GSF120006)

作者简介:李迎秋(1972—),女,山东省菏泽市人,齐鲁工业大学教授,博士,主要研究方向为食品生物技术、粮油加工及食品安全评价.

Abstract: The antifungal activity of GBP against *Penicillium sp.* and *Aspergillus* was evaluated. The results showed that GBP had strong antifungal activity against the two tested fungi. The antifungal activities increased with the increase of GBP concentration. Moreover, GBP could directly inhibit the mycelial growth and spore germination. The inhibitory effect of GBP against *Penicillium sp.* and *Aspergillus* increased with increasing concentration of GBP. The obvious increase in electric conductivity of hyphae suspension indicated that GBP could increase the membrane permeability of *Penicillium sp.* and *Aspergillus*. Therefore, GBP could serve as a natural preservative used in food preservation.

0 引言

大豆球蛋白碱性肽(GBP)是从大豆球蛋白中分离提取的一种碱性多肽,属于阳离子肽,其分子量将近 20 KDa,通过 1 个二硫键与大豆球蛋白酸性肽链接^[1-3]. GBP 具有很好的热稳定性、安全性和抗菌性. 已有研究表明,质量浓度为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 GBP 对李斯特菌、肠炎沙门氏菌、芽孢杆菌等致病微生物有显著的抑制作用^[4]. 霉菌是引起食物腐败变质的主要菌种之一,在食品中添加防腐剂来抑制霉菌生长是食品保鲜的重要途径. 而我国目前允许使用的防腐剂大多是化学防腐剂,对人体健康可能产生不良影响,所以研制天然的防腐剂用于食品保鲜具有重要意义. 本文拟研究 GBP 对霉菌的抑菌效果,以判别其能否作为一种天然的防腐剂应用于食品保鲜,延长食品的货架期.

1 材料与amp;方法

1.1 材料与仪器

主要材料:GBP,实验室制得;察氏培养基:硝酸钠,氯化钾,磷酸二氢钾,硫酸镁,硫酸铁,蔗糖,均为分析纯,购于天津市科密欧化学试剂有限公司;琼脂(生化试剂),购于蓝宇科技试剂公司;黑曲霉、青霉,从米饭中分离、培养得到.

主要仪器:立式压力蒸汽灭菌器,上海博讯实业有限公司医疗设备厂产;AL204 型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司产;SW-CJ-2F 型双人双面净化工作台,苏州净

化设备有限公司产;DHZ-C 型大容量恒温振荡器,上海福玛实验设备有限公司产;TopPette 移液枪,大龙兴创实验仪器(北京)有限公司产;DDS-307 电导率仪,上海精密科学仪器有限公司产;牛津杯(内径 $\phi 6\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 10\text{ mm}$),购于蓝宇科技试剂公司;打饼器,购于蓝宇科技试剂公司;CX41RF 光学显微镜,血球计数板 $74\text{ mm} \times 35\text{ mm} \times 5\text{ mm}$,上海市求精生化试剂仪器有限公司产.

1.2 实验方法

1.2.1 孢子悬浮液的制备 取已培养好的斜面菌种 1 支,加入 5 mL 无菌水,轻轻将琼脂表面的孢子刮下,将该孢子悬浮液置于已灭菌的 50 mL 三角瓶内,瓶中预先放置数粒无菌玻璃球,充分振摇后用灭菌的脱脂棉(灭菌的 4 层纱布或擦镜纸)进行过滤,并用无菌水冲洗滤渣 2—3 次,最终得到质量浓度为 1×10^5 孢子/mL 的孢子悬浮液.

1.2.2 抑菌圈实验 采用牛津杯法^[5]评价 GBP 对黑曲霉和青霉的抑制效果,用无菌镊子向培养皿中加入约 20 mL 察氏培养基,冷却后,取 100 μL 质量浓度为 1×10^5 孢子/mL 的孢子悬浮液于培养皿表面,用涂布器均匀涂布,用无菌镊子将无菌牛津杯放在涂完菌液的培养基表面,每个培养皿放置 3 个牛津杯,呈正三角形,向其中 2 个牛津杯中注入 150 mL 相同质量浓度的 GBP 溶液作为实验组,另一个牛津杯中加入 150 mL 无菌蒸馏水作为对照,不同培养皿实验组中的牛津杯被注入的 GBP 溶液浓度分别为 0.4 mg/mL, 0.8 mg/mL, 1.2 mg/mL,

1.6 mg/mL, 2.0 mg/mL, 2.4 mg/mL, 将培养皿置于恒温培养箱中, 28 °C 培养 3 d. 观察、测量抑菌圈直径大小.

1.2.3 孢子萌发率的测定^[6] 制备黑曲霉孢子悬浮液, 备用. 取 6 个 50 mL 三角瓶, 倒入一定量的察氏液体培养基, 然后向其中 5 个三角瓶中加入 GBP, 使 GBP 最终质量浓度分别为 0.2 mg/mL, 0.4 mg/mL, 0.8 mg/mL, 1.6 mg/mL 和 3.2 mg/mL, 作为实验组, 另一个不加 GBP 的三角瓶作为对照组. 向每个三角瓶中分别接入黑曲霉孢子悬浮液, 使其浓度为 1×10^5 孢子/mL, 然后在恒温 (28 °C) 摇床中振动培养 20 h, 每个质量浓度做 3 个平行, 以孢子抽出芽管、长出菌丝作为孢子萌发的标志, 用血球计数板在显微镜下观察孢子萌发的情况, 计算孢子的萌发率. 青霉孢子萌发率的测定方法与上述方法相同.

1.2.4 菌丝生长抑制率的测定 将程婵娟^[7]的方法做一些合理改变以测定 GBP 对黑曲霉和青霉菌丝的抑制生长率. 取两种霉菌的孢子悬浮液 100 μ L 涂布于直径为 9 cm 的察氏培养基平板上, 并将其放置于霉菌培养箱中, 28 °C 条件下培养 3 d, 备用. 将察氏培养基和 GBP 溶液均匀混合, 使混合液中 GBP 的最终质量浓度为 0.0 mg/mL, 0.4 mg/mL, 0.8 mg/mL, 1.2 mg/mL, 1.6 mg/mL, 2.0 mg/mL 和 2.4 mg/mL, 趁热倒入直径为 9 cm 的培养基平板中, 冷却. 用灭菌打孔器在培养 3 d 的霉菌察氏培养基上沿平板边缘大孔得到直径为 1 cm 的菌栓, 将菌栓放置在已冷却的混合培养基中央, 菌丝面朝下, 然后放入霉菌培养箱, 28 °C 条件下培养 7 d, 观察菌丝覆盖的面积, 测量直径, 菌丝生长抑制率/% 用下式计算:

菌丝生长抑制率 = (对照组菌丝直径 -

实验组菌落直径) / 对照组菌落直径 $\times 100\%$

1.2.5 电导率测定 参照 S. Paul^[8] 描述的方

法测定 GBP 作用于黑曲霉、青霉后电导率的变化, 以评价 GBP 对黑曲霉、青霉细胞膜通透性的影响. 将 100 μ L 霉菌孢子悬浮液 (1×10^5 孢子/mL) 于 20 mL 液体察氏培养基中, 28 °C 下培养 48 h, 将其菌液在 4 000 r/min 条件下离心 10 min, 并用无菌蒸馏水洗涤两次; 菌丝体再次悬浮在 20 mL 无菌蒸馏水. 将不同质量浓度 (0.0 mg/mL, 0.2 mg/mL, 0.4 mg/mL, 0.8 mg/mL, 1.6 mg/mL, 3.2 mg/mL) 的 GBP 溶液分别加入上述菌悬液, 用无菌水代替 GBP 作为对照组. 用电导率仪分别测定黑曲霉混合菌液在 0 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min 的电导率值.

2 结果与讨论

2.1 GBP 对霉菌的抑制效果

采用牛津杯方法, 通过有无抑菌圈和抑菌圈直径大小来评价 GBP 的抑菌效果, 抑菌圈直径越大, 其抑菌效果越显著. 图 1 和图 2 分别为 GBP 处理黑曲霉、青霉的抑制效果图. 从图 1 和图 2 中可以看出, 黑曲霉和青霉培养基中对照组牛津杯周围都长满了霉菌, 没有出现抑菌圈, 而 1.2 mg/mL GBP 的牛津杯周围出现抑菌圈, 且抑菌圈较明显. 表 1 为 GBP 对黑曲霉、青霉抑菌圈直径. 从表 1 可知, 随着 GBP 质量浓度从 0.0 mg/mL 增加到 2.4 mg/mL, 黑曲霉中牛津杯抑菌圈直径从 0 mm 增大到约 20 mm, 青霉中牛津杯抑菌圈直径从 0 mm 增大到约 22 mm. 与其他质量浓度相比, 经 2.4 mg/mL GBP 处理的抑菌圈直径最大, 说明 2.4 mg/mL GBP 对黑曲霉和青霉的抑菌效果最好. 由此得出结论: GBP 对黑曲霉和青霉均有较明显的抑制作用; GBP 质量浓度越大, 其抑菌效果越明显.

2.2 GBP 对霉菌孢子萌发的影响

图 3 和图 4 分别为不同质量浓度 GBP 对黑曲霉和青霉孢子萌发的影响. 由图 3 和图 4



图1 GBP处理黑曲霉的抑制效果图

Fig.1 Photo of antifungal activity of *Penicillium sp.* treated with GBP



图2 GBP处理青霉的抑制效果图

Fig.2 Photo of antifungal activity of *Aspergillus* treated with GBP

表1 牛津杯法测定不同质量浓度GBP对黑曲霉和青霉抑菌圈直径

Table 1 The diameters of the inhibition zones with the different concentrations GBP against *Penicillium sp.* and *Aspergillus*

霉菌	GBP质量浓度/(mg·mL ⁻¹)						
	0.0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4
黑曲霉	0	8 ± 0.3	10 ± 0.1	13 ± 0.5	16 ± 0.1	18 ± 0.4	20 ± 0.2
青霉	0	9 ± 0.2	12 ± 0.1	15 ± 0.3	18 ± 0.3	19 ± 0.1	22 ± 0.3

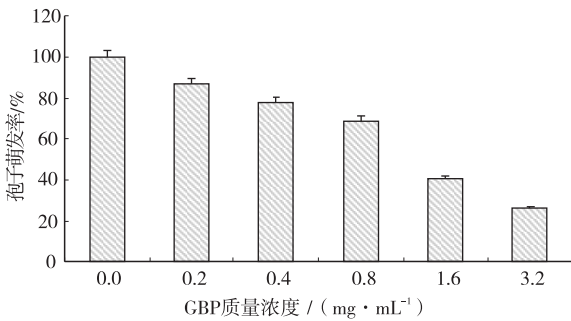


图3 不同质量浓度的GBP对黑曲霉孢子萌发的影响

Fig.3 Effects of the different concentrations of GBP on spore germination of *Penicillium sp.*

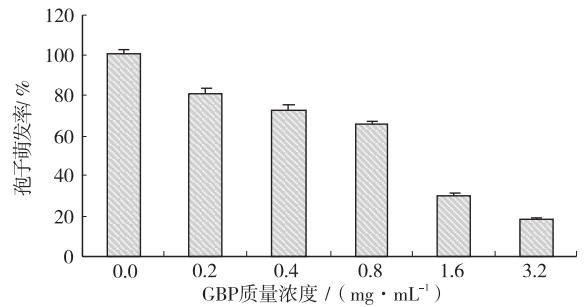


图4 不同质量浓度的GBP对青霉孢子萌发的影响

Fig.4 Effects of the different concentrations of GBP on spore germination of *Aspergillus*

可以看出,对照组中所有孢子都产生萌发,萌发率为100%,而实验组中孢子萌发率与对照组相比明显下降,且随着GBP质量浓度的增加,黑曲霉和青霉孢子萌发率均逐渐降低.当GBP质量浓度为3.2 mg/mL时,黑曲霉的孢子萌发率低于30%,青霉的孢子萌发率低于20%.上述结果表明:GBP能抑制黑曲霉和青霉孢子的

萌发;随着GBP质量浓度的增大,其对黑曲霉和青霉孢子的萌发抑制效果愈加显著.

2.3 GBP对菌丝生长的影响

经不同质量浓度GBP处理的黑曲霉和青霉菌丝抑菌率的变化见图5,菌落直径大小见表2.从图5和表2中可知,GBP对黑曲霉和青霉菌均具有明显的抑制作用,在较低质量浓度(0.4 mg/mL)条件下,黑曲霉的菌落直径约为

表2 不同质量浓度 GBP 处理黑曲霉和青霉的菌落直径

Table 2 The colony diameters of *Penicillium sp.* and *Aspergillus* treated with the different concentrations GBP

霉菌	GBP 质量浓度/(mg · mL ⁻¹)						
	0.0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4
黑曲霉	3.0 ± 0.2	2.5 ± 0.3	2.3 ± 0.1	2.1 ± 0.5	1.8 ± 0.1	1.6 ± 0.4	1.3 ± 0.2
青霉	3.0 ± 0.1	2.0 ± 0.2	1.6 ± 0.1	1.5 ± 0.3	1.4 ± 0.3	1.2 ± 0.1	1.1 ± 0.3

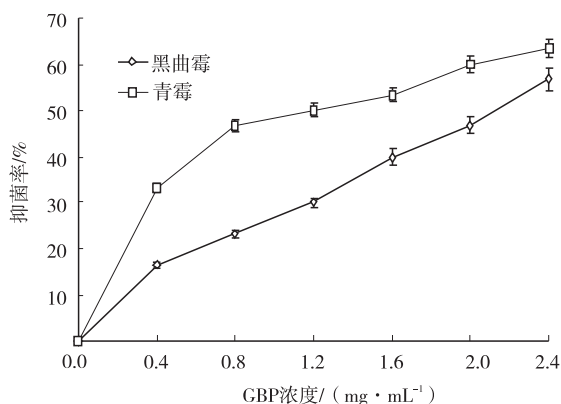


图5 不同质量浓度 GBP 的菌丝生长抑制率

Fig. 5 Effects of the different concentrations of GBP on the mycelial growth of *Penicillium sp.* and *Aspergillus*

2.5 cm, 低于对照组 (3.0 cm), 其抑菌率为 16.7%; 青霉的菌落直径约为 2.0 cm, 也低于对照组, 其抑菌率为 33.3%。随着 GBP 质量浓度的增大, 抑菌率增大。当 GBP 质量浓度为 2.4 mg/mL 时, 黑曲霉菌落直径约为 1.3 cm, 青霉菌落直径约为 1.1 cm, 此时黑曲霉抑菌率升高到 56.7%, 青霉抑菌率升高到 63.3%。上述研究结果表明: GBP 对黑曲霉和青霉有明显的抑菌作用; GBP 质量浓度越大, 其抑菌效果越明显。

2.4 GBP 对霉菌电导率的影响

2.4.1 GBP 对黑曲霉电导率的影响

通过测定黑曲霉、青霉的电导率变化, 研究不同质量浓度 GBP 对霉菌细胞膜通透性的影响。添加不同质量浓度 GBP 后黑曲霉的电导率变化如图 6 所示。由图 6 可以看出, 随着时间的增加, 对照组电导率变化较小; 而经 GBP 处理的黑曲霉的

电导率随着处理时间的增加逐渐增大。在同一时间条件下, 黑曲霉的电导率随着 GBP 质量浓度的增大而增大, 其中用 1.6 mg/mL, 3.2 mg/mL GBP 处理的黑曲霉的电导率变化较明显。因此, GBP 对黑曲霉细胞膜通透性有影响, 随着其质量浓度的增大, 对黑曲霉细胞膜通透性的影响也增大; 同一质量浓度下, 在一定时间范围内, 随着时间的增加, GBP 对黑曲霉细胞膜通透性的影响增大。

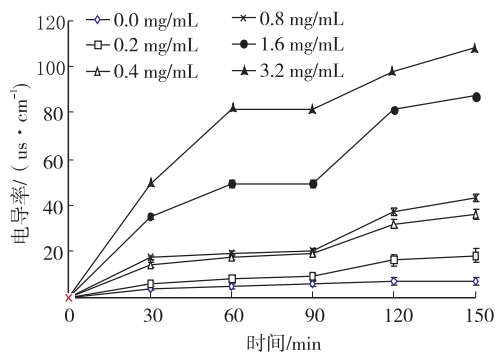


图6 不同质量浓度 GBP 对黑曲霉电导率的影响

Fig. 6 Effects of the different concentrations of GBP on the electric conductivity of *Penicillium sp.*

2.4.2 GBP 对青霉电导率的影响

添加不同质量浓度 GBP 后青霉的电导率变化如图 7 所示。由图 7 可以看出, 随着时间的增加, 对照组中青霉的电导率变化较小, 而经 GBP 处理的青霉的电导率随着时间的延长而增大。在同一时间条件下, 青霉的电导率随着 GBP 质量浓度的增大而增大, 其中用 1.6 mg/mL, 3.2 mg/mL GBP 处理的青霉的电导率增加较显著。前 30 min 经 GBP 处理的青霉的电导率增加较快, 120 min

之后趋于平稳. 因此, GBP 对青霉细胞膜的通透性有影响, 随着其质量浓度增大, 影响效果增强; 同一质量浓度下, 在一定时间范围内, 随着时间的增加, GBP 对青霉细胞膜的通透性的影响增大.

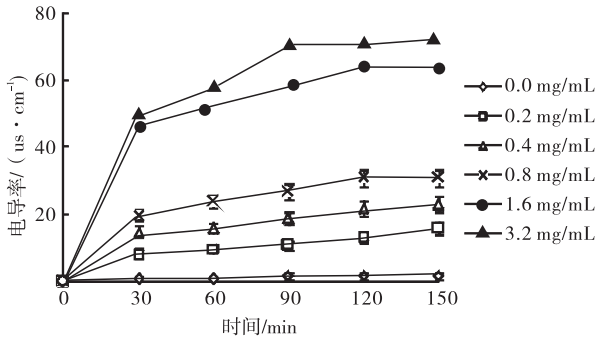


图7 不同质量浓度 GBP 对青霉电导率的影响

Fig.7 Effects of the different concentrations of GBP on the electric conductivity of *Aspergillus*

上述结果表明, 用不同质量浓度的 GBP 处理黑曲霉、青霉, 其电导率变化趋势相似: 随着时间延长, 霉菌电导率增大; GBP 质量浓度越大, 霉菌电导率变化越明显. 由此可见 GBP 能增大霉菌细胞膜的通透性.

3 结论

本文研究了 GBP 对黑曲霉和青霉的抑制效果. 牛津杯实验结果表明, GBP 对两种霉菌均具有显著的抑菌作用, 且随着 GBP 质量浓度的增大, 抑菌效果愈加明显. 菌丝生长抑制率和孢子萌发率的测定结果表明, GBP 能够抑制孢子的萌发和菌丝的生长, 且随着其质量浓度增大, 抑制作用增强. 电导率测定结果表明, GBP 能够增大霉菌细胞膜的通透性. 因此, GBP 的上述抑菌效果证明, 它可以作为一种天然防腐剂应用于食品保鲜.

参考文献:

- [1] DAMODARAN S, KINSELLA J E. Effect of conglycinin on the thermal aggregation of glycinin[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 1982, 30(5): 812.
- [2] DELWICHE S R, PORDESIMO L O, PANTHEE D R, et al. Assessing glycinin (11S) and β -conglycinin (7S) fractions of soybean storage protein by near-infrared spectroscopy[J]. Journal of the american oil chemists society, 2007, 84: 1107.
- [3] HU S D, LIU H, QIAO S Y, et al. Development of immunoaffinity chromatographic method for isolating glycinin (11S) from soybean proteins [J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2013, 61(18): 4406.
- [4] SITOHY M Z, MAHGOUB S A, OSMAN A O. In vitro and in situ antimicrobial action and mechanism of glycinin and its basic subunit [J]. International journal of food microbiology, 2012, 154: 19.
- [5] 张宽朝, 魏练平, 沈浩, 等. 肉桂醛、柠檬醛抑制黑曲霉生长的比较研究[J]. 中国微生态学杂志, 2011, 23(2): 141.
- [6] 罗曼, 蒋立科, 吴子健. 柠檬醛对黄曲霉质膜损伤机制的初步研究[J]. 微生物学报, 2001, 41(6): 723.
- [7] 程婵娟, 韦伟, 胡尚勤. 柠檬醛对绳状青霉抑制作用研究[J]. 东北农业大学学报, 2010, 41(3): 85.
- [8] PAUL S, DUBEY R C, MAHESWARI D K, et al. *Trachyspermum ammi* (L.) fruit essential oil influencing on membrane permeability and surface characteristics in inhibiting food-borne pathogens[J]. Food control, 2011, 22(5): 725.



引用格式:张煜,张晓娜,薛桥丽,等.扁枝槲寄生提取物体外抗氧化效应研究[J].轻工学报,2016,31(3):39-48.

中图分类号:TS201;R285 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.006

文章编号:2096-1553(2016)03-0039-10

扁枝槲寄生提取物体外抗氧化效应研究

Determination of antioxidant activity of *Visum ardiculatum* in vitro

张煜¹,张晓娜²,薛桥丽³,肖蓉¹,林奇¹,胡永金¹

ZHANG Yu¹,ZHANG Xiao-na²,XUE Qiao-li³,XIAO Rong¹,LIN Qi¹,HU Yong-jin¹

1. 云南农业大学 食品科学技术学院,昆明 云南 650201;

2. 河南科技学院 新科学院,河南 新乡 453003;

3. 云南农业大学 图书馆,昆明 云南 650201

1. Faculty of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;

2. Xinke College, He'nan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China;

3. Library, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China

摘要:采用水浴和超声两种提取方式,分别用水和无水乙醇提取扁枝槲寄生(俗称“螃蟹脚”),再用氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取两种方式的水提取物,得到不同的萃取组分.分别测定各萃取组分的总游离氨基酸、茶多酚、茶多糖和总黄酮的含量,及其对 DPPH 自由基、ABTS 自由基、超氧阴离子、羟基自由基的清除能力和 FRAP 值.结果表明,“螃蟹脚”具有良好的体外抗氧化活性,各提取-萃取组分对 ABTS 自由基的清除率最高均能够达到 98% 以上,对 DPPH 自由基的清除率最高均可达到 88% 以上.由模糊评价法得到的抗氧化综合值能够很好地反映各组分的总抗氧化能力,水浴水提取物综合值最高,为 4.66,水浴水提取物的氯仿萃取层综合值最低,为 0.21.其与茶多酚($P < 0.05$)和黄酮($P < 0.01$)的含量显著相关.“螃蟹脚”中茶多糖的含量高达 5 468.08 mg/100 g.

关键词:

扁枝槲寄生;抗氧化;
相关性;模糊评价

Key words:

Visum ardiculatum;
antioxidant; correlation;
fuzzy assessment

收稿日期:2015-12-17

基金项目:国家自然科学基金项目(31260404)

作者简介:张煜(1992—),女,浙江省杭州市人,云南农业大学硕士研究生,主要研究方向为茶叶功效.

通信作者:胡永金(1972—),男,云南省永胜县人,云南农业大学教授,博士,主要研究方向为功能性食品与生物技术.

Abstract: *Visum ardiculatum* was extracted by water bath and ultrasonic, and its four fractions of chloroform, ethyl acetate, n-butanol, and water were prepared. The free-amino acid, total polyphenol, tea polysaccharides and flavonoids contents *Visum ardiculatum* were determined. So were the scavenging effects of different parts of *Visum ardiculatum* on DPPH radical, ABTS radical, superoxide anion and hydroxyl radical and FRAP value. The results showed that the antioxidant activity of *Visum ardiculatum* in vitro was potent. The scavenging effects of all the fractions on ABTS radical reached 98% and that of DPPH radical reached 88%. The synthetic value calculated by fuzzy assessment was respective of the 5 antioxidant assays. The highest was 4.66 of water extracts by water bath, the lowest was 0.21 of chloroform fraction. It was largely due to the total polyphenol ($P < 0.05$) and flavonoids contents ($P < 0.05$). The content of tea polysaccharides reached 5 468.08 mg/100 g.

0 引言

“螃蟹脚”,学名扁枝槲寄生(*Visum ardiculatum*),系桑寄生科槲寄生属植物,是一种寄生在树龄较高的古乔木茶树上的寄生物,为多年生草本,形状像小珊瑚,因寄生枝杆节状带毫,故被称为“螃蟹脚”^[1].其性寒凉,味微酸,饮之回甘爽甜.据《中华人民共和国药典》记载,槲寄生 *Viscum coloratum* (Kom.) Nakai 作为我国传统中药,以干燥的带叶茎枝入药,其性凉,微酸微苦、平,归肝、肾经,有祛风除湿、补肾安胎、强筋壮骨等功效^[2].现代医学研究还表明,槲寄生具有降压、护心、抗肿瘤等作用^[3-4].目前国内对“螃蟹脚”的相关研究较少,仅有的一些研究发现,“螃蟹脚”中黄酮类物质的含量较高^[5],并且其提取物具有抑菌效果^[6].相比之下,国外有许多关于槲寄生的研究. C. Papuc 等^[7]将欧洲槲寄生和欧洲马兜铃属植物进行抗氧化性能的对比,采用铁离子清除能力和 DPPH 法,发现马兜铃属植物的抗氧化性全面优于槲寄生植物. R. P. Singh 等^[8]研究了不同溶剂提取下的槲寄生体外的抗氧化情况. M. O. Agbo 等^[9]采用 HPLC 法分离鉴定了尼日利亚橡胶树上的槲寄生中具有抗氧化活性的两种多酚.其中,槲寄生的抗氧化性与其宿主有很大的关系.有研究发现,即使是种植环境和气候不同,不同季节从不同树上采摘的槲寄生都有很

好的抗氧化活性^[10-11]. V. Simona 等^[12]的研究结果是槲寄生的宿主对其抗氧化活性起到很重要的作用. Z. C. Ke 等^[13]研究了加拿大槲寄生中氨基酸的含量与其宿主的关系.

但国内对于“螃蟹脚”抗氧化活性方面的研究鲜有报道.本文拟应用 ABTS 自由基、DPPH 自由基、羟基自由基、超氧阴离子清除和 FRAP 法这 5 种方法,对“螃蟹脚”的体外抗氧化活性进行综合测定,以期将“螃蟹脚”开发成为天然抗氧化剂奠定基础.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

主要材料:干“螃蟹脚”,购自云南省昆明市雄达茶城.

主要试剂:1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐(ABTS)、焦性没食子酸(邻苯三酚)、邻菲罗啉(邻二氮菲)、2,4,6-三吡啶基三嗪(TPTZ)、茶氨酸、Folin-Ciocalteu 试剂、葱酮,均购自上海源叶生物科技有限公司;茛三酮,购自国药集团化学试剂有限公司;没食子酸、芦丁,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司.以上均为分析纯.

主要仪器:ATY224 电子天平,日本 Shimadzu 公司产;A360 型紫外可见分光光度计,上海翱艺仪器有限公司产;KQ3200E 型超声波

清洗器,昆山市超声仪器有限公司产;DZKW - S - 4 电热恒温水浴锅,北京市永光明医疗仪器有限公司产;FD - 1A - 50 冷冻干燥机,上海比郎仪器制造有限公司产;RE - 52 系列旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂产。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的制备 将干“螃蟹脚”用植物粉碎机磨碎,过 80 目筛,以 1 : 10(g/mL)的比例加入蒸馏水和无水乙醇,分别用水浴提取(60 °C, 2 h)和超声提取方式(400 W, 30 min)重复浸提 3 次后合并,提取物经真空冷冻干燥后得粉状物。将两种提取方式的水提取物粉末按 1 : 10(g/mL)的比例配成溶液。向溶液中等体积加入氯仿,萃取 3 次,合并后减压干燥,得到氯仿萃取物。向剩余水层中加入等体积乙酸乙酯,萃取 3 次,减压干燥,得到乙酸乙酯萃取物。再向剩余水层加入等体积正丁醇,萃取 3 次,合并减压干燥后得到正丁醇萃取物。萃取后的剩余水层在减压下干燥,得到萃取剩余物。实验重复 3 次。超声提取物各萃取层的制备方法同上。各组分具体编号如下:

- A₁——“螃蟹脚”水浴水提取物;
- A₂——“螃蟹脚”水浴乙醇提取物;
- A₃——水浴水提取物氯仿萃取层;
- A₄——水浴水提取物乙酸乙酯萃取层;
- A₅——水浴水提取物正丁醇萃取层;
- A₆——水浴水提取物萃取剩余层;
- B₁——“螃蟹脚”超声水提取物;
- B₂——“螃蟹脚”超声乙醇提取物;
- B₃——超声水提取物氯仿萃取层;
- B₄——超声水提取物乙酸乙酯萃取层;
- B₅——超声水提取物正丁醇萃取层;
- B₆——超声水提取物萃取剩余层。

1.2.2 抗氧化活性的测定 DPPH 法参考文献[14]的方法,对“螃蟹脚”稍作改进。在 1.0 mL 样品溶液中加入 4 mL 40 μg/mL 的

DPPH 溶液,摇匀,在暗处 37 °C 放置 20 min,于 514 nm 处进行自由基清除率测定。

ABTS 法参考文献[15]方法,在 1.0 mL 样品溶液中加入 9.0 mL 的 ABTS 溶液进行自由基清除率测定。

FRAP 法参考文献[16]的方法。

羟基自由基的清除采用邻二氮菲法,具体步骤参考文献[17]。

超氧阴离子的清除采用邻苯三酚自氧化法,具体步骤参考文献[18]和[19]。

DPPH 法、ABTS 法、邻二氮菲法和邻苯三酚自氧化法的阳性对照为 Vc, FRAP 值用 FeSO₄ 的浓度表示。实验均重复 3 次。

1.2.3 主要物质含量的测定 总游离氨基酸含量的测定参照国标 GB/T 8314—2013。

茶多酚含量的测定参照国标 GB/T 8313—2008。

茶多糖含量测定采用苯酚硫酸法^[20]。将样品溶液 1.0 mL, 4 wt% 苯酚溶液 1.0 mL, 浓硫酸 5.0 mL 混合均匀后,置于沸水浴 15 min,室温冷却 20 min 后,于 490 nm 处测定吸光值。

总黄酮含量的测定参照中华人民共和国药典^[2]。将样品溶液 1.0 mL 加入刻度试管,用 60% (体积比)的乙醇溶液补足至 5.0 mL,加入 0.5 wt% 亚硝酸钠溶液 0.3 mL,静置 6 min。加入 10 wt% 硝酸铝溶液 0.3 mL,再静置 6 min。加入 1 mol/L 的氢氧化钠溶液 4.0 mL,最后用蒸馏水定容到 10.0 mL,在室温下反应 15 min 后,于 510 nm 处测定波长值。

实验均重复 3 次。

2 结果与讨论

2.1 萃取各组分得率及主要物质含量

采用不同提取方式各组分干物质的得率见表 1。从表 1 中可看出,水浴水提取物的干物质得率约 67.54%,而超声水提取物的干物质得

率约 39.42%。不同有机溶剂萃取后,水浴提取中氯仿萃取层的含量最多,约占“螃蟹脚”质量的 21.69%。而超声水提取中乙酸乙酯萃取层得到的干物质质量最多,约 9.70%。可见,水浴提取的方式更有利于“螃蟹脚”干物质的提取。

“螃蟹脚”中各组分主要物质含量的测定结果见表 2。其中,总游离氨基酸的含量明显少于其他三种物质,并且两种提取方式得到的水提取物中的总游离氨基酸的含量均比醇提取物中的高。比较 A₁, A₂, B₁, B₂ 可以发现,由于提取方式的不同,水浴提取能够得到更多的茶多糖, A₁ 中茶多糖的含量高达 (5 468.08 ± 64.71) mg/100 g, 高于普洱茶 (3 824 mg/100 g)^[21]; B₁ 中总黄酮的含量为 (1 596.86 ± 6.61) mg/100 g 较 A₁ ((1 430.42 ± 139.70) mg/100 g) 中高, B₂ 中总黄酮含量为 (999.64 ± 2.58) mg/100 g, 是 A₂ ((232.52 ± 0.92) mg/100 g) 中的 3 倍以上,

证明超声提取的方式能够得到更多的黄酮类物质。A₁ 中茶多酚含量为 (1 990.27 ± 51.10) mg/100 g, 高于倪婷婷等^[22] 的研究结果 (840 mg/100 g)。

2.2 抗氧化活性测定结果

2.2.1 各组分对 DPPH 自由基的清除

图 1 为各组分在不同稀释倍数下对 DPPH 自由基的清除率。结果显示,在水浴提取方式下, A₁ 清除 DPPH 自由基的能力高于 A₂ 等其他组分;在超声提取方式下, B₁ 和 B₆ 的清除能力较高。各组分对 DPPH 自由基的清除最高均可达到 88% 以上。

2.2.2 各组分对 ABTS 自由基的清除

图 2 为各组分在不同稀释倍数下对 ABTS 自由基的清除率。由图 2 可以看出,“螃蟹脚”的每一个组分对 ABTS 自由基的清除率最高都能接近 100%。随着稀释倍数的增大,浓度的降低,清除

表 1 不同提取方式各组分干物质的得率 (n=3)

Table 1 The receiving rates of each component (n=3)

%

提取方式	水提取物	乙醇提取物	氯仿萃取层	乙酸乙酯萃取层	正丁醇萃取层	萃取剩余层
水浴提取	67.54 ± 1.09	14.90 ± 0.82	21.69 ± 1.37	14.21 ± 0.48	12.82 ± 0.20	15.79 ± 0.87
超声提取	39.42 ± 1.50	6.40 ± 0.31	5.91 ± 0.30	9.70 ± 1.35	7.30 ± 0.12	7.97 ± 0.10

表 2 各组分主要物质含量的测定结果 (n=3)

Table 2 The determination results of the main material content among

each component (n=3)

mg/100 g

组分	总游离氨基酸	茶多酚	茶多糖	总黄酮
A ₁	258.49 ± 8.11	1 990.27 ± 51.10	5 468.08 ± 64.71	1 430.42 ± 139.70
A ₂	35.43 ± 1.79	1 144.03 ± 51.73	1 828.39 ± 22.69	232.52 ± 0.92
A ₃	56.43 ± 2.30	151.18 ± 29.20	354.17 ± 7.15	457.04 ± 14.85
A ₄	65.02 ± 2.05	401.21 ± 6.53	542.36 ± 15.69	86.03 ± 0.99
A ₅	57.67 ± 0.51	482.79 ± 1.68	1 643.20 ± 8.57	216.84 ± 3.44
A ₆	70.18 ± 1.10	681.13 ± 1.04	2 720.12 ± 60.59	250.25 ± 2.29
B ₁	133.20 ± 0.57	1 537.98 ± 3.42	3 188.95 ± 88.47	1 596.86 ± 6.61
B ₂	13.84 ± 0.13	1 098.96 ± 2.78	975.88 ± 4.39	999.64 ± 2.58
B ₃	10.49 ± 0.41	120.65 ± 0.34	404.58 ± 0.00	165.20 ± 1.37
B ₄	43.93 ± 1.03	499.07 ± 0.95	576.93 ± 0.43	374.83 ± 2.51
B ₅	22.17 ± 0.77	245.96 ± 0.00	546.56 ± 0.00	363.33 ± 0.90
B ₆	52.76 ± 1.69	308.63 ± 2.49	1 617.82 ± 0.88	434.89 ± 2.80

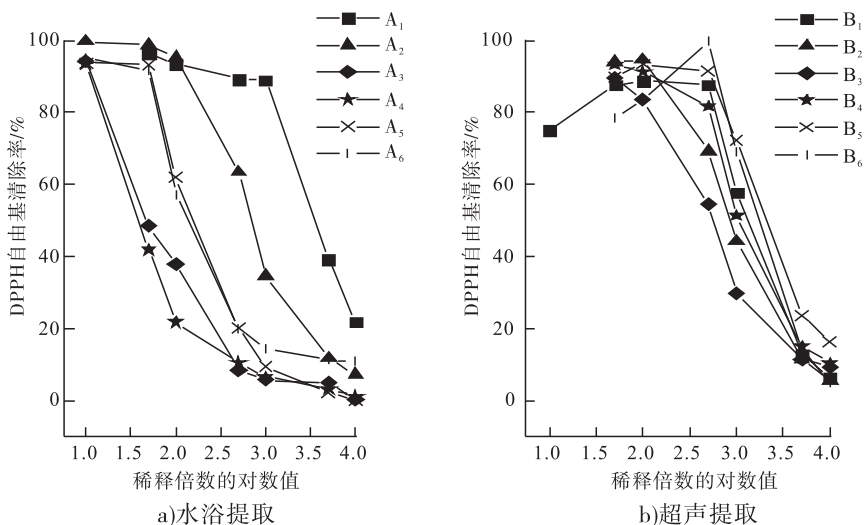


图1 各组分在不同稀释倍数下对DPPH自由基的清除

Fig. 1 The scavenging effects of different fractions of each component on DPPH free radical

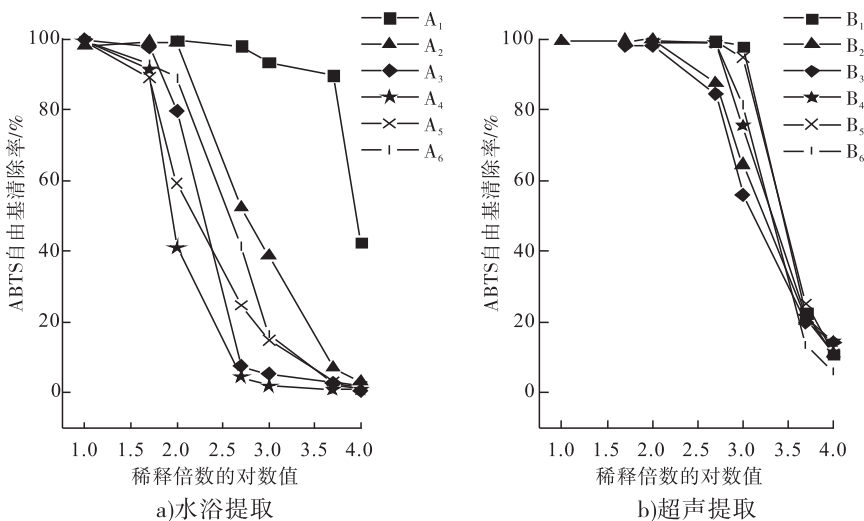


图2 各组分不同稀释倍数下对ABTS自由基的清除

Fig. 2 The scavenging effects of different fractions of each component on ABTS

率也降低,曲线接近一个反向的“S”型. A_1 在稀释 10 000 倍处,即浓度为 2.70 mg/mL 时,清除率仍有 42.56%.

2.2.3 各组分的 FRAP 值 FRAP 值越高,代表样品的抗氧化能力越强^[23]. 由各组分在不同稀释倍数下 FRAP 值(见图 3)可见, A_2 和 B_2 的 FRAP 值明显高于其他组分,两者的最大值均

达到 2.0 以上, A_2 在稀释 50 倍处,即浓度为 3.19 mg/mL 时,其 FRAP 值达到 2.58,说明乙醇提取物中的物质将 $TPTZ-Fe^{3+}$ 还原成 $TPTZ-Fe^{2+}$ 的能力较水提取物的能力强^[21].

2.2.4 各组分对羟基自由基的清除 图 4 为各组分在不同稀释倍数下对羟基自由基的清除率. 随着稀释倍数的增大,样品浓度的降低,羟

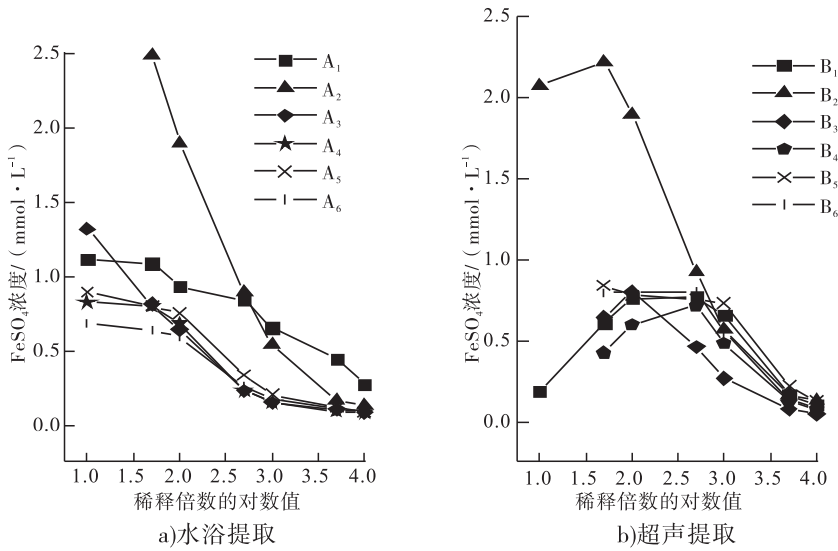


图3 各组分在不同稀释倍数下 FRAP 值

Fig. 3 The FRAP values of different fractions of each component

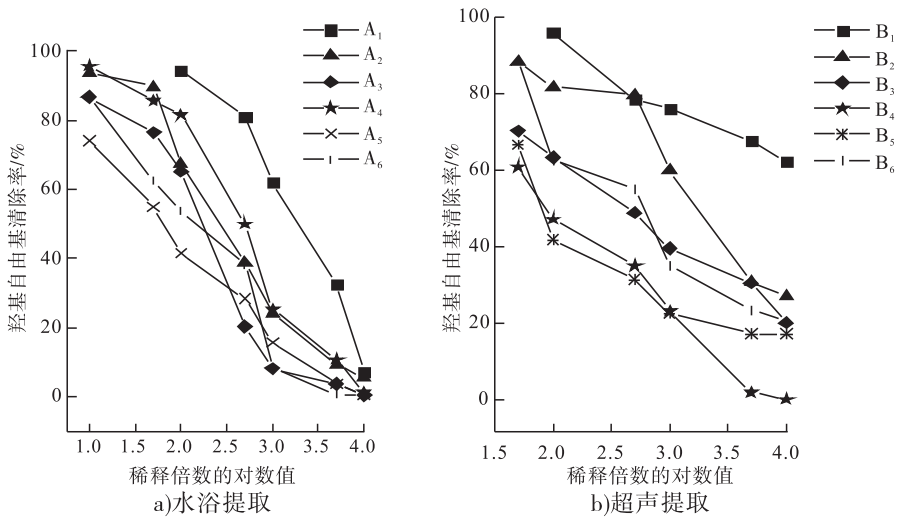


图4 各组分在不同稀释倍数下对羟基自由基的清除

Fig. 4 The scavenging effects of different fractions of each component on OH ·

基自由基的清除率下降. 超声提取和水浴提取的各萃取组分差异不大. 但 B₁ 的清除效果最好, 在稀释 100 倍, 即其浓度为 157.68 mg/mL 时, 其清除率达到 95.95%, 在稀释 10 000 倍, 即其浓度为 1.58 mg/mL 时, 其清除率仍能够维持在 62.16%.

2.2.5 各组分对超氧阴离子自由基的清除

各组分在不同稀释倍数下对超氧阴离子的清除

情况见图 5. 在高浓度处, 超声提取比水浴提取清除率高. 例如 B₂ 在稀释 10 倍, 和 B₆ 稀释 50 倍处, 即其浓度分别为 255.9 mg/mL 和 63.78 mg/mL 时, 二者的清除率均达到 99% 以上. 而 A₄ 在稀释 10 倍处, 即其浓度为 568.4 mg/mL 时, 清除率为 63.80%, 在稀释 10 000 倍处, 即其浓度为 0.57 mg/mL 时, 清除率为 43.67%, 清除率的变化不大.

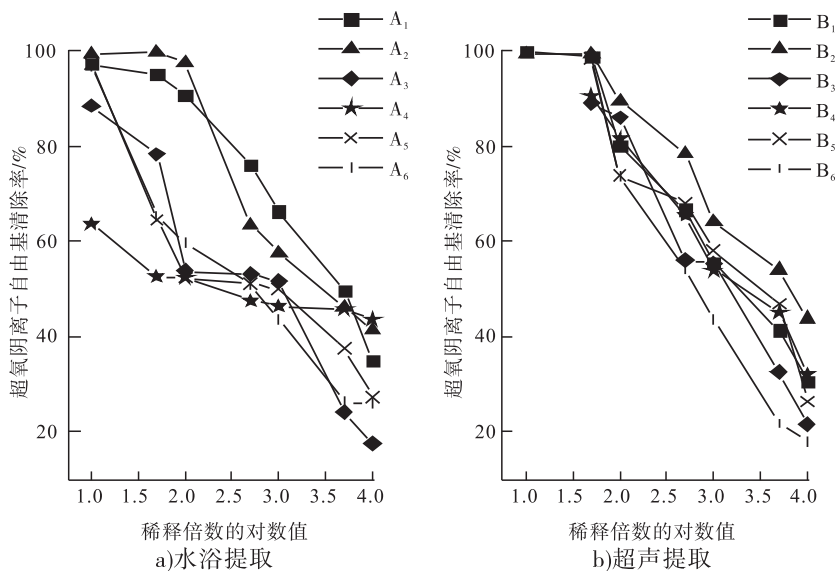


图5 各组分不同稀释倍数下对超氧阴离子的清除

Fig. 5 The scavenging effects of different fractions of each component on O_2^-

2.3 抗氧化综合值的建立

抗氧化是一个复杂的体系,物质的抗氧化能力不是单由一个指标就能准确反映的^[24]. 5个指标分散开来一一比较不仅繁琐,而且用来反映物质的抗氧化能力也缺乏说服力. 因此将5个抗氧化指标转换成一个综合值来反映物质的抗氧化能力是十分必要的.

2.3.1 模糊评价法 根据极值标准化公式 $Z_{ij} = (X_{ij} - X_{ijmin}) / (X_{ijmax} - X_{ijmin})$, 将原始性状指标值无量纲化置于闭区间 $[0, 1]$ 上, 其中, X_{ij} 为第 i 个“螃蟹脚”组分第 j 个抗氧化方法指标值, X_{ijmax} , X_{ijmin} 分别为其最大值和最小值. 综合评价值 $Z_i = \sum Z_{ij} (i = 1, 2, 12, j = 1, 2, 3, 4, 5)$, 利用模糊评价的方法来建立抗氧化综合值^[25], 结果见图6. 由图6可以看出, 由模糊评价法得到的抗氧化综合值由高到低依次是 $A_1 > B_1 > B_2 > B_5 > B_6 > B_4 > A_2 > B_3 > A_6 > A_5 > A_4 > A_3$.

由表3可知, 由模糊评价法得到的抗氧化综合值与前4个抗氧化指标均是极显著相关, 与羟基自由基的清除是显著相关. 由此说明该综合值能够很好地反映样品这5种不同的抗氧

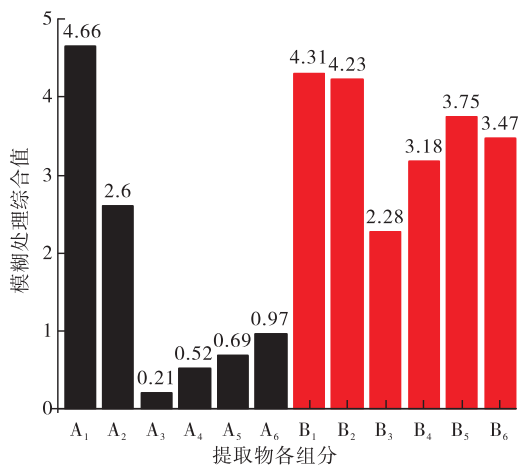


图6 模糊评价法得到的抗氧化综合值

Fig. 6 Synthetical values of different fractions calculated by Fuzzy assessment

化能力. 茶多酚的含量与综合值呈显著相关, 总黄酮含量与综合值呈极显著相关.

2.3.2 主成分分析法 将5个抗氧化指标进行主成分分析, 得到图7所示的主成分载荷图, 可以抽取两个主成分. 成分1的累积方差贡献率为69.596%, 成分2的为20.230%, 这两个主成分已经包含样品的大部分信息(累积方差贡献率为89.826%). 因此, 可以利用这两个

表3 模糊评价法抗氧化综合值与抗氧化指标和各主要物质含量的相关性分析

Table 3 Correlation analysis among the antioxidant activity evaluation indexes and the main substances contents of different fractions

相关性	ABTS	DPPH	FRAP	超氧阴离子	羟基自由基	游离氨基酸	茶多酚	茶多糖	黄酮
Pearson 相关性	0.897**	0.891**	0.924**	0.812**	0.597*	0.382	0.606*	0.373	0.776**
显著性(双侧)	0	0	0	0	0.019	0.160	0.017	0.171	0.001

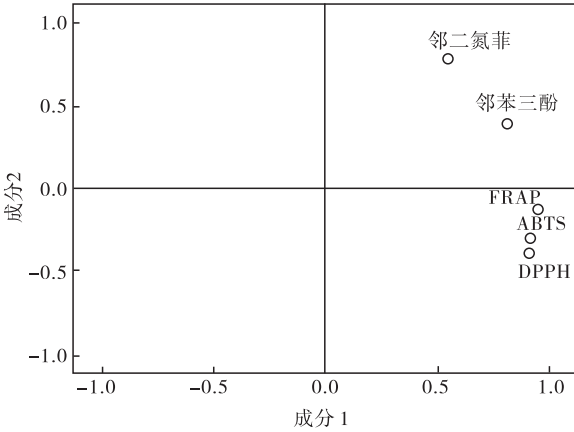


图7 抗氧化评价指标的主成分载荷图

Fig. 7 Principal component analysis loading plot of antioxidant activity from different antioxidant assay

主成分进行分析. ABTS, DPPH 和 FRAP 三个指标距离较近,说明这三个指标在第一主成分和第二主成分中均有较高的相关性. 超氧阴离子和羟基自由基与剩余三个指标分别分布于第二主成分的两侧,呈负相关的关系. 以所选主成分的特征值占总特征值之和的百分比作为权重系数,求得表4. 求得的权重系数中,超氧阴离子和羟基自由基的系数较高,分别为0.26和0.27,说明这两者的大小对综合值的影响较大. DPPH的系数最低,为0.14,其大小的变化在5个指标中对综合值的影响最小. 线性加权求和得到的综合评价指标^[26](见图8). 由高到低依次排序为 $B_5 > A_1 > B_1 > B_2 > B_6 > A_2 > B_4 > B_3 > A_5 > A_6 > A_4 > A_3$.

将主成分分析法求得的抗氧化综合值分别与5个抗氧化指标和各组分的主要物质含量进行相关性分析,结果见表5. 该综合值与 ABTS

表4 抗氧化指标的权重系数

Table 4 Weight factors of principal component analysis

抗氧化指标	权重系数
ABTS (x_1)	0.15
DPPH (x_2)	0.14
FRAP (x_3)	0.19
超氧阴离子(x_4)	0.26
羟基自由基(x_5)	0.27

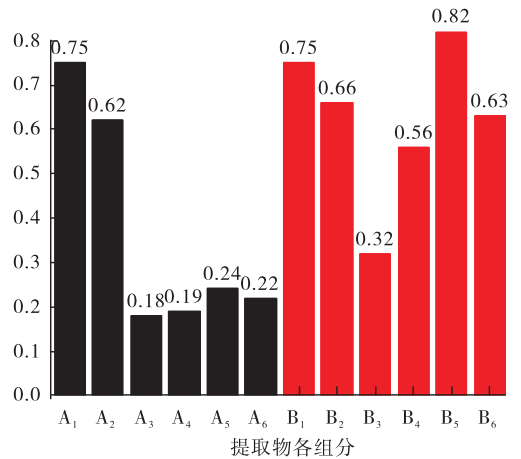


图8 主成分分析法得到的抗氧化综合值

Fig. 8 Synthetical values of different fractions calculated by principal component analysis

自由基、DPPH 自由基和超氧阴离子的清除均是极显著相关,与 FRAP 值的相关性甚至已经达到1.000. 说明该综合值能够很好地替代这4种抗氧化指标来说明样品的抗氧化能力. 但是其与羟基自由基的清除相关性并不显著,也就是说,该值不能代表羟基自由基的清除能力. 此外,综合值与茶多酚的含量呈显著相关,与总黄酮的含量呈极显著相关.

2.3.3 两种综合值比较 由模糊评价法得到的综合值能够代表全部的5种抗氧化指标,而

表5 主成分分析法抗氧化综合值与抗氧化指标和各主要物质含量的相关性分析

Table 5 Correlation analysis among the antioxidant activity evaluation indexes and the main substances contents of different fractions

统计量	ABTS	DPPH	FRAP	超氧阴离子	羟基自由基	总游离氨基酸	茶多酚	茶多糖	总黄酮
综合值 Pearson 相关性	0.825**	0.896**	1.000**	0.716**	0.405	0.365	0.537*	0.346	0.690**
显著性(双侧)	0	0	0	0.003	0.135	0.181	0.039	0.206	0.004

由主成分分析法得到的综合值只与前4种抗氧化指标呈极显著相关.因此,由模糊评价法得到的综合值能够更好地综合反映物质的抗氧化能力.

3 结论

为研究“螃蟹脚”体外抗氧化活性,本文采用水浴法和超声法提取干“螃蟹脚”,通过添加不同的有机溶剂对水提取物进行萃取,针对各萃取组分对 DPPH 自由基、ABTS 自由基、羟基自由基、超氧阴离子清除效果,以及 FRAP 值的对比分析,得出如下结论:水浴提取方式比超声提取方式得率高;不同提取物的各萃取层对 ABTS 自由基的清除率最高都能够达到 98% 以上,对 DPPH 自由基的清除最高均可达到 88% 以上;对超氧阴离子和羟基自由基的清除效果,以及 FRAP 值所反映的抗氧化能力较强.“螃蟹脚”水浴水提取物中茶多糖的含量高达 5 468.08 mg/100 g. 接下来可以对茶多糖这一方面进行深入地研究.相比较主成分分析法求,由模糊评价法得到的抗氧化综合值能够更好地反应样品抗氧化的综合能力.抗氧化综合指标与茶多酚和黄酮的含量呈现显著相关,超声水提取物的各萃取层的抗氧化综合能力比水浴水提取物的各萃取层的抗氧化剪合能力强.

参考文献:

[1] 杨凤贤,向轶波,冯小飞,等.螃蟹脚黄酮类化合物提取工艺优化研究[J].时珍国医国药,2009,20(5):1072.

[2] 国家药典委员会.中华人民共和国药典[M].

北京:中国医药科技出版社,2010.

[3] 郭艳杰,周立社.槲寄生药理作用研究进展[J].包头医学院学报,2008,24(1):106.

[4] 孙艳秋,刘珂.槲寄生的研究进展[J].中草药,2000,31(6):471.

[5] 孙艳琳,司民真,刘仁明,等.“螃蟹脚”的红外光谱分析[J].光谱实验室,2012,29(5):2639.

[6] 苏驰,薛桥丽,胡永金,等.云南古树茶上寄生的“螃蟹脚”提取物的体外抑菌效应研究[J].安徽农业科学,2012,40(13):7919.

[7] PAPUC C, CRIVINEANU M, GORAN G V, et al. Free radicals scavenging and antioxidant activity of European mistletoe (*Viscum album*) and European birthwort (*Aristolochia clematitis*) [J]. REV. CHIM. (Bucharest), 2010, 61(7):620.

[8] SINGH R P, CHIDAMBARA M K N, JAYA-PRAKASHA G K. Studies on the antioxidant activity of pomegranate (*Punica granatum*) peel and seed extracts using in vitro models [J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2002, 50(1):81.

[9] AGBO M O, LAI D, OKOYE F B C, et al. Antioxidative polyphenols from Nigerian mistletoe *Loranthus micranthus* (Linn.) parasitizing on *Hevea brasiliensis* [J]. Fitoterapia, 2013, 86:78.

[10] VICAS S I, RUGINĂ D, SOCACIU C. Comparative study about antioxidant activities of *Viscum album* from different host trees, harvested in different seasons [J]. Journal of medicinal plants research, 2011, 5(11), 2237.

[11] ÖNAYUÇAR E, KARAGÖZ A, ARDA N.

- Antioxidant activity of *Viscum album* ssp. *album* [J]. *Fitoterapia*, 2006, 77(7/8):556.
- [12] SIMONA V, JÓZSEF P, RUGINA D, et al. Hydrophilic and lipophilic antioxidant activities of mistletoe (*Viscum album*) as determined by FRAP method [J]. *Notulae botanicae horti agrobotanici Cluj- napoca*, 2009, 37(2):112.
- [13] KE Z C, ZHU Z P, XU Z Y, et al. Response surface optimized extraction of total triterpene acids from *eriobotrya japonica* (Thunb) lindl (Loquat) leaf and evaluation of their In vitro antioxidant activities [J]. *Tropical journal of pharmaceutical research*, 2014, 13(5):787.
- [14] LEONG L P, SHUI G. An investigation of antioxidant capacity of fruits in Singapore markets [J]. *Food chemistry*, 2002, 76(1):69.
- [15] RE R, PELLEGRINI N, PROTEGGENTE A, et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay [J]. *Free radical biology and medicine*, 1999, 26(9):1231.
- [16] BENZIE I F, STRAIN J J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay [J]. *Analytical biochemistry*, 1996, 239(1):70.
- [17] 韩中惠. 丽江海棠果的化学成分及抗氧化活性研究[D]. 昆明:云南农业大学, 2014.
- [18] 玄红专, 桑青, 麻建军. 邻苯三酚自氧化法测定不同蜂产品抗氧化活性的研究[J]. *食品科技*, 2008, 33(4):137.
- [19] 韩少华, 朱靖博, 王妍妍. 邻苯三酚自氧化法测定抗氧化活性的方法研究[J]. *中国酿造*, 2009(6):155.
- [20] 王文平, 郭祀远, 李琳, 等. 苯酚-硫酸法测定野木瓜中多糖含量的研究[J]. *食品科学*, 2007, 28(4):276.
- [21] 杨决. 普洱茶多糖的提取分离及功能评价[D]. 长沙:湖南农业大学, 2010.
- [22] 倪婷婷, 李璐, 赵明, 等. 茶藨寄生“螃蟹脚”中黄酮醇及黄烷醇类化合物的分析[J]. *天然产物研究与开发*, 2013, 25(4):484.
- [23] 方敏, 王耀峰, 官智勇. 15种水果和33种蔬菜的抗氧化活性研究[J]. *食品科学*, 2008, 29(10):97.
- [24] 王晓宇. 葡萄酒抗氧化活性及其检测方法的研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2008.
- [25] 王宏雨. 食用菌抗氧化活性研究及竹荪抗氧化物质提取工艺优化[D]. 福州:福建农林大学, 2010.
- [26] 李会品. 啤酒抗氧化力评价及其与老化物质关系的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2013.



引用格式:胡金强,雷俊婷,景建洲,等. 食源性致病菌 PCR 检测技术研究进展[J]. 轻工学报,2016,31(3):49-56.

中图分类号:TS207.4 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.007

文章编号:2096-1553(2016)03-0049-08

食源性致病菌 PCR 检测技术研究进展

Advance in PCR detection technologies for foodborne pathogenic bacteria

胡金强^{1,2,3},雷俊婷¹,景建洲¹,孙新城¹,高辉¹,耿尧¹,
章银良¹,董彩文¹,姜春鹏¹

HU Jin-qiang^{1,2,3},LEI Jun-ting¹,JING Jian-zhou¹,SUN Xin-cheng¹,GAO Hui¹,
GENG Yao¹,ZHANG Yin-liang¹,DONG Cai-wen¹,JIANG Chun-peng¹

1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院,河南 郑州 450001;
2. 食品生产与安全河南省协同创新中心,河南 郑州 450001;
3. 河南省食品安全国际联合实验室,河南 郑州 450001

1. School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. He'nan Collaborative Innovation Center for Food Production and Safety, Zhengzhou 450001, China;

3. He'nan International Joint Laboratory for Food Safety, Zhengzhou 450001, China

关键词:

食源性致病菌;PCR
检测技术;食品安全

Key words:

foodborne pathogenic
bacteria;PCR detection
technology;food safety

摘要:食源性致病菌是诱发食品安全问题的重要隐患,在众多食源性致病菌检测技术中,PCR 检测技术因具有特异、敏感、简便、快速等优点而得以广泛应用。然而现有的包括多重 PCR 技术、实时荧光定量 PCR 技术、多重实时荧光定量 PCR 技术、IMS-多重实时荧光定量 PCR 技术、PCR-ELISA 技术、EMA/PMA-PCR 技术和 DPO-PCR 技术等在内的食源性致病菌 PCR 检测技术及其衍生技术仍存在成本高、效率低、质控差等缺陷,未来应向高灵敏度、高特异性、高通量、高重复性、简易、经济方向发展,以适应食源性致病菌对检测技术的要求。

收稿日期:2015-05-20

基金项目:国家自然科学基金项目(31201901);教育部留学回国人员科研启动基金项目(教外司留[2013]693号);河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(教高[2015]1032号);河南省教育厅科学技术重点研究项目(14A180025);郑州市科技攻关项目(20130857);郑州轻工业学院博士基金项目(2011BSJJ033);郑州轻工业学院青年骨干教师资助计划项目(2013QNGG02);郑州轻工业学院研究生创新基金项目(2014031)

作者简介:胡金强(1979—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为病原生物学、免疫学与食品安全。

Abstract: Foodborne pathogenic bacteria is the hidden danger of food safety. During many detection methods, PCR and PCR-derived technologies have advantages of sensible, specific, convenient and rapid, which have been widely used in the detection of foodborne pathogenic bacteria. At present, PCR detection technologies including multiple PCR, real-time PCR, multiple real-time PCR, IMS-multiplex real-time PCR, PCR-ELISA, EMA/PMA-PCR and DPO-PCR have defects such as high cost, low efficiency and poor quality control and need to be improved to meet the requirements of high sensibility, high specificity, high throughput, high reproducibility, convenience and economics for the detection of foodborne pathogenic bacteria.

0 引言

近年来,国内外食品安全形势严峻,食品安全事件频发,严重影响人们的身心健康与安全,也制约了食品工业的健康发展,其中食源性致病微生物所导致的食品安全问题占据了相当大的比重。而在人类的食物链中,大肠杆菌、沙门氏菌、金黄色葡萄球菌、单增李斯特菌等是极其重要的食源性致病菌^[1]。

德国2011年5月爆发由食源性肠出血性大肠杆菌 O104:H4 感染引起的溶血性尿毒综合征(HUS),确诊和疑似病例达2 000余例,死亡24例,疫情迅速蔓延至欧洲及美洲的15个国家^[2]。美国2011年下半年爆发一起由单增李斯特菌引起的食源性疾病事件,确诊病例达109例,波及美国24个州,是近十年来美国最严重的一起食源性疾病爆发事件^[3]。我国也同样面临这样的食品安全问题,卫生部每年能接到300—500件重大食物中毒事件的报告,共引起数百人死亡、1万多人中毒,食品工业的健康发展、消费者对食品行业的信心都受到很大的影响。因此,建立快速、灵敏的致病菌检测方法,控制食源性疾病,减少食品安全事件的发生势在必行。

传统致病菌检测方法由于操作步骤繁琐、周期长,已无法满足快速发展的食品行业对检测技术的需求^[4]。目前,食源性致病菌检测技术已由培养水平向分子水平方向发展,其中,PCR (Polymerase Chain Reaction) 检测技术因其能够大幅度提高检测的特异性与灵敏度,并具有高

通量、低成本、快速等优点,在食源性致病菌检测领域具有广阔的发展前景^[5]。本文就国内外食源性致病菌的PCR检测技术进行综述,以期为进一步开展食源性致病菌的快速鉴定、检测,以及食源性疾病的预防、诊断、治疗提供参考。

1 PCR 检测技术

1.1 传统 PCR 技术

传统PCR技术通过体外控温,将样品中的靶基因进行变性、退火与延伸,可使极少量特定基因片段扩增数百万倍。

杨晋等^[6]通过筛选构建的扩增内标确定内标添加量,应用新体系检测人工污染沙门氏菌的灵敏度可达3.2 CFU/mL,整个实验过程仅需8 h 增菌培养即可实现对沙门氏菌100%的特异性检出,同时能够有效避免假阴性结果。王丽丽等^[7]利用标记生物素与地高辛的引物,以及包被亲和素与抗地高辛抗体的层析试纸条对扩增产物进行检测,通过肉眼即可对红色条带进行结果判读,可替代对扩增产物的电泳分析与检测操作,实现一步法检测,操作方便。

目前,传统PCR技术已广泛应用于食源性致病菌检测的各个领域,对培养困难、损伤严重及抗原结构复杂的致病菌检测具有显著优势^[8]。然而,传统PCR技术在特异性、准确度等方面仍存在不足,需要进一步优化反应体系和反应条件,以实现特异性强、准确度高的检测^[9-10]。

1.2 多重 PCR 技术

多重PCR (multiplex PCR) 技术也称复合

PCR 技术,是从传统 PCR 技术基础上发展起来的,即在同一个反应体系中加入多对引物,同时扩增出多个靶基因片段,进而对多种致病菌或同一致病菌的多种靶基因进行特异性检测。

C. Timmons 等^[11]通过在引物的 5' 端加入一段富集 AT 的短基因片段对其进行修饰,在食源性致病菌检测中,经引物修饰的多重 PCR 技术比普通多重 PCR 技术的灵敏度提高 10 ~ 100 倍,该方法可同时检测大肠杆菌 O157 : H7 与沙门氏菌,检出限分别可达 100 CFU/mL 和 10 CFU/mL,已达到同时检测这两种病菌灵敏度的最高水平. M. Chandra 等^[12]利用纯化的 DNA 模板,通过优化退火温度、引物浓度等条件,实现单管菌落 PCR 技术一步法同时检测大肠杆菌与沙门氏菌,并可区别大肠杆菌的所有致病型,由于利用了热启动 PCR 技术,以大肠杆菌肠杆菌科致病型作为阳性对照,能够有效避免假阳性结果,特异性强。

多重 PCR 技术能够同时检测多种食源性致病菌,具有简便、高效、快速、高通量、省费用等优点^[13]. 另外,该技术通过优化设计引物与 PCR 反应条件,可进一步实现特异性强、灵敏度高的检测目的,目前已广泛应用于食源性致病菌检测及流行病学调查等领域^[14],但其敏感性不强,还有凝胶电泳污染^[15].

1.3 实时荧光定量 PCR 技术

实时荧光定量 PCR 技术是在传统 PCR 体系中加入荧光基团,利用荧光信号的出现顺序与强弱变化即时分析靶基因的拷贝数,再利用标准曲线对比已知量的标样,实现对未知样品实时定量检测的技术。

L. J. Wang 等^[16]利用叠氮溴化丙啶(PMA)和脱氧胆酸盐消除死细胞或损伤细胞的干扰,采用免疫磁珠分离法(IMS)有效捕获与富集目的致病菌,并通过实时荧光定量 PCR 技术对大肠杆菌 O157 : H7 进行定量检测,所建立的

IMS-SD-PMA-qPCR 方法能够大幅缩短检测时间、提高灵敏度,检出限达 100 CFU/mL. M. S. Cho 等^[17]利用编码调控蛋白基因的 DNA 序列作为靶基因,能够鉴别大肠杆菌 O157 血清的类型,特异性强,灵敏度可达 37 ~ 370 CFU/mL. 该法可避免利用传统目的基因(stx, slt, eae, hlyA, rfb 与 fliCH7 等)作为模板引发的检测结果缺乏特异性与灵敏度的问题。

实时荧光定量 PCR 技术可实现在封闭体系内扩增与实时定量检测,大幅降低污染的可能性. 该技术无需凝胶电泳步骤,操作简便,且具有特异性强、灵敏度高、准确度高、操作自动化等优点,在食源性致病菌检测中的应用越来越广泛^[18-19]. 实时荧光定量 PCR 技术成本高,需要昂贵仪器,检测致病菌单一^[20].

1.4 多重实时荧光定量 PCR 技术

多重实时荧光定量 PCR 技术是高通量的多重 PCR 技术与高灵敏度的实时荧光定量 PCR 技术相结合的新技术^[21]. 该技术在常规实时荧光定量 PCR 体系的基础上加入多条特异性引物,可实现对多种致病菌或单一致病菌的多个靶基因的实时定量检测。

P. Cremonesi 等^[22]利用水解探针、高度保守的 16S rRNA 基因与毒力基因设计引物,以致病菌株作为阳性对照,非致病菌株作为阴性对照,能够有效避免假阳性与假阴性检测结果,可同时检测 20 种食源性致病菌,检出限达 1 CFU/mL,将该方法应用于人工污染食品样品检测,检出限可达 100 ~ 1 000 CFU/mL. R. Gordillo 等^[23]利用 mRNA 对大肠杆菌 O157 : H7 细胞生存能力进行衡量,以 mRNA 与 DNA 为靶基因,在未富集细菌的条件下,人工污染食品样品的检出限达 10 ~ 100 CFU/g;若 37 °C 富集培养细菌 4 h,最低检出限达 1 CFU/g,灵敏度较高。

多重实时荧光定量 PCR 技术能够同时对

多种食源性致病菌进行实时定量检测,并且具有特异性强、灵敏度高、准确度高、操作简便、高通量等优点^[24]。目前,在食源性致病菌的检测中多重实时荧光定量 PCR 技术已得到快速发展^[25]。但同时多重实时荧光定量 PCR 技术具有检测成本高、需要昂贵仪器的缺点^[26]。

1.5 免疫磁珠 - 多重实时荧光定量 PCR 技术

免疫磁珠 - 多重实时荧光定量 PCR 技术是将免疫磁珠分离技术(IMS)与多重实时荧光定量 PCR 技术相结合的新技术^[27]。该技术利用偶联特异性抗体的磁珠与目的菌的抗原抗体进行反应,有效分离目的菌,进而对多种致病菌或单一致病菌的多个靶基因进行高特异性的实时定量检测。

马凯等^[28]利用纳米免疫磁球循环捕获靶细菌,提高分离与富集效率,通过溶菌酶破壁及增菌阶段加入 1% 甘氨酸抑制细胞壁生长,显著提高革兰氏阳性菌 DNA 的提取率;采用 BHQ 系列作为 PCR 探针的淬灭基团,避免由基团本身发射的荧光对实验的干扰,灵敏度较高,且可同时检测 3 种致病菌,检出限均低于 10 CFU/g。G. M. Baranzoni 等^[29]利用大肠杆菌 O104 特异性磁珠与乳胶凝集试剂偶联抗体,提高分离与检测的特异性,传统 PCR 技术无法检测经低温(4℃)处理 48 h 的食源性致病菌,应用该方法则能够准确识别靶细菌,并且对人工污染食品样品的检出限低于 1 CFU/g,灵敏度较高。

免疫磁珠分离技术是一种将食源性致病菌分离与富集的敏感而简单的方法^[30-31],将其与多重实时荧光定量 PCR 相结合的免疫磁珠 - 多重实时荧光定量 PCR 技术,实现了无需预增菌即可高特异性、高灵敏度、高准确度、高通量、快速、实时地检测多种食源性致病菌,在食源性致病菌检测领域具有广阔的发展前景^[32],但其检测成本高^[33]。

1.6 PCR-ELISA 技术

PCR-ELISA 技术是将传统酶联免疫吸附测定(ELISA)技术与 PCR 技术相结合的一种新型检测技术^[34]。该技术是致病菌基因序列经 PCR 扩增后,在微孔板上运用 ELISA 原理与酶标抗体进行固相或液相杂交,进而实现对靶基因高特异性与高灵敏度定量检测的技术。

王丹等^[35]在常规 PCR-ELISA 技术基础上,对引物与探针均进行标记,使得新体系的特异性再度增强,从而有效避免假阳性与假阴性的干扰。该技术对大肠杆菌 O157:H7 的最低检出限达 0.04 CFU/mL,灵敏度高。Y. H. Li 等^[36]利用两种种属特异性基因设计引物,利用不同 PCR 循环次数的细胞产量与 OD 值的关系建立回归方程组,并以最佳线性关系确定循环次数与检出限。该方法用于人工污染婴幼儿奶粉的阪崎肠杆菌检测中,在未预增菌条件下的检出限为 1.06×10^3 CFU/mL(传统 PCR 技术的检出限为 1.06×10^6 CFU/mL),经 10 h 预增菌后的检出限为 1 CFU/mL,灵敏度较高。

PCR-ELISA 技术比需要电泳检测的传统 PCR 技术的灵敏度高 10 ~ 100 倍,酶标仪读出结果客观,主观干扰小,而且无需在 PCR 扩增后对 DNA 产物进行电泳检测^[37]。此外,该技术还具有特异性强、操作简单、费用少等优点,现已应用于多种食源性致病菌检测领域^[38]。PCR - ELISA 技术操作周期较长,无法同时检测多种食源性致病菌^[39]。

1.7 EMA/PMA-PCR 技术

EMA/PMA-PCR 技术是将 DNA 染料叠氮溴化乙锭(EMA)或叠氮溴化丙锭(PMA)与传统 PCR 技术相结合,通过抑制死菌基因的扩增,从而实现高特异性扩增活菌靶基因检测的技术。

P. Elizaquivel 等^[40]利用 DNA 染料与 DNA 分子的结合特点,通过优化 DNA 染料(PMA 与

脱氧胆酸盐)的浓度配比,得到抑制3种致病菌90%以上活细胞的最佳浓度,进而利用PCR技术进行特异性检测.该方法可同时检测经大肠杆菌O157:H7和沙门氏菌及李斯特菌污染的食品样品,检出限可达100 CFU/g. VBNC(viable but non-culture)指处于“活的但非可培养”状态的微生物,此微生物体的细胞仍有代谢活性,但用传统PCR技术无法分离培养^[41]. L. D. Dinu等^[42]通过外界施以低温,利用致病菌混合物中死活细胞比例的检测信号对引物进行筛选,进而实现国内外首次通过PMA-PCR技术的VBNC细胞定量检测,该方法对大肠杆菌O157:H7的检出限达1 000 CFU/g.

EMA/PMA-PCR技术利用EMA/PMA对活菌与死菌进行区分,再运用PCR技术特异性地扩增活菌,进而有效避免漏检与假阳性检测结果^[43-44].该方法具有灵敏度高、准确性好、操作简单、高效、快速等优点,在食源性致病菌检测领域具有广阔的应用前景^[45],但其仅能检测单一食源性致病菌^[46].

1.8 DPO-PCR技术

DPO-PCR技术是利用高特异性的DPO引物替代传统PCR引物进行PCR扩增的新型检测技术^[47].

徐义刚等^[48]以大肠杆菌O157:H7的rfbE基因为靶基因设计一对DPO引物,与传统PCR引物相比,DPO引物不需要对引物参数与退火温度进行反复优化,仍能够保持高效扩增,并能有效避免假阳性结果,该方法对大肠杆菌O157:H7的检出限达94 CFU/mL. Y. G. Xu等^[49]利用DPO引物与DNA模板脱离,终止PCR反应,进而有效阻断非特异性扩增与假阳性的检测结果,特异性较强,以单增李斯特菌的iap基因作为靶基因设计特异性DPO引物,新建立的DPO-PCR反应体系的退火温度范围为48~68℃,无需对反应体系进行优化,对单增

李斯特菌的检出限达151 CFU/mL,灵敏度高.

DPO引物自身及引物之间很少形成二级结构,故无需优化引物参数,操作步骤简单^[50]. DPO-PCR技术具有退火温度范围宽、特异性强、设计简单等优点,在食源性致病菌检测中具有较高的应用价值与广阔的应用前景^[51]. DPO-PCR技术敏感性不高,无法实现高通量的检测.

2 结语

传统的食源性致病菌检测技术(如分离培养、生化鉴定)无法对难培养或不可培养的致病菌进行检测,存在特异性差、操作繁琐、耗时等缺点,无法实现及时有效的检测.随着分子生物学的快速发展,PCR技术及其衍生技术已成为国内外食源性致病菌检测领域的研究热点,但这些技术仍然存在一定的缺陷,例如,多重PCR技术较易产生假阳性与假阴性检测结果,实时荧光定量PCR技术成本较高,免疫磁珠-多重实时荧光定量PCR技术较易产生杂菌交叉反应,PCR-ELISA技术污染问题较严重等.因此,这些技术仍需进一步完善,以促进PCR技术及其衍生技术在食源性致病菌检测中的应用与推广.

总之,在不久的将来,食源性致病菌的检测技术将逐步向灵敏度高、特异性强、通量高、重复性好、简易、经济的方向发展,为我国开展食源性致病菌的快速鉴定、检测,以及食源性疾病的预防、诊断、治疗提供可靠的检测手段.这将为公共卫生、营养健康、饮食习惯、疾病预防事业以及食品工业的健康快速发展做出贡献.

参考文献:

- [1] XU Y G, CUI L C, TIAN C Y, et al. A multiplex polymerase chain reaction coupled with high-performance liquid chromatography assay for

- simultaneous detection of six foodborne pathogens[J]. Food control, 2012, 25(2):778.
- [2] IJIMA Y, HONDA T. Characteristics and molecular biology of verotoxin produced by enterohemorrhagic *Escherichia coli*. [J]. Nippon rinsho, 1997, 55(3):646.
- [3] 赵玉洁. 以科学精神共同应对全球挑战——2012年国际食品安全论坛在京举办[J]. 食品工业科技, 2012, 33(9):16.
- [4] ABUBAKAR I, IRVINE L, ALDUS C F, et al. A systematic review of the clinical, public health and cost-effectiveness of rapid diagnostic tests for the detection and identification of bacterial intestinal pathogens in faeces and food [J]. Health technology assessment, 2007, 11(36):1.
- [5] BABU L, REDDY P, MURALI H S, et al. Optimization and evaluation of a multiplex PCR for simultaneous detection of prominent foodborne pathogens of *Enterobacteriaceae* [J]. Annals of microbiology, 2013, 63(4):1591.
- [6] 杨晋, 曾庆梅, 张笛, 等. 添加扩增内标的沙门氏菌 PCR 检测方法[J]. 生物技术通报, 2014(7):54.
- [7] 王丽丽, 赵瑜, 唐慧林, 等. 食品中单增李斯特菌 PCR-NALF 检测方法[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(11):194.
- [8] 杨胜男, 郑增忍, 张乐萃, 等. 空肠弯曲菌的培养及其 PCR 鉴定研究[J]. 动物医学进展, 2012, 33(12):138.
- [9] WANG L X, MUSTAPHA A. EMA-Real-Time PCR as a reliable method or detection of viable *Salmonella* in chicken and eggs[J]. Journal of food science, 2010, 75(3):134.
- [10] 郑鸣, 边传周, 刘仲敏. Chelex 法结合环介导间接聚合酶链式反应检测肉制品单增李斯特菌[J]. 食品科学, 2012, 33(10):190.
- [11] TIMMONS C, DOBHAL S, FLETCHER J, et al. Primers with 5' flaps improve the efficiency and sensitivity of multiplex PCR assays for the detection of *Salmonella* and *Escherichia coli* O157 : H7 [J]. Journal of food protection, 2013, 76(4):668.
- [12] CHANDRA M, CHENG P, RONDEAU G, et al. A single step multiplex PCR for identification of six diarrheagenic *E. coli* pathotypes and *Salmonella* [J]. International journal of medical microbiology, 2013, 303(4):210.
- [13] WANG Y X, ZHAO P F, ZHANG H L, et al. A simple and rapid realtime PCR assay for the detection of *Shigella* and *Escherichia coli* species in raw milk [J]. Journal für verbraucher-schutz und lebensmittelsicherheit, 2013, 8(4):313.
- [14] KAO C C, LIU M F, LIN C F, et al. Antimicrobial susceptibility and multiplex PCR screening of *AmpC* genes from isolates of *Enterobacter cloacae*, *Citrobacter freundii*, and *Serratia marcescens*. [J]. Journal of microbiology, immunology and infection, 2010, 43(3):180.
- [15] 魏霜, 冼钰茵, 赵晖, 等. 多重 PCR 检测四种食源性病原弧菌[J]. 中国农业科学, 2013, 46(8):1682.
- [16] WANG L J, LI P, ZHANG Z H, et al. Rapid and accurate detection of viable *Escherichia coli* O157 : H7 in milk using a combined IMS, sodium deoxycholate, PMA and real-time quantitative PCR process [J]. Food control, 2014, 36(1):119.
- [17] CHO M S, JOH K, AHN T Y, et al. Improved PCR assay for the specific detection and quantitation of *Escherichia coli* serotype O157 in water [J]. Applied microbiology and biotechnology, 2014, 98(18):7869.
- [18] LEE J L, LEVIN R E. Detection of 5 CFU/g of *Escherichia coli* O157 : H7 on lettuce using activated charcoal and real-time PCR without enrichment [J]. Food microbiology, 2011, 28

- (3):562.
- [19] 杜雄伟,李叶,江洁,等.肉制品中沙门氏菌 *invA* 基因实时荧光定量 PCR 检测方法的建立[J].食品工业科技,2013,34(12):68.
- [20] 邵美丽,许岩,刘思国,等. TaqMan 探针实时定量 PCR 检测肉中金黄色葡萄球菌的研究[J].食品工业,2013,34(3):109.
- [21] 周慧,支竹伟,刘涵,等.多重实时荧光定量 PCR 检测肴肉中的特定腐败菌[J].粮食与食品工业,2014,21(3):86.
- [22] CREMONESI P, PISANI L F, LECCHI C, et al. Development of 23 individual TaqMan[®] real-time PCR assays for identifying common food-borne pathogens using a single set of amplification conditions [J]. Food microbiology, 2014, 43:35.
- [23] GORDILLO R, RODRIGUEZ A, WERNING M, et al. Quantification of viable *Escherichia coli* O157:H7 in meat products by duplex real-time PCR assays [J]. Meat science, 2014, 96(2):964.
- [24] KÖPPEL R, KUSLYTE A R, TOLIDO I, et al. Nonplex real-time PCR detection of *Listeria monocytogenes*, *Campylobacter*, *Salmonella* and enteropathogenic *E. coli* after universal enrichment in food samples [J]. European food research and technology, 2013, 237(3):315.
- [25] 邵美丽,董鑫,赵燕丽,等.单增李斯特菌和金黄色葡萄球菌双重荧光定量 PCR 检测方法建立[J].食品科学,2013,34(16):169.
- [26] 索标,滕要辉,艾志录,等.食源性致病菌多重荧光 PCR 检测扩增内标的构建及评价[J].食品与发酵工业,2011,37(8):148.
- [27] GUY R A, TREMBLAY D, BEAUSOLEIL L, et al. Quantification of *E. coli* O157 and STEC in feces of farm animals using direct multiplex real time PCR (qPCR) and a modified most probable number assay comprised of immunomagnetic bead separation and qPCR detection [J]. Journal of microbiological methods, 2014, 99:44.
- [28] 马凯,李宝明,白羽,等.基于免疫磁分离的三重荧光定量 PCR 检测食品中沙门氏菌、志贺氏菌和金黄色葡萄球菌[J].微生物学通报,2014,41(11):2369.
- [29] BARANZONI G M, FRATAMICO P M, RUBIO F, et al. Detection and isolation of Shiga toxin-producing *Escherichia coli* (STEC) O104 from sprouts [J]. International journal of food microbiology, 2014, 173:99.
- [30] 闻一鸣,李志清,童吉宇,等.免疫磁珠富集技术联合选择性培养基快速检测单增李斯特菌[J].生物工程学报,2012,29(5):672.
- [31] 胡金强,雷俊婷,詹丽娟,等.免疫学技术在食源性微生物检测中的应用综述[J].郑州轻工业学院(自然科学版),2014,29(3):7.
- [32] DELBEKE S, CEUPPENS S, HOLVOET K, et al. Multiplex real-time PCR and culture methods for detection of Shiga toxin-producing *Escherichia coli* and *Salmonella* Thompson in strawberries, a lettuce mix and basil [J]. International journal of food microbiology, 2015, 193:1.
- [33] Rebecca AG, Donald T, Louise B, et al. Quantification of *E. coli* O157 and STEC in feces of farm animals using direct multiplex real time PCR (qPCR) and a modified most probable number assay comprised of immunomagnetic bead separation and qPCR detection [J]. Journal of microbiological methods, 2014, 99:44.
- [34] 谭炳乾,何启盖,肖军,等.建立 PCR-ELISA 方法检测单核细胞增多性李斯特菌[J].农业生物技术学报,2008,16(4):670.
- [35] 王丹,刘金华,史艳宇,等.大肠杆菌 O157:H7 PCR-ELISA 检测方法的建立[J].黑龙江畜牧兽医,2014(6):128.
- [36] LI Y H, CAO L, ZHANG C, et al. Development

- and evaluation of a PCR-ELISA assay for the detection and quantification of *Cronobacter spp.* [J]. International dairy journal, 2013, 33(1): 27.
- [37] 谭炳乾,何启盖,肖军,等. 建立 PCR-ELISA 方法检测单核细胞增多性李斯特菌[J]. 农业生物技术学报, 2008, 16(4): 670.
- [38] PERELLE S, DILASSER F, GROUT J, et al. Screening food raw materials for the presence of the world's most frequent clinical cases of Shiga toxin-encoding *Escherichia coli* O26, O103, O111, O145 and O157[J]. International journal of food microbiology, 2007, 113(3): 284.
- [39] 史艳宇,刘金华,薛力刚,等. PCR-ELISA 法检测食品中空肠弯曲菌[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 246.
- [40] ELIZAQUIVEL P, SANCHEZ G, AZNAR R. Quantitative detection of viable foodborne *E. coli* O157 : H7, *Listeria monocytogenes* and *Salmonella* in fresh-cut vegetables combining propidium monoazide and real-time PCR [J]. Food control, 2012, 25(2): 704.
- [41] 丁林贤,苏晓梅,横田明. 活的但非可培养(VBNC)状态菌的研究进展[J]. 微生物学报, 2011, 51(7): 858.
- [42] DINU L D, BACH S. Detection of viable but non-culturable *Escherichia coli* O157 : H7 from vegetable samples using quantitative PCR with propidium monoazide and immunological assays [J]. Food control, 2013, 31(2): 268.
- [43] 高延玲,狄元冉,李金磊,等. EMA 与 PCR 结合检测大肠杆菌 O157 方法的研究[J]. 畜牧与饲料科学, 2014, 35(10): 9.
- [44] 胡金强,雷俊婷,詹丽娟,等. 食源性微生物的分子生物学检测方法的研究进展[J]. 食品工业, 2014, 35(7): 201.
- [45] 刘艳艳,柳增善,卢士英,等. 灭菌乳中活阪崎肠杆菌 PMA-PCR 检测方法的建立[J]. 中国畜牧兽医, 2014, 41(2): 65.
- [46] Wang L J, Li P, Zhang Z H, et al. Rapid and accurate detection of viable *Escherichia coli* O157 : H7 in milk using a combined IMS, sodium deoxycholate, PMA and real-time quantitative PCR process [J]. Food Control, 2014, 36: 119.
- [47] THIERRY S, HAMIDJAJA R A, GIRAULT G, et al. A multiplex bead-based suspension array assay for interrogation of phylogenetically informative single nucleotide polymorphisms for *Bacillus anthracis* [J]. Journal of microbiological methods, 2013, 95(3): 357.
- [48] 徐义刚,李丹丹,崔丽春,等. 应用 DPO-PCR 技术检测肠出血性大肠杆菌 O157 : H7 [J]. 食品科学, 2014, 35(8): 160.
- [49] XU Y G, LI D D, ZHANG B Q, et al. Dual-priming primers-based PCR method for specific detection of *Listeria monocytogenes* [J]. Science and technology of food industry, 2014, 35(10): 86.
- [50] KIM J K, LEE H J, LEE Y J, et al. Direct detection of lamivudine-resistant hepatitis B virus mutants by a multiplex PCR using dual-priming oligonucleotide primers [J]. Journal of virological methods, 2008, 149(1): 76.
- [51] 徐义刚,李丹丹,刘忠梅,等. 应用 DPO-PCR 方法特异性检测志贺氏菌[J]. 中国畜牧兽医, 2014, 41(3): 28.



引用格式:陈鹿民,谭跃奎,黄俊.基于有限元方法的纵切机床自适应同步回转导套机构的优化设计[J].轻工学报,2016,31(3):57-87.

中图分类号:TP202 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.008

文章编号:2096-1553(2016)03-0057-06

基于有限元方法的纵切机床自适应同步回转导套机构的优化设计

Optimization design of adaptive synchronous ratary guide sleeve mechanism of Swiss type machine tool based on finite element method

陈鹿民¹,谭跃奎¹,黄俊²

CHEN Lu-min¹, TAN Yue-kui¹, HUANG Jun²

关键词:

纵切机床;自适应同步
回转导套;弹簧夹头;碟
形弹簧

Key words:

Swiss type machine tool;
adaptive synchronous;
ratary guide sleeve;
spring collect; disc
spring

1. 郑州轻工业学院 机电工程学院,河南 郑州 450002;

2. 昶扬电线电缆有限公司 精机事业部,广东 东莞 523525

1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. Precision Machine Division, Changyang Wire and Cable Co., Ltd., Dongguan 523525, China

摘要:针对数控纵切机床中普通导套机构无法实时消除由棒料直径公差引起的导套与棒料之间存在间隙,加工工件易产生挠曲变形的问题,优化设计了一种自适应同步回转导套机构:通过 ABAQUS 建立弹簧夹头的有限元模型并进行仿真,得到多项式拟合曲线,将拟合曲线与 Matlab 中的 Fmincon 优化算法结合,确定了碟形弹簧的结构参数,从而使工件的挠曲变形程度降低了 35.71%。

收稿日期:2016-01-04

作者简介:陈鹿民(1963—),男,河南省郑州市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为航天器机构动力学、机器人与机电一体化设备。

Abstract: For CNC Swiss type machine tool, conventional guide sleeve mechanism can not eliminate the gap between the guide sleeve and the bar material which is caused by the diameter tolerance of the bar material in real time, and brings problem of bending deformation of machining workpiece. The research came up with a kind of adaptive synchronous rotary guide mechanism in optimization design: By ABAQUS software, the research established finite element model about spring collect and simulation and obtained polynomial fitting curve. Then fitting curve was combined with the Fmincon optimization algorithm in Matlab to determine the structure parameters of the disc spring. Compare to conventional guide sleeve, the deflection of the workpiece was reduced by 35.71%.

0 引言

随着机械制造技术的发展,近年来关于纵切机床的制造技术备受国内外学者关注.李斌^[1]开发了数控纵切自动车床的CAD/CAM自动编程系统,使此类数控机床的程序编制得到简化,同时提高了零件加工效率;王志宏等^[2]开发了数控纵切车床电主轴数字化设计分析系统,对提高企业的电主轴设计效率有一定的促进作用;林晓旭等^[3-4]就目前市场上纵切机床的整体布局和导套机构进行了较为细致的介绍;E. H. Cheng等^[5-6]利用日本星精密生产的Star SR-20R型纵切机床,研究了钛种植牙上深的内螺纹的加工应用. K. Y. Lin等^[7]对钛合金和不锈钢材质的整形种植体(动力髌螺钉)在纵切机床上的多边形同步加工应用进行了研究.

国内外针对纵切机床的研究主要集中在制造服务、整体布局和加工应用方面,而对导套机构的研究较少.本文拟优化设计一种自适应同步回转导套机构,以期能够及时消除棒料与导套之间的间隙,减小工件挠曲变形,从而改善零件加工过程出现的椭圆度,并通过有限元方法和优化算法确定相关参数.

1 同步回转导套

数控纵切机床与普通机床的加工特点有显著区别(如图1所示).普通机床为完成切削任务,主轴夹持棒料做旋转运动,刀具做横向进给和纵向进给.而数控纵切机床主轴不仅夹持棒

料做旋转运动,还要完成纵向进给,刀具只做横向进给,并且导套和主轴由不同电机驱动、作同步旋转运动,从而保证棒料与导套之间无相对转动,避免导套磨损.

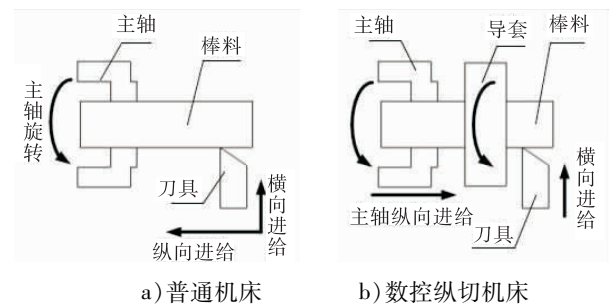


图1 数控纵切机床与普通机床加工特点对比

Fig. 1 Comparison of processing characteristics between conventional machine tool and CNC Swiss type machine tool

为适应不同直径公差棒料,在棒料与导套之间设计有花瓣式弹簧夹头.数控纵切机床中的导套机构在加工过程中起着至关重要的作用,能够减小加工工件的挠曲变形.

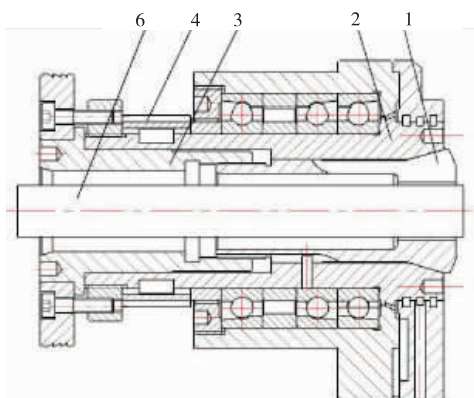
1.1 普通同步回转导套

用于数控纵切机床加工的棒料,直径公差一般控制在 $\pm 20 \mu\text{m}$.对普通同步回转导套(见图2a),加工前会筛选一批直径尺寸公差不大的棒料来加工.加工时让棒料通过导套,旋紧调节螺母,调节螺母不做轴向运动,而由弹簧夹头做轴向运动.由于旋转套锥面的约束关系,弹簧夹头前端收缩,以减小棒料与弹簧夹头之间的间隙.一般操作人员会预留 $10 \mu\text{m}$ 的间隙,保证该批棒料顺利通过.

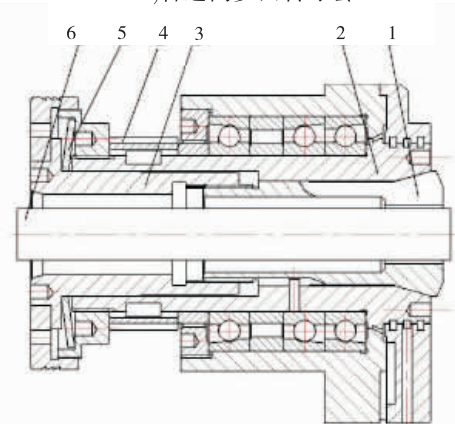
虽然普通同步回转导套已经很大程度上减小了工件在切削时产生的挠度,但是仍然存在一定间隙,会对加工精度造成不利影响.因此,本文设计自适应同步回转导套,以彻底消除间隙,进一步减小切削时产生的挠度,提高加工精度.

1.2 自适应同步回转导套

由于上述普通同步回转导套在加工中保持直径不变,当直径较小的棒料通过时不可避免地存在间隙,导致工件挠曲变形,从而形成椭圆度.而自适应同步回转导套(见图2b))的设计,希望通过碟簧的弹性压紧作用,保证在整个公差带内弹簧夹头与棒料之间的间隙始终为0,从而有效降低加工不良率,改善上述加工质量问题.



a)普通同步回转导套



b)自适应同步回转导套

1. 弹簧夹头 2. 旋转套 3. 调节螺母 4. 同步轮
5. 碟形弹簧 6. 待加工棒料

图2 两种同步回转导套工作原理对比

Fig. 2 Comparison of working principle of two kinds of synchronous rotary guide sleeve

但是,由于导套弹性变形能力有限,不同直径的棒料需要选择不同大小的弹簧夹头.以公称直径10.0 mm的棒料所用弹簧夹头为例,制作一根直径为9.98 mm的芯棒,加工前插入导套,旋紧螺母至刚好不能旋动为止.棒料纵向进给时,若棒料的直径增大,那么弹簧夹头被撑开,其变形量减小,而碟簧被压缩,变形增大;若棒料的直径减小,在碟簧弹性恢复力的作用下弹簧夹头被向后拉动,消除间隙,弹簧夹头变形量增加,而碟簧变形量减小.

数控纵切机床自适应同步回转导套中,碟簧的设计思路如图3所示.普通同步回转导套棒料与弹簧夹头之间间隙为10 μm,而自适应同步回转导套两者间隙为0,故能实时消除加工过程的间隙,而普通同步回转导套则不能.

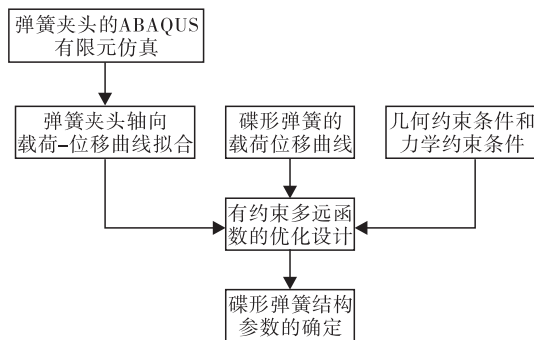


图3 碟簧设计思路

Fig. 3 Design idea of disc spring

2 弹簧夹头的 ABAQUS 仿真和相关物理特性的曲线拟合

根据文献[8]的有限元模型,本文采用ABAQUS软件对弹簧夹头进行有限元仿真计算,获得弹簧夹头变形特性.

2.1 弹簧夹头的有限元模型

自适应同步回转导套所用弹簧夹头如图4a)所示,前端面被三等分,形成3个悬臂梁.因为弹簧夹头具有结构对称性,本研究取其1/3作为有限元分析对象.不考虑旋转套的变形,只考虑弹簧夹头悬臂梁部分的弯曲弹性变形.边

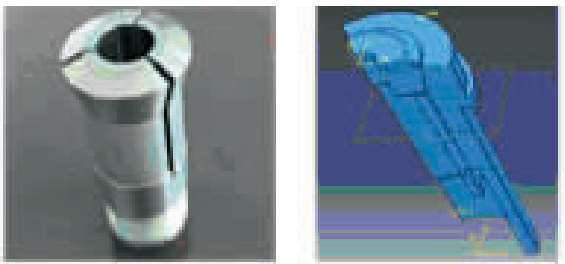
界条件为旋转套完全固定,弹簧夹头后端面施加轴向位移载荷。

2.2 弹簧夹头有限元仿真结果

弹簧夹头的 ABAQUS 仿真结果见图 5。由此得出以下结论:在位移云图中,弹簧夹头最大径向位移发生在弹簧夹头内径中点处;在应力云图中,弹簧夹头与旋转套的接触点沿弹簧夹头锥面边界线滑动。

2.3 仿真数据曲线拟合

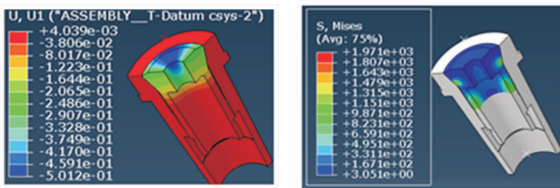
将 ABAQUS 中的仿真数据导入 Matlab 中,进行多项式曲线拟合,得到弹簧夹头单瓣卡爪



a) 弹簧夹头原型 b) 弹簧夹头有限元模型

图 4 弹簧夹头有限元模型

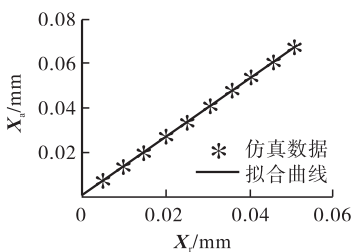
Fig. 4 A finite element model of spring collect



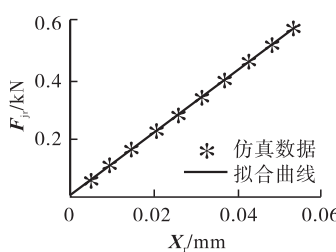
a) 位移云图 b) 应力云图

图 5 弹簧夹头有限元仿真结果

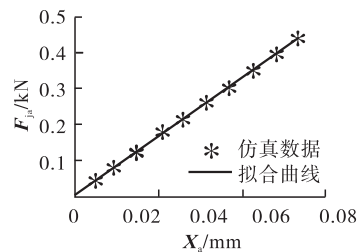
Fig. 5 Result of finite element simulation of spring collect



a) 轴向位移-径向位移



b) 径向夹紧力-径向位移



c) 轴向夹紧力-轴向位移

图 6 拟合曲线

Fig. 6 Fitting curve

的相关物理特性。

弹簧夹头径向位移与轴向位移之间的关系

$$X_a = 1.375X_r$$

弹簧夹头径向位移与夹紧力径向分量之间的关系

$$F_{jr} = 11\ 440X_r$$

弹簧夹头轴向位移与夹紧力轴向分量之间的关系

$$F_{ja} = K_{ja}X_a = 6\ 500X_a \quad (1)$$

拟合曲线如图 6 所示。在图 6(a), b) 和 c) 中,拟合数据与仿真数据的最大相对误差分别为 4.52%, 4.07% 和 1.5%, 均在 5% 以内。仿真过程中虽然考虑了几何非线性和接触非线性因素,但是因为弹簧夹头的变形量非常小,仿真曲线仍然表现出非常强的线性特性。

3 碟形弹簧的设计

受安装空间限制(轴向较短、径向较大),自适应同步回转导套机构采用了图 7 所示的无支撑碟形弹簧。该类碟形弹簧的载荷位移曲线公式^[9]为

$$F_d = -\frac{4E}{1-\mu^2} \cdot \frac{t^4}{D^2} \cdot$$

$$\frac{X_a}{t} \left[\left(\frac{h_0}{t} - \frac{X_a}{t} \right) \left(\frac{h_0}{t} - \frac{X_a}{2t} \right) \frac{1}{K_1} + 1 \right] \quad (2)$$

其中, $K_1 = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{[(C-1)/C]^2}{[(C+1)/C] - 2/\ln C}$, $C = D/d$,

碟形弹簧的材料一般选择 65 Mn, 所以泊松比

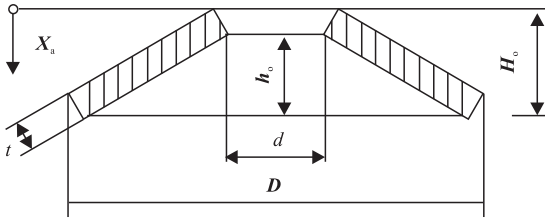


图7 碟形弹簧结构参数

Fig. 7 Structure parameters of disc spring

$\mu = 0.3$, 弹性模量 $E = 200\ 000$ MPa.

设计过程中,希望碟簧的载荷位移曲线和弹簧夹头的轴向载荷位移曲线尽可能一致,即在相同位移情况下碟簧和弹簧夹头产生的载荷相等.但是,根据公式②,碟形弹簧的载荷位移曲线是一个关于轴向位移的三次曲线,而弹簧夹头在轴向位移上表现出来的载荷位移曲线为一次曲线,两条曲线无法做到完全重合.但是,碟簧和弹簧夹头在某一相同位移处的载荷有可能相等,即弹簧夹头轴向载荷-位移的直线段与碟簧载荷与位移的三次曲线相交于一点,如图8所示.本研究将此位移与棒料直径下极限相对应.

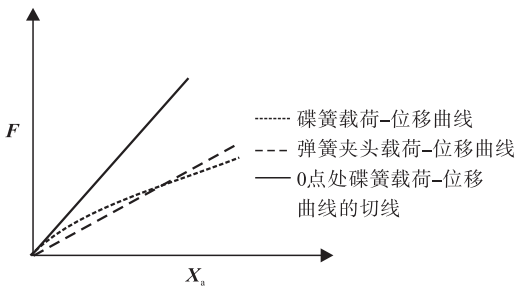


图8 目标函数建立示意图

Fig. 8 Schematic diagram of objective function

1) 设计变量. 设计变量见图7中的 t, D, d, h_0 .

2) 目标函数. 分析碟簧的载荷-位移曲线公式可得,曲线为开口向下的“凸”形曲线,刚度呈软特性,而弹簧夹头表现出来的是一条直线.设计碟簧时,希望碟簧的载荷-位移曲线在0点处的切线与弹簧夹头的载荷位移曲线的斜率的差值越小越好(见图8),这样能在一定程度

上表征两条载荷-位移曲线的逼近程度,那么

$$\min f(t, D, d, h_0) = F'_d(0) - K_{ja}$$

其中, $F'_d(0)$ 为碟形弹簧载荷-位移曲线在0点处的切线, K_{ja} 为弹簧夹头轴向刚度,由式①可得,取值为 $6\ 500$ N/mm.

3) 约束条件. 几何约束条件如下:

$$1\ \text{mm} < h_0 = 2.5\ \text{mm}; 37\ \text{mm} \leq d < 40\ \text{mm};$$

$$60\ \text{mm} \leq D < 67\ \text{mm}; 1\ \text{mm} < t < 2\ \text{mm}.$$

力学约束如下:自适应系统的设计,希望在棒料的下偏差出现时,弹簧夹头对棒料的压力为0,此时有

$$F_d(X_{ad}) = 3F_{ja}(X_{ad})$$

$$X_{ad} = 1.375 \frac{D_{\max}^i - D_d^d}{2}$$

这是一个有约束多元函数求最小值问题.其中, X_{ad} 为棒料直径下极限尺寸对应的轴向位移, D_{\max}^i 为弹簧夹头未弹性变形时的内径, D_d^d 为棒料直径下极限尺寸.

利用 Matlab 的 Fmincon 函数进行优化计算,可得满足条件的设计变量为 $t = 1$ mm, $D = 66$ mm, $d = 37$ mm, $h_0 = 1.83$ mm,得到的碟簧载荷-位移图像如图9所示.

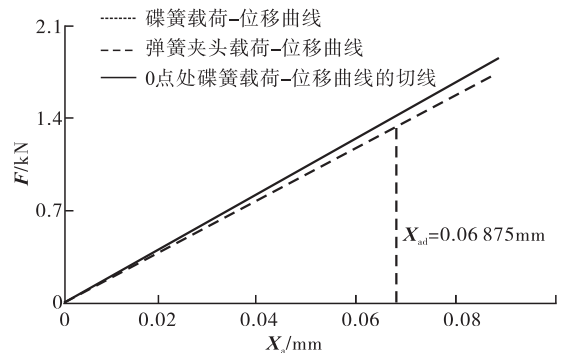


图9 由优化算法得到的函数图像

Fig. 9 Function image obtained by optimization algorithm

4 两种导套对工件挠曲变形影响的对比研究

图10为传统导套与自适应同步回转导套

Probe Values

Select from viewport Key-in label Select a display group

Probe: Nodes Components: Selected

Value for Attached elements: 40, 42

<input type="checkbox"/>	Part Instance	Node ID	Orig. Coords	Def. Coords	Attached elements	U, U1 (ASSEMBLY_CY)
	BAR-1	27	4.97255, 34.5!	4.96326, 34.!	40, 42	-0.00915309

a) 自适应回转导套对工件挠曲变形大小的影响

Probe Values

Select from viewport Key-in label Select a display group

Probe: Nodes Components: Selected

Value for Attached elements: 40, 42

<input type="checkbox"/>	Part Instance	Node ID	Orig. Coords	Def. Coords	Attached elements	U, U1 (ASSEMBLY_CY)
	BAR-1	27	4.97255, 34.5!	4.95828, 34.!	40, 42	-0.0141082

b) 传统导套对工件挠曲变形大小的影响

图 10 两种导套对工件挠曲变形的影响

Figure10 Influence of two kinds of guide sleeve on the deflection of workpiece

对工件挠曲变形的影响. 在相同径向载荷作用下, 自适应同步回转导套中加工棒料的挠曲变形大小为 $9 \mu\text{m}$ (见图 10a) 所示); 而传统导套中加工棒料的挠曲变形大小为 $14 \mu\text{m}$ (见图 10b) 所示).

由仿真结果分析可得, 在相同径向载荷的作用下, 自适应同步回转导套改善工件挠曲变形的能力优于传统回转导套, 将工件的挠曲变形程度降低了 35.71%.

5 结论

为了消除导套与棒料之间的间隙, 减小加工过程中由工件挠曲变形产生的椭圆度问题, 本文优化设计了具有自适应功能的纵切机床同步回转导套机构: 通过 ABAQUS 有限元软件建立了该导套中的弹簧夹头有限元模型并仿真, 得到了其载荷 - 位移特性呈现出线性关系, 对仿真数据进行了多项式曲线拟合, 拟合曲线的相对误差在 $\pm 5\%$ 以内; 将拟合曲线与 Matlab 中的 fmincon 优化函数相结合对该导套中的碟

簧的结构参数进行了优化计算, 确定了碟簧结构参数为 $t = 1 \text{ mm}$, $D = 66 \text{ mm}$, $d = 37 \text{ mm}$, $h_0 = 1.83 \text{ mm}$. 相对于传统导套, 自适应同步回转导套将工件的挠曲变形降低了 35.71%.

参考文献:

[1] 李斌. 数控纵切机床 CAD/CAM 自动编程方案的设计[D]. 成都: 四川大学, 2006.

[2] 王志宏, 殷国富, 米良, 等. 数控纵切车床电主轴数字化设计分析系统研究[J]. 工具技术, 2010, 44 (5): 67.

[3] 林晓旭, 张洪庆, 姚宇. 数控纵切机床整机布局研究[J]. 机械工程师, 2014(3): 190.

[4] 林晓旭, 王喆. 纵切机床导套关键技术研究[J]. 制造技术与机床, 2014(11): 59.

[5] CHENG E H, TSAI T L, LIN M J, et al. Study of using internal thread whirling in machining titanium dental implant [J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 268 - 270: 436.



引用格式:李浩,密尚华,罗国富. 基于 Petri 网的复杂装备服务业务流程建模方法[J]. 轻工学报,2016,31(3):63-73.

中图分类号:TH17 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.009

文章编号:2096-1553(2016)03-0063-11

基于 Petri 网的复杂装备服务业务流程建模方法

A service business process modeling method of complex equipment based on Petri nets

李浩,密尚华,罗国富

LI Hao, MI Shang-hua, LUO Guo-fu

郑州轻工业学院 机电工程学院,河南 郑州 450002

College of Mechanical and Electrical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

关键词:

复杂装备业务流程建模;服务全生命周期;Petri 网

Key words:

complex equipment business process modeling; service life cycle; Petri nets

摘要:为了理顺复杂装备服务业务流程中各参与元素及其在流程中的位置和作用,提出了一种基于 Petri 网的复杂装备服务全生命周期业务流程建模方法:对复杂装备服务全生命周期进行了时间区间界定和服务业务的服务初期、中期、后期三阶段划分,通过分析服务业务通用构成要素,给出基于 Petri 网的业务活动逻辑发生关系模型和建模步骤.以某矿石类制造企业的大型立磨复杂装备建模为例,通过可达标识图验证了方法的正确性.本方法能为复杂装备服务业务过程优化提供决策支持.

收稿日期:2016-01-12

基金项目:国家科技支撑计划项目(2015BAF32B04);河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(2014GGJS-083);河南省科技创新人才计划项目(164200510004);郑州轻工业学院研究生科技创新基金资助项目

作者简介:李浩(1981—),男,河南省唐河县人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为设计方法学、制造服务、产品生命周期管理.

Abstract: In order to identify the elements of complex equipment service process and its positions and roles, a business process modeling method of complex equipment based on Petri nets in service life cycle was presented. The time interval boundary was defined and the three-stage division of services business including early, middle and end stage was finished. Then, in analysis of the common elements of service business, and business activity relationship models and modeling steps based on Petri nets were given. Finally, taking the modeling of the large vertical mill of ore class manufacturing enterprises as an example, the proposed method was verified by using reachability graph. The research could provide decision-making support for the service business process optimization of complex equipment.

0 引言

复杂装备具有单件产品价值大、结构复杂、技术复杂性高、运行生命周期长、运行工况复杂、生命周期管理难度大等特点,相关设备在生命周期运行过程中有较多的大修、维护、一般维修与改造等情况,一旦设备出现故障,将影响用户的生产,造成重大经济损失.因此,如何预测预警故障,变被动维修为主动维护,大幅降低故障发生率,延长设备使用寿命,提高故障诊断及维护的快速性和准确性,是复杂装备用户的迫切需求.而复杂装备的原始设备制造企业作为核心专业技术的掌握者,在提供 MRO (Maintenance, Repair & Operations) 服务上有不可取代的技术优势.近年来,由于全球化压力、环境资源压力、高技术压力和客户个性化需求等的驱动,以及企业盈利中心两端化等众多因素的影响,通过制造服务价值增值来获得持续利润成为当前复杂装备制造企业发展的新方向^[1-2].因此,设备制造商利用所具备的技术优势,通过开展产品全生命周期的制造服务业务来获得产品附加价值,创造企业效益及获得市场竞争优势,既是可以实现制造企业和客户双赢的选择,也是复杂装备制造企业未来发展和变革的出路^[3].

客户满意度是制造企业开展制造服务业务成败的最终评判标准,而客户满意度是客户在设备提供商服务业务的开展过程中形成的.因此,要提高客户满意度,就要针对服务业务流程

进行有效管理和优化.复杂装备生命周期存在多种类型的制造服务业务,且业务开展过程中涉及企业内部多部门、外部服务商、客户、零配件商等多个复杂利益体,服务业务的开展需要解决服务业务流程的有效管理和优化等难题.对此,可运用有效的建模工具对服务业务流程进行建模与优化,以便于整个业务流程的有效开展与执行,提高客户满意度.

服务建模研究方面,G. L. Shostack^[4-5]分别从可配置设计角度提出了产品/服务的分子结构建模法和服务蓝图法. C. Congram 等^[6]通过结构化分析设计技术建立了一种自顶向下的形式化服务建模方法.王略等^[7]运用反馈控制系统的研究方法建立了服务过程模型. H. J. Bullinger 等^[8]用 UML 建模工具建立了服务的资源、过程和产品模型,以此作为贯穿整个服务系统开发的纽带.徐晓飞等^[9]通过构件化服务设计思想,将服务分解成不同粒度的服务构件,通过使用服务扩展的 UML 语言 USML 来进行服务建模.目前常用的流程建模工具有流程图、角色行为图 (RAD)、IDEF 系列、事件流程链 (EPC)、Petri 网、Workflow 等.艾萍等^[10-11]对现有的业务流程建模方法、技术和工具进行了系统的分类、分析与比较.在各种流程建模方法的实际应用方面,郑文艳^[12]提出了一种基于着色 Petri 网的医疗服务流程模型.童蕾等^[13]提出一种基于 Petri 网的 Web 服务流程建模方法.沈明成等^[14]将面向对象建模技术融入到 Petri 网模型中,形成了面向对象赋时 Petri 网模型,这

表明 Petri 网方法已开始在业务流程建模中有效地应用. 在 MRO 研究及业务建模方面, 王建民等^[15-16]给出了维护、一般维修和大修支持系统总体框架和支持技术体系, 并阐述了其核心技术内容. 张涛等^[17]采用形式化描述方法, 建立了装备任务、结构、维修过程和维修资源之间的联系模型, 设计了面向任务的维修资源配置决策支持系统结构. 李浩等^[18]提出了复杂装备 MRO 的支持系统体系结构与主要模块, 描述了 MRO 系统与产品数据结构、库存管理、财务管理、生产管理、供应/采购管理、客户/销售管理、产品回收等系统模块的集成. 李旭等^[19]系统研究了 MRO 的体系结构、集成模型和支持技术体系, 建立了派工调度中业务对象和业务流的模型. 刘英博等^[20]提出了一种具有三层结构的模型驱动框架, 并分别给出了基于元模型的对象层转换机制和业务层转换机制. 这些研究理清了 MRO 的业务模型及集成关系, 提出了不同建模工具和方法及在不同行业领域内的建模应用, 既满足了实际分析需求, 也为后续的研究和创新提供了有价值的参考.

综上所述, 在服务业务建模方面, 一方面服务流程的管理和优化产生迫切的服务流程建模需求, 而另一方面目前专门针对复杂装备服务业务流程建模的研究及文献较少. 基于研究现状, 本文拟提出一种基于 Petri 网的复杂装备服务全生命周期业务流程建模方法, 以期对复杂装备服务业务过程优化提供决策支持.

1 复杂装备服务全生命周期阶段划分及服务业务流程形式化定义

1.1 复杂装备服务全生命周期阶段划分

面向制造服务产品全生命周期可分为生产性阶段服务和产品阶段服务^[21]. 复杂装备服务全生命周期对应产品阶段服务时间区间. 为了更好地进行服务业务流程建模, 有必要依据阶

段的服务特点对复杂装备服务全生命周期进行划分. 本文按照设备正式投产和设备正式停机下线这两条分割线将复杂装备服务全生命周期分为初期(静态服务期)、中期(动态服务期)、后期(回收服务期), 阶段划分如图 1 所示.

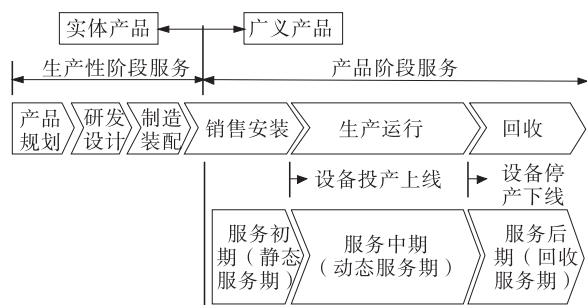


图 1 复杂装备服务全生命周期阶段划分示意图

Fig. 1 Stage division of service life cycle of complex product

服务初期(静态服务期)指设备正式安装投产前的企业与客户交互、满足客户个性化需求、发现服务需求、定制服务的时期. 这个服务期的服务业务一般都是不可重复或周期性展开的服务, 例如金融、保险、租赁、运维安全、计划性周期性检修大修等. 服务中期(动态服务期)在服务全生命周期中占时最长, 这个时期的服务主要是由各种不确定性因素造成的突发性的服务业务, 如大修、维护、一般维修等服务业务. 服务后期(回收服务期)主要依据在初期和中期积累的有用的服务信息, 对复杂装备有效地开展回收和再制造服务.

明确服务业务的概念是对服务业务流程进行建模的前提. 服务业务是指企业产品服务相关专业技术人员为了实现客户服务需求, 利用各种类别的资源进行的相关操作和活动的集合. 从面向对象的角度来分析, 服务全生命周期内每个阶段的每一项服务业务流程都由基础业务活动、活动发生规则、参与业务流程的各专业技术人员、业务流程中参与运作或者消耗的各

种类别的资源 4 项要素构成. 一个合理有效的服务业务模型应能完整地描述服务业务的上述 4 项基本构成要素. 图 2 给出了服务业务流程的构成要素关系图.

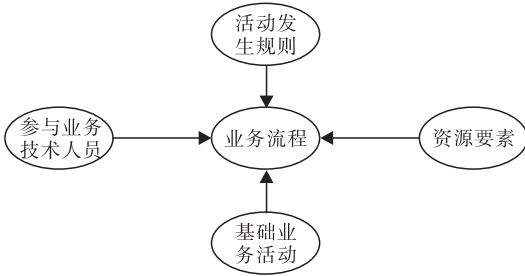


图 2 服务业务流程的构成要素关系图
Fig. 2 Constitution elements of service business process

1.2 服务业务流程形式化定义

为了在服务全生命周期内可以统一规范地描述服务业务, 结合服务业务流程的 4 要素及其关系分析, 本文给出服务业务流程的形式化定义.

任意阶段的任意服务业务流程都可以看成一个六元组, 即

$$\langle INP, ACT, RUL, ROL, RES, OUT \rangle$$

六个集合元素定义如下.

INP: 流程输入条件集合, 表示启动该流程执行的触发条件, $INP = \{inp_1, inp_2, \dots, inp_n\}$, 其中 $n \geq 1$, 即触发条件可能为 1 个或多个.

ACT: 业务活动集合, 表示服务业务流程中最基本的业务活动单元组成的集合, $ACT = \{act_1, act_2, \dots, act_n\}$, 其中 $n \geq 1$, n 的数值代表该服务业务流程中基本业务活动的总数.

RUL: 规则集合, 表示服务业务流程中各业务活动的逻辑发生规则, $RUL = \{rul_1, rul_2, \dots, rul_n\}$, 其中 $n \geq 1$, n 为规则总数.

ROL: 人员角色集合, 表示参与业务流程中各项基本业务活动的人员角色类型集合,

$ROL = \{rol_1, rol_2, \dots, rol_n\}$, 其中 $n \geq 1$, n 为人员角色类型总数.

RES: 资源集合, 代表完成服务业务流程所用到的所有类型的可能的资源, $RES = \{res_1, res_2, \dots, res_n\}$, 其中 $n \geq 1$. 资源可以进行归类, 例如, $RES = \{PHY, ABS, INF\}$, 其中 *PHY* 是物理资源集合, *ABS* 是抽象资源集合, *INF* 是信息资源集合.

OUT: 目标集合(输出结果集合), 表示流程要达成的目标或者流程执行的最终结果, $OUT = \{out_1, out_2, \dots, out_n\}$, 其中 $n \geq 1$, 即流程执行的目标或结果可能为 1 个或多个.

该六元组可以表示复杂装备服务全生命周期内任意阶段的任意一项服务业务流程.

2 基于 Petri 网的复杂装备服务业务流程建模方法

2.1 Petri 网简介

在众多的建模工具中, 图形化的方法因其具有能直观形象地表达模型系统结构的优势而备受青睐. Petri 网是由德国科学家 C. A. Petri 教授于 1962 年创立的^[22], 它作为一种图形化语言, 既能够直观地用图形表示系统结构, 而且可以描述系统的动态行为, 是较为常用的一种流程建模工具. 它的语义表达规范, 有坚实的理论基础和比较成熟的分析方法, 其较好的计算机管理能力更适应目前服务管理完全信息化的大趋势.

Petri 网的结构元素包括库所 (place: 用“○”表示)、变迁 (transition: 用“□”表示)、弧 (arc: 用“→”表示) 和托肯 (token: 用“·”表示). 可以用三元组 $N = (S, T; F)$ 来描述网结构, 其中 S 为库所集, T 为变迁集, F 为网 N 的流关系集. 而以四元组 $\Sigma = (S, T; F, M)$ 代表的网系统则为一个标识网, 是原型 Petri 网 (Original Petri net), 其中元素 M 为标识, 用来反映网

的状态. 标识 M 的引入可以动态地反映所建立网系统的运行状态. 每一个网系统都具备一个初始状态 M_0 , 在该状态下, 任意一个具有发生权的变迁发生, 就得到一个新的标识 M_1 (不同变迁发生, 所得到的新标识一般也不同). 在 M_1 下, 任意一个具有发生权的变迁发生, 又得到新的标识, 如此继续, 变迁的不断发生和标识的更新变化形成了整个网系统的动态运行. 至今, Petri 网已由其原型衍生出较多变型, 如高级 Petri 网、增广 Petri 网、含时间因素的 Petri 网等. 变型是应某些实际系统建模需求产生的, 对一些应用问题使用变型 Petri 网建模更加简单^[22].

2.2 基于 Petri 网的服务业务活动逻辑发生关系模型及建模步骤

2.2.1 基于 Petri 网的服务业务活动逻辑发生关系模型

根据以上分析, 服务业务流程的实质是对基础业务活动及活动的逻辑发生关系进行描述, 人员和资源在流程中为条件参数. 服务业务流程建模的重点是对业务活动及活动逻辑发生关系进行建模. 本文采用 Petri 网进行服务业务流程建模, 采用库所表示活动的输入和输出状态及资源和人员角色的状态, 采用变迁表示业务活动和操作. 首先, 为了反映流程中基础业务活动间的逻辑关系, 需要对顺序活动、选择活动、并行活动、循环活动等活动逻辑发生关系进行建模, 理清建立的网系统的变迁发生规则. 利用原型 Petri 网进行建模, 一个原型 Petri 网系统 $\Sigma = (S, T; F, M)$ 的变迁发生规则如下:

1) 对于变迁 $t \in T$, 如果 $\forall s \in S : s \in \bullet t \rightarrow M(s) \geq 1$, 则说明变迁 t 在标识 M 处有发生权, 记为 $M[t >$. 其中 $\bullet t$ 为变迁 t 的前集或输入集, 是库所 S 的一个子集, $M(s)$ 的值为标识 M 下库所 s 中的托肯数. 本条规则是指, 对于一个变迁 t , 在标识 M 状态下, 如果在流关系上属于变迁 t 之前的且与 t 相连的所有库所内都至少有 1 个

托肯, 则变迁 t 在标识 M 状态下具备发生权.

2) 若 $M[t >$, 则在标识 M 下, 变迁 t 可以发生, 从标识 M 发生变迁 t 得到一个新的标识 M' (记为 $M[t > M'$), 对 $\forall s \in S$

$$M'(s) = \begin{cases} M(s) - 1 & \text{若 } s \in \bullet t - t \bullet \\ M(s) + 1 & \text{若 } s \in t \bullet - \bullet t \\ M(s) & \text{其他} \end{cases} \quad \textcircled{1}$$

其中, $t \bullet$ 为变迁 t 的后集或者输出集, $\bullet t = \{s | s \in S \cup T \wedge (s, t) \in F\}$, $t \bullet = \{s | s \in S \cup T \wedge (t, s) \in F\}$. 本条规则是指, 在标识 M 状态下具备发生权的变迁 t 发生后, 得到新的标识状态 M' , M' 标识状态下的对应库所 s 中的托肯数 (即 $M'(s)$ 值) 利用公式 $\textcircled{1}$ 计算.

依据变迁规则, 定义流程业务活动逻辑发生关系中的顺序关系模型、选择关系模型、并行关系模型、循环关系模型和子流程模型, 所建立各关系模型如图 3 所示. 在顺序逻辑下, t_1, t_2, t_3 依照前后顺序发生. 在选择逻辑下, t_1 和 t_2 同时具备发生权, 但二者中若一个发生, 则另一个失去发生权. 在并行逻辑下, (a) 所示的并行情况下 t_1 活动发生后, t_2, t_3 同时获得发生权, 且 t_2 和 t_3 均发生后 t_4 才会获得发生权; (b) 所示的并行情况下 t_1 活动发生后, t_2 和 t_3 都获得发生权, t_2 和 t_3 任意一个发生都能使得 t_4 获得发生权. 在循环逻辑下, s_2 状态下事件 t_2 具备发生权, t_2 发生得到状态 s_3 , s_3 状态下若 t_3 发生则又回到状态 s_2 , 使得事件 t_2 又获得发生权, 形成一个循环. 子流程模型用于复杂系统的层次性简化, 代表一个活动可能由更多更底层更细分的活动组成, 在实际流程建模中, 依据需要分析的流程层次来确定活动的粒度.

2.2.2 基于 Petri 网的服务业务流程建模步骤

基于上述流程构成元素替代方法和 Petri 网建立的活动逻辑发生关系模型, 可以对任意服务业务流程进行建模, 具体建模步骤如下:

步骤 1 依照前面对于业务流程普遍使用

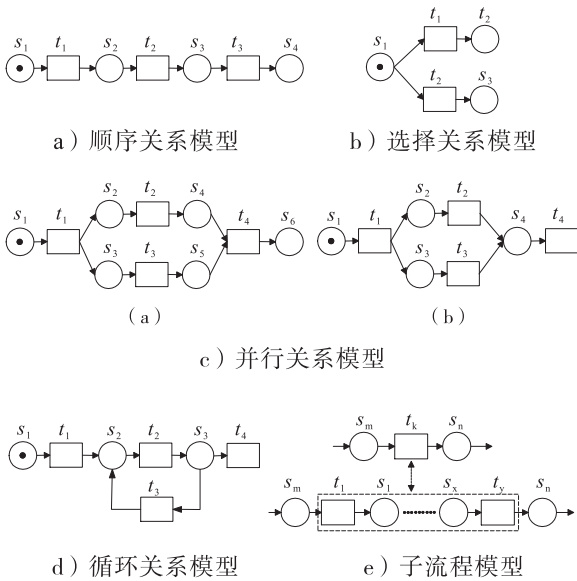


图3 服务活动逻辑发生关系模型

Fig. 3 Logical models of service business activities

的要素分析对具体的业务流程进行分析和分解,将具体的服务业务流程分解为基本业务活动、业务活动发生逻辑关系、人员角色、资源等元素的集合.

步骤2 按照库所对应活动的输出状态、资源和人员角色的状态,变迁对应业务活动的规则,将人员角色、资源活动等使用 Petri 网中的变迁和库所予以替代,并赋予变迁和库所相应的含义.

步骤3 将业务活动发生逻辑关系转化为 Petri 网的有向流关系,使用建立的活动逻辑发生关系模型组合建立初步的 Petri 网系统模型.

步骤4 使用 Petri 网数学及理论分析工具对所建立的 Petri 网系统模型进行分析检验,验证所建立系统的正确性.

3 建模方法实例验证及评价

3.1 建模方法实例验证

目前国内制造企业实际的产品服务一般集中在动态服务期,该阶段的服务一般是各类的 MRO 服务. 本文应用 Petri 网建模方法,针对某矿石类制造企业的大型立磨复杂装备,调研分

析其服务全生命周期内的动态服务期售后服务业务,建立服务流程模型,具体服务业务流程如图4所示.

该服务业务流程简单描述如下: 1) 信息专员处理服务需求,判断服务类型,依据类型提交审核或直接下发对应类型服务工作令. 2) 计划专员制作服务调查表及服务计划,服务主管进行服务策划并提交审核. 3) 服务审核通过后,检查三包,对于三包超期或未办理三包的协商办理三包;对于三包办理完成的及三包有效的通过咨询技术专家判断服务方式. 可以通过电话、互联网等通信工具远程指导客户解决问题,无法解决的或者需要现场实地解决的向厂家传真技术方案并下发服务告知函,由调度专员向候选服务工程师下发服务工作通知单. 一般优先服务部门综合组派出服务人员,若服务部门人员不足或素质有问题等由对应分厂派出服务人员. 4) 服务工程师至现场实地了解情况解决问题,其间根据问题的大小可寻求服务部门远程专家组技术支持或由调度专员调派新的服务工程师至现场. 现场服务工程师需按时向主管领导提供工作日报或周报,使得现场服务状况得到实时跟踪. 5) 服务完成后,服务工程师提出返回申请,经审核后可以返回,等待下次调度安排. 6) 客户关系专员回访客户服务体验,服务主管进行服务总结.

针对该流程利用本文提出的建模方法建立基于 Petri 网的该企业动态服务期服务流程模型.

按照 Petri 网的建模步骤,首先对整个流程按照基本业务活动、人员角色、资源进行元素分解并赋予他们相应的库所或者变迁代号. 该流程的活动元素集合有: 业务活动 = { 服务需求分析, 下达主动服务工作指令, 即时服务需求确认, 主动服务结转, 编制服务调查表, 下达即时服务工作指令, 调度部长审核, 主动服务策划, 即时服务结转, 即时服务策划, 高级服务经理审

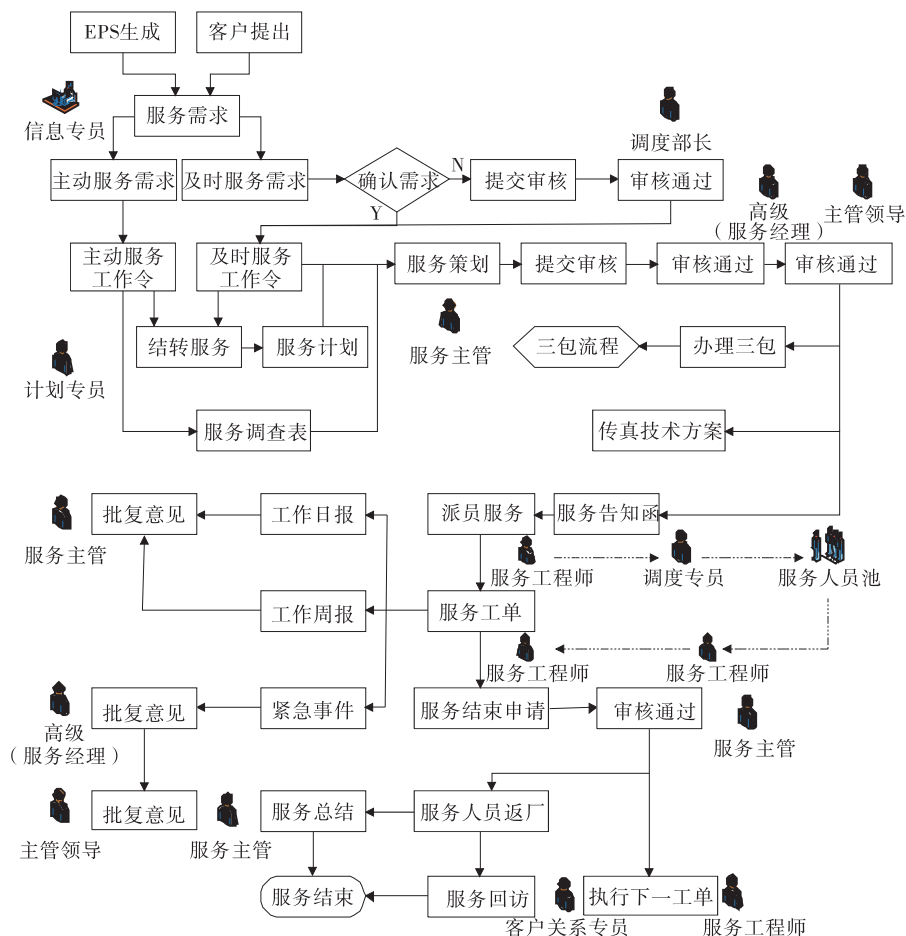


图 4 某企业服务业务流程

Fig. 4 Service business process of a company

核,主管领导审核,启动准备工作,办理三包,传真技术方案,下发服务告知函,下发服务工单,派遣服务人员,开展服务活动,服务结束申请,服务主管审核,服务人员返厂,服务总结,服务回访,服务数据归档},对应的变迁集为 $T = \{t_1, t_2, t_3, \dots, t_{25}\}$. 具体流程分解后的活动、活动输出状态、资源、人员角色元素及他们对应的库所或变迁代号如表 1 所示.

然后,应用活动逻辑发生关系模型,利用表 1 分解出的库所和变迁,建立实际流程的 Petri 网模型如图 5 所示. 图 5 中人员角色库所集 $S = \{s_a, s_b, s_c, s_d, s_e, s_f, s_g, s_h, s_i\}$ 中托肯数量的变化表示该人员角色数量的变化. 资源库所集 $S = \{s_I, s_{II}\}$ 中的托肯代表资源配备状态,图 5 中

只有当 s_I, s_{II} 均配备后 t_{19} 才有发生权. 为了正确运用活动逻辑发生关系模型,使得建立的模型在运行中既符合变迁发生规则又与实际系统类似,模型中的变迁集增加定义了 1 个变迁 t_a , 含义与 t_6 相同;库所集增加定义了 4 个库所 $s_{3a}, s_{13a}, s_{13b}, s_{22a}$, 含义分别与 s_3, s_{13}, s_{22} 相同(为满足活动并行关系和满足变迁发生规则).

最后,采用可达标识图方法分析模型的活性. 活性是 Petri 网的重要行为特性, Petri 网活性意味着在任意从初始标识 M_0 可达的标识 M 下,可以通过逐步激发某变迁序列来激发任意变迁. 因此,若 Petri 网是活的,则可达树中无死锁,满足可达性要求. 以标识向量 $M = [M(s_1), M(s_2), M(s_3), M(s_{3a}), M(s_4), \dots, M(s_{25})]$ 表示流程模型的某个运行状态,然后以不同的标识

表1 流程元素分解及其对应库所/变迁代号

Table 1 Process element decomposition and its code library/change number

基本业务活动	变迁代号	对应活动输出状态	库所代号	对应人员角色	库所代号	资源	库所代号
		发现服务需求	s_1				
服务需求分析	t_1	服务类型信息	s_2	信息专员	s_a		
下达主动服务工作指令	t_2	主动服务指令	s_3				
即时服务需求确认	t_3	确认结果信息	s_4				
主动服务结转	t_4	主动服务计划	s_5	计划专员	s_b		
编制服务调查表	t_5	服务调查表	s_6				
下达即时服务工作指令	t_6	即时服务指令	s_7			通讯工具及设备(通用)	
调度部长审核	t_7	审核通过	s_8	调度部长	s_c	互联网资源(通用)	
主动服务策划	t_8	策划信息	s_9	服务主管	s_d	计算机软硬件(通用)	
即时服务结转	t_9	即时服务计划	s_{10}	计划专员	s_b	办公用品及损耗品(通用)	
即时服务策划	t_{10}	策划信息	s_9	服务主管	s_d		
高级服务经理审核	t_{11}	经理审核通过	s_{11}	高级服务经理	s_e		
主管领导审核	t_{12}	领导审核通过	s_{12}	主管领导	s_f		
启动准备工作	t_{13}	开始准备工作	s_{13}				
办理三包	t_{14}	三包合格	s_{14}				
传真技术方案	t_{15}	传真成功	s_{15}				
下发服务告知函	t_{16}	下发成功	s_{16}				
下发服务工单	t_{17}	服务工单	s_{17}				
派遣服务人员	t_{18}	服务人员至现场	s_{18}	服务人员	s_g		
				调度专员	s_h		
开展服务活动	t_{19}	完成服务	s_{19}			备品备件	s_I
						维护维修工具及设备	s_{II}
服务结束申请	t_{20}	申请待审核	s_{20}				
服务主管审核	t_{21}	审核通过	s_{21}	服务主管	s_d		
服务人员返厂	t_{22}	人员返回状态	s_{22}				
服务总结	t_{23}	服务总结材料	s_{23}	服务主管	s_d		
服务回访	t_{24}	回访数据	s_{24}	客户关系专员	s_i		
服务数据归档	t_{25}	服务结束	s_{25}				

M 为节点,各标识之间的直接可达关系为弧集构成一个有向图,即可达标识图. 可达标识图展示了模型系统的每个可达的运行状态(标识)和他们之间的逻辑关系,可以分析系统模型的诸多性质. 图5所示模型对应的可达标识图如图6所示,因为人员角色库所集 $S = \{s_a, s_b, s_c, s_d, s_e, s_f, s_g, s_h, s_i\}$ 和资源库所集 $S = \{s_I, s_{II}\}$ 在 Petri 网模型中描述的主要是活动发生的条件及限制因素,因此在模型正确性分析中不再体现. 又因为图5模型所含库所数量太大,展开向量后可达树结构不够简洁明晰,因此将表示系统运行中运行状态的标识向量 $M =$

$[10000000000000000000000000]$ 化简为 $M = [1^10^{28}]$,表示标识向量中 $M(s_1) = 1$,其他全为0. 类似 $M = [00000000100000000000000000]$ 可化简为 $M = [0^91^10^{19}]$,表示排号为10的库所的托肯数为1,对应此时描述系统运行状态的标识向量中的 $M(s_9) = 1$,其余全为0.

由图6可知,流程模型每次动态运行都由一个初始标识发起并终结于唯一的一个终结标识 M_{20} ,且每个标识状态都是可达的,每个变迁都是可发生的,即所建立的基于 Petri 网的服务流程模型是正确的,与实际系统流程模型相符合. 值得注意的是:该动态服务期整体服务流程

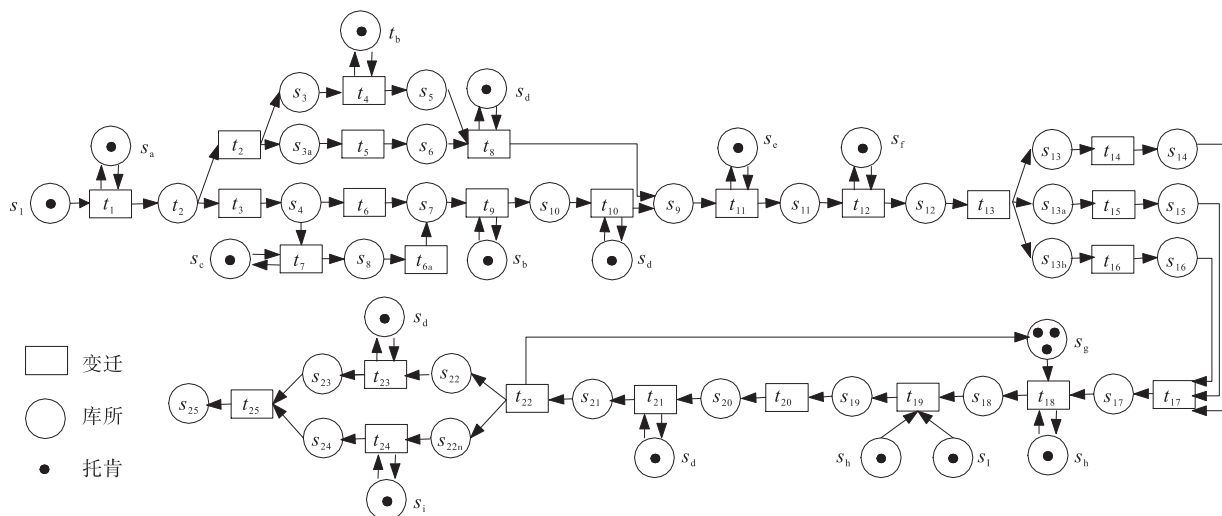


图5 基于 Petri 网的某企业服务业务流程模型

Fig. 5 A company's service business process model based on Petri net

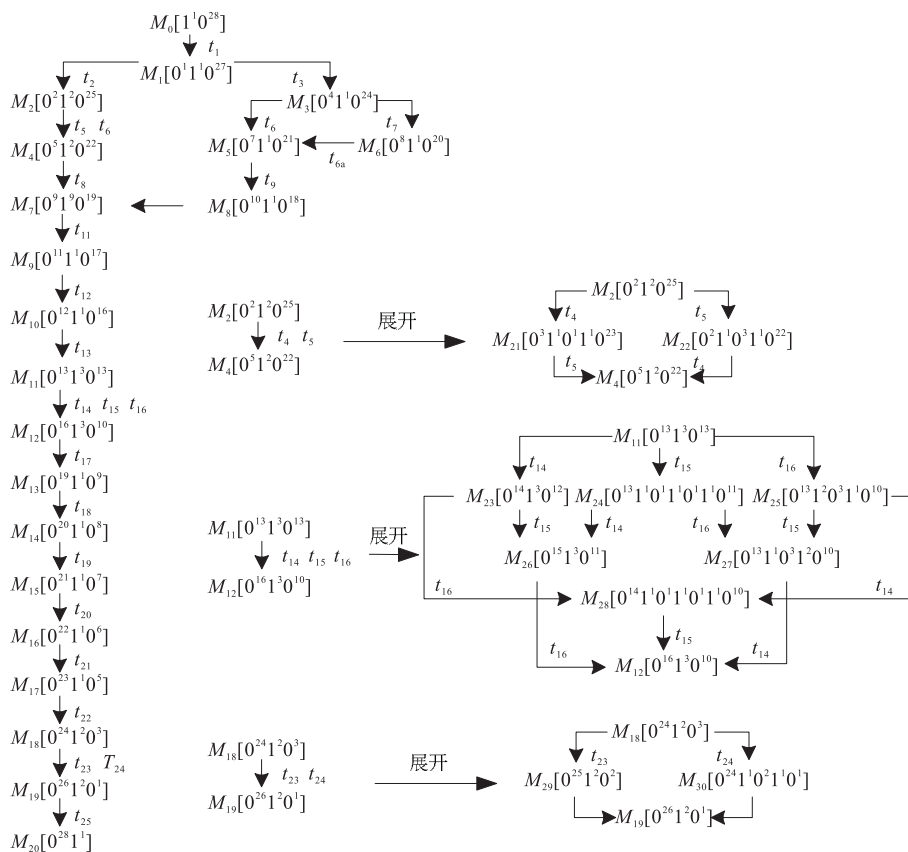


图6 可达标识图

Fig. 6 Reachable marking graph

模型只是一般意义的服务框架流程,流程中诸多变迁或者库所在实际流程运行中可能细化为更小的粒度结构。

3.2 建模方法评价

现代服务区别于传统服务,它不再是由单一的人或企业所提供的简单活动,而是由具有

高度协同和分布特性的复杂行为构成的社会化系统^[23]. 依据复杂装备的特点, 复杂装备服务业务建模应关注如下两点: 1) 复杂装备结构复杂, 零部件多达几万, 因此服务涉及资源种类较多, 特别是后期 MRO 类服务业务的开展, 可能涉及多种型号的维修设备和备品备件资源的调度, 资源及设备的存量和就位状态是后续业务流程继续展开的一个很重要的资源限制条件. 2) 复杂装备的高技术复杂性, 导致复杂装备服务可能是一个涉及多类别人员的协同化服务过程, 服务人员类别包括产品设计人员、产品生产技术人员、专业服务人员、装配技术人员、第三方服务人员等, 而业务活动相关服务人员的配合及人员状态是业务流程开展的人员限制条件.

针对复杂装备业务建模上述特点, Petri 网建模工具能更好地突出资源及人员在流程中的参与和作用. 结合前文建模方法实例验证分析, 运用 Petri 网建模工具分析服务业务流程的优势如下: 1) Petri 网的构成元素简单, 却能够很好地反映和表示服务业务的基本构成要素; 2) Petri 网变迁发生规则能够很好地模仿实际业务流程中活动间及活动和处理状态间的逻辑发生关系; 3) 库所中托肯的灵活使用, 能够很好地反映资源及人员数量和/或状态对业务流程发生的逻辑制约作用. 4) Petri 网的动态性质和成熟的数学分析方法能够帮助建模使用者直观地理解整体流程模型和进行模型正确性和其他性质分析.

4 结论

本文提出了一种基于 Petri 网的针对复杂装备服务全生命周期业务流程的建模方法. 通过业务流程构成元素的分析、分解、映射、组合, 所建立的模型能够很好地反映实际流程中的活动、人员角色、资源及其对应关系. 应用该方法

建立了针对某矿石类制造企业的大型立磨复杂装备的基于 Petri 网的服务业务流程模型, 验证了该方法的适用性. 今后拟基于所建立的 Petri 网模型有针对性的附加时间、效率等控制参数, 模拟实际系统运行得出业务流程运行数据, 并设计相应的数据量化评定标准, 以使模型更加符合实际流程的优化和应用.

参考文献:

- [1] 祁国宁. 四大压力催生制造服务[J]. 中国制造业信息化, 2009(1):14.
- [2] 祁国宁. 制造服务的背景、内涵和技术体系[R]. 上海: 科技部高新司, 上海市科学技术委员会, 2008.
- [3] 孙林岩. 服务型制造理论与实践[M]. 北京: 清华大学出版社, 2009.
- [4] SHOSTACK G L. How to design a service[J]. European Journal of Marketing, 1982, 16(1): 49.
- [5] SHOSTACK G L. Designing services that deliver[J]. Harvard business review, 1984, 62(1): 133.
- [6] CONGRAM C, EPELMAN M. How to describe your service: An invitation to the structured analysis and design technique[J]. International journal of service industry management, 1995, 6(2):6.
- [7] WANG L, CAI S, WANG Q, et al. A process management model of customer service[J]. Journal of Wuhan university of technology(information & management engineering), 2005, 27(4):169 (in Chinese).
- [8] BULLINGER H J, FÄHNRIK K P, MEIREN T. Service engineering—methodical development of new service products[J]. International journal of production economics, 2003, 85(3):275.
- [9] XU X F, MO W T. The Current state and development plan of research and education on SSME

- in Harbin institute of technology [M] // HEFLE Y B, MURPHY W, Service science management & engineering education for century, [S. l.]: Springer, 2007: 219.
- [10] 艾萍, 施展. 业务建模技术综述 [J]. 计算机应用与软件, 2012, 29(7): 127.
- [11] 陈莹, 凌鸿. 跨组织业务流程建模方法的分类分析与比较 [J]. 物流技术, 2004(9): 29.
- [12] 郑文艳. 基于资源共享的医疗服务流程的建模与仿真分析 [J]. 计算机应用研究, 2014, 31(9): 2715.
- [13] 童蕾, 王宏安, 戴国忠. 基于 Petri 网的 Web 服务流程建模方法研究 [J]. 计算机仿真, 2006, 23(1): 69.
- [14] 沈明成, 汪惠芬, 张友良, 等. 基于面向对象赋时 Petri 网的工作流建模方法 [J]. 中国制造业信息化(学术版), 2003, 32(6): 84.
- [15] 王建民, 任良全, 张力, 等. MRO 支持技术研究 [J]. 计算机集成制造系统, 2010, 16(10): 2017.
- [16] 王建民. 面向全生命周期的 MRO 支持技术 [J]. 国防制造技术, 2010(3): 4.
- [17] 张涛, 郭波, 谭跃进. 面向任务的维修资源配置决策支持系统研究 [J]. 兵工学报, 2005, 26(5): 716.
- [18] 李浩, 纪杨建, 祁国宁, 等. 面向全生命周期的复杂装备 MRO 集成模型研究 [J]. 计算机集成制造系统, 2010, 16(10): 2064.
- [19] 李旭, 祁国宁. 复杂装备 MRO 服务的若干关键技术研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [20] 刘英博, 徐云龙, 张力. 基于多层次模型的 MRO 系统建模 [J]. 计算机集成制造系统, 2010, 16(10): 2078.
- [21] 李浩, 纪杨建, 暴志刚, 等. 企业现代制造服务系统实施框架与方法学 [J]. 计算机集成制造系统, 2013, 19(5): 1134.
- [22] 吴哲辉. Petri 网导论 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- [23] 徐晓飞, 王忠杰, 莫同. 服务工程方法体系 [J]. 计算机集成制造系统, 2007, 13(8): 1457.

(上接第 62 页)

- [6] CHENG E H, TSAI T L. Study on machining dental implants by whirling approach [C] // Materials and Computational Mechanics, Pts 1 - 3, Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2012: 1506 - 1513.
- [7] LIN K Y, CHEN Y H. Synchronous polygon turning for implant manufacturing [C] // ASME Conf Proc, Pennsylvania: ASME Press, 2010: 101 - 109.
- [8] 张国智. 精密机床主轴弹簧夹头夹紧力计算方法研究 [J]. 机床与液压, 2014(8): 44.
- [9] 吴晓波. 碟形弹簧的力学性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2007.



引用格式:袁培,孙冰,吕彦力,等. 结构参数对微通道换热器内流体分配均匀性的敏感性分析[J]. 轻工学报,2016,31(3):74-80.

中图分类号:TK121 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.010

文章编号:2096-1553(2016)03-0074-07

结构参数对微通道换热器内流体分配均匀性的敏感性分析

The sensitivity analysis of fluid distribution uniformity on the structure parameters for micro-channel heat exchanger

袁培,孙冰,吕彦力,李丹

YUAN Pei, SUN Bing, LYU Yan-li, LI Dan

郑州轻工业学院 能源与动力工程学院,河南 郑州 450002

College of Energy and Power Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

关键词:

微通道换热器; 流体分配均匀性; 均匀设计; 结构参数; 敏感性因素

Key words:

microchannel heat exchanger; fluid distribution uniformity; uniform design; structure paramter; sensitivity factor

摘要:选取换热器微通道的长度、宽度、插入封头的深度作为考察因素,利用均匀设计方法建立模型,对影响微通道换热器内流体流动分配均匀性的敏感性参数进行分析. 结果表明: 1) 微通道换热器流体分配均匀性不仅与流体的流动状态有关系,还与几何结构有关;保持较低的流速(0.05 ~ 0.10 m/s)微通道换热器内流体可获得更好的分配均匀性. 2) 在入口流速一定的情况下,流体流动分配均匀性是微通道长度、宽度和插入封头深度综合作用的结果. 各因素对流体分配均匀性的影响从大到小依次为微通道的宽度、微通道插入封头深度、微通道的长度.

收稿日期:2015-11-19

基金项目:国家自然科学基金应急管理项目(21446011);郑州市科技攻关项目(141PPTGG418)

作者简介:袁培(1982—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为工程热物理.

Abstract: The length, width and depth of insertion head of micro-channel heat exchanger were selected as investigation factors, then models were set up by using uniform design method, and sensitivity parameters that affected the uniform distribution of the micro-channel heat exchanger fluid flow were analyzed. The results showed that: 1) Micro-channel heat exchanger fluid distribution uniformity was not only associated with the state of the fluid flow, but also related to the structure and geometry; so keeping the lower flow rate (0.05 ~ 0.10 m/s) of the fluid micro-channel could be better for distribution uniformity. 2) In the case that the inlet flow was constant, fluid flow distribution uniformity was the combined effect of the manifold results of the channel length, width, and the collecting pipe insertion depth. The factors affecting the fluid distribution uniformity in a descending order were the width of the micro-channel, the head insertion depth of micro-channel and the length of the micro-channel.

0 引言

相比常规换热器,微通道换热器由于具有质量轻、体积小、换热效率高等优点,更加广泛地应用于众多领域^[1]. 如何使流体均匀地进入换热器蒸发单元中是微通道换热器研究的热点. 在换热器设计中,通常假设流体沿换热器通道均匀分配,然而实际上由于制造、安装、分配结构等诸多方面因素的差异,在换热器通道内,流体分配不均匀在所难免. 尤其是,在两相流换热器中存在着复杂的流动工况,两相流入口方式、两相流流动本身的复杂性等不稳定因素,使流体均匀分配只能成为一种理想化假设. 在换热器蒸发冷凝单元的传热流动过程中,如果蒸发单元的两相流体分配不均匀,液体流量分配较少的蒸发通道将会出现“蒸干”现象^[2],与之相对应的冷凝单元通道中需要冷凝的流体得不到充分的冷却;而液体流量分配较多的通道将会出现流体过度蒸发,与之对应的冷凝通道冷却的流体过冷,导致冷凝质量下降. 同时,如果大量气体堵塞蒸发通道,将会导致换热器无法正常工作,严重时导致停车事故,甚至威胁系统安全. 因此,流体在换热器内的分配均匀性是至关重要的问题. 严瑞东等^[3]通过实验台研究微通道换热器分别用在蒸发器和冷凝器上时温度分配不均对性能的影响,结果表明:温度分布不均对系统性能的影响分别达到 3.5% 和 7.3%.

L. W. Kailas 等^[4]采用 CFD 方法研究了板翅式换热器引入管、封头对流体分配性能的影响,结果表明:封头设计、引入管位置不当会增加板翅式换热器内流体流动分布不均,并提出了一种新型的封头结构来改善流体的均匀分配. K. L. Jun 等^[5]搭建实验台对换热器封头与通道相接处流体流动情况进行了模拟,研究表明流体在两相流的情况下,换热平行通道插入封头深度对换热器内流体流动均匀性影响较大,合理调整插入封头深度能够改善通道内流体分布均匀性.

微通道换热器流体流动是否均匀是换热器多种因素综合影响的结果,取决于引入管、封头、换热通道、流体的入口状态. 目前研究主要集中在换热器封头、引入管直径和入口流速等某单一因素对换热器整体性能的影响,而对综合考虑微通道换热器整体结构及入口工况变化时流体分配规律研究的报道鲜见. 本文采用 ANSYS Fluent 软件,研究微通道换热器的结构及入口工况对流动换热的影响,以期通过多因素多水平的分析方法,探究微通道换热器两相流体通道分配的规律,从而为微通道换热器流体内均匀分配设计提供参考.

1 物理模型选取与试验方案

1.1 微通道换热器模型结构与参数定义

本研究的微通道换热器模型如图 1 所示,由入口管、出口管、10 个并行的微通道组成,通道

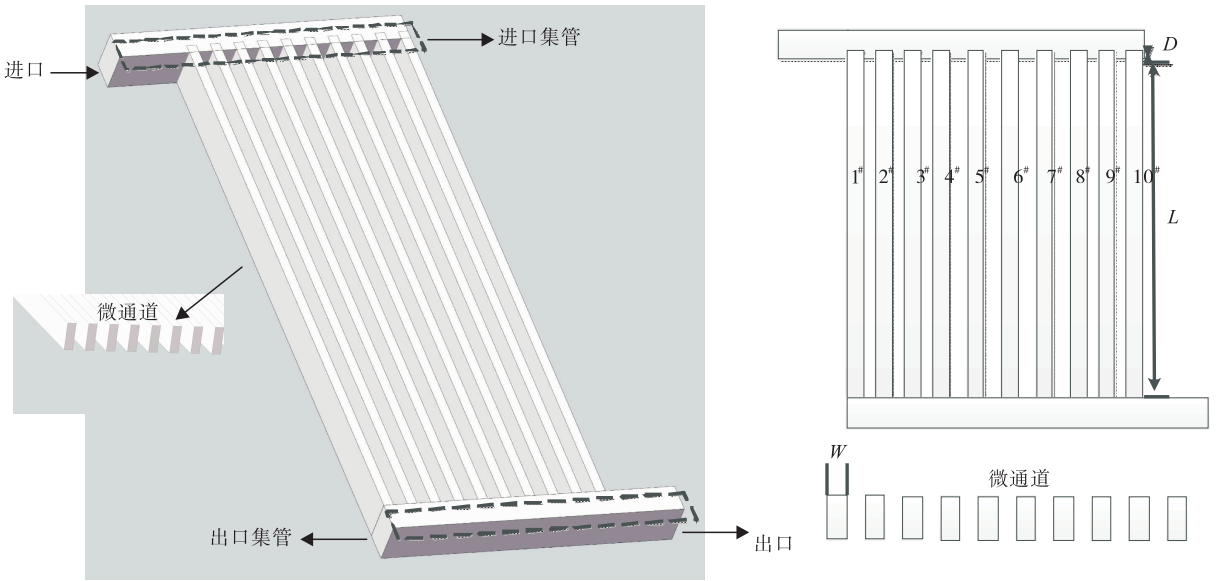


图1 微通道换热器结构模型

Fig. 1 The structure model of microchannel heat exchanger

编号从左到右依次为1#—10#. 其中微通道长度(L),微通道宽度(W)和微通道插入封头深度(D)参数变化按照均匀设计方法^[6]设计,其他参数尺寸保持不变.

1.2 均匀设计试验方案

以换热器微通道长度(40~60 mm)、宽度(0.6~1.0 mm)、插入封头深度(0~0.8 mm)3个因素为优化对象,根据微通道换热器的几何结构特点选取均匀设计表U₅(5³),每个因素分别取5个水平(对应5个模型).按照均匀设计表安排试验方案,见表1.

1.3 计算公式

给出两个关于均匀性的参数η和s及计算公式

$$\eta = \frac{q - l}{l} \times 100\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (q - l)^2}{m}}$$

其中,η为换热器单个微通道中液体流量的不均匀度,s为换热器整体不均匀程度,q为单个支管的质量流量/(kg·s⁻¹),l为单个支管平均质量流量/(kg·s⁻¹),i为微通道管道号,m为微通道个数.

不均匀度η越接近0,各个通道内流体分布越均匀.s数值越小,模型整体不均匀程度越小,流体分配越均匀.根据不同模型得出参数η和s的值,以衡量选取部位的尺寸对流体分配均匀性的影响.

2 数学模型

2.1 基本假设

本文研究的气液相变问题主要是工质为R134a的蒸发过程,为使其数学模型合理简化,做出如下基本假设:

- 1)管壁厚度忽略不计;

表1 均匀设计试验方案

Table 1 The plan of uniform design mm

模型	L	W	D
模型1	40	0.7	0.6
模型2	45	0.9	0.4
模型3	50	0.6	0.2
模型4	55	0.8	0.0
模型5	60	1.0	0.8

2) 各相的物性不随温度、时间等参数的变化而变化;

3) 气相为不可压缩理想气体,液相为不可压缩流体;

4) 忽略气体对气液界面产生的剪切力;

5) 蒸发只发生在液面上,液体内部无沸腾现象;

6) 忽略重力、热辐射、内热源和黏性耗散.

2.2 控制方程与蒸发相变 UDF

2.2.1 两相流模型选择

本文选取试验工质为 R134a 的气液两种相态,所以为单组分的气液两相流. 选取混合物模型 (Mixture) 进行模拟. 在液相为连续相、气相为分散相、不引入滑移速度、稳态湍流情况下,基本控制方程如下.

连续方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m) + \nabla(\rho_m) \vec{v}_m = 0$$

其中,质量平均速度 $\vec{v}_m = \frac{\sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \vec{v}_k}{\rho_m}$; 混合密度

$$\rho_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k, \alpha_k \text{ 为第 } k \text{ 相的体积分数.}$$

动量方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_m \vec{v}_m) + \nabla(\rho_m \vec{v}_m \vec{v}_m) = \\ - \nabla[\mu_m (\nabla \vec{v}_m + \nabla \vec{v}_m^T)] + \\ \rho_m \vec{g} + \vec{F} + \nabla \left(\sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \vec{v} d_r, k \vec{v} d_r, k \right) \end{aligned}$$

其中, \vec{F} 为体积力; 相数 $n = 2$; 混合黏度

$$\mu_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \mu_k.$$

能量方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k E_k + \nabla \sum_{k=1}^n [\alpha_k \vec{v}_k (\rho_k E_k + \rho)] = \\ \nabla(k_{\text{eff}} \nabla T) + S_E \end{aligned}$$

其中, k_{eff} 为有效热传导率; S_E 为体积热源,对不可压缩相, $E_k = h_k$ (h_k 为第 k 相的显焓).

2.2.2 蒸发相变 UDF 函数

相变通常指物质

中不同相之间的相互转变. 在两相热平衡的条件下,蒸发沸腾的 UDF 中包括^[7]:液相与气相互转化关系源项和相变潜热,其中源项的使用由单元温度决定. 气液两相互转化关系如下.

当 $T \geq T_{\text{sat}}$ 时:

$$R_L = -\lambda(1 - \alpha_G) \rho_L \frac{|T - T_{\text{sat}}|}{T_{\text{sat}}}$$

$$R_G = \lambda(1 - \alpha_G) \rho_L \frac{|T - T_{\text{sat}}|}{T_{\text{sat}}}$$

当 $T < T_{\text{sat}}$ 时:

$$R_L = \lambda \alpha_G \rho_G \frac{|T - T_{\text{sat}}|}{T_{\text{sat}}}$$

$$R_G = -\lambda \alpha_G \rho_G \frac{|T - T_{\text{sat}}|}{T_{\text{sat}}}$$

相间传热量:

$$q = \rho_L \times h_{\text{fg}}$$

式中, T_{sat} 为蒸发温度; R_L, R_G 为质量源项; λ 为松弛因子; α_G 为气相体积分数, $(1 - \alpha_G)$ 为液相体积分数; h_{fg} 为汽化潜热.

2.3 边界条件及网格独立性验证

边界条件入口选取速度入口; 出口选取压力出口,出口相对压力设置为 0 Pa; 流动为三维稳态,湍流模型选取标准 $k-\varepsilon$ 模型; 微通道壁面设为恒壁温.

采用 ANSYS Fluent 软件对所建立的模型进行模拟. 通过 Icem 软件进行网格划分,其生成的模型 1 的结构化网格如图 2 所示. 求解变量的均方根残差 $\leq 10^{-4}$ 时认为模型收敛. 为确保得到与网格独立性无关的解,对所建立的模型均进行了网格独立性考察,如对模型 1 采用 4 组网格尺寸(23 万, 25 万, 32 万, 40 万)进行考核,通过模拟结果对比发现,后两种网格进出口压差及各个出口流量不均匀度相差不大. 因此,考虑到计算资源及精确度,选用 32 万网格进行计算. 同理,模型 2 为 44.2 万网格,模型 3 为 44.5 万网格,模型 4 为 44.5 万网格,模型 5

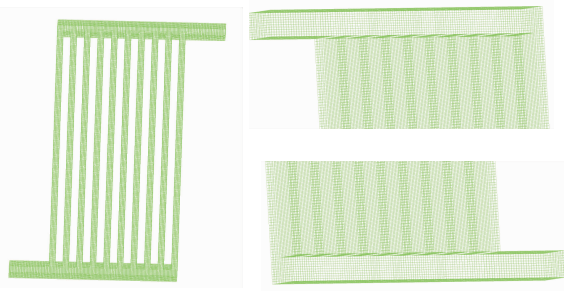


图2 模型1结构化网格图

Fig.2 Structured grid of model 1

为46.3万网格。

3 结果与讨论

3.1 结果分析

本文按照均匀设计方法设计了5种不同换热器模型,针对5种模型分别研究了不同工况(入口流速分别为0.05 m/s,0.10 m/s,0.15 m/s和0.20 m/s)条件下各个通道内流体分布的均匀性问题.图3为入口流速0.05 m/s时5种换热器模型液体组分分布情况.在入口流速相同的情况下,5种不同结构的换热器模型

液体分布不同,说明所研究的3个因素对换热器流动均匀性均有一定的影响。

图4为5种不同结构的微通道换热器在不同工况条件下各个通道内的流体分配情况.图4a)和图4b)显示5种类型的微通道在相对较低的速度下微通道内流体分布均匀度情况.换热器两端通道流体不均匀度大于中间通道.最大不均匀度出现在第1,第2和第10通道.另外,模型3的第2通道内流体不均匀度比相邻通道的低,而第8通道内流体不均匀度比相邻通道的高.随着入口流速的增大,图4c)和图4d)中距离入口较近的通道分配的液体更少,距离入口较远的通道分配的液体增多,不均匀度呈单调递增.这是因为流体在集管内的流动非常复杂,流体在集管内的复杂扰动回流作用,造成了集管内流体分配不均匀现象.另一方面,工质在以较高流速从入口管射入时,与通道插入集管部分碰撞,速度越大,碰撞力越大,动压转化为静压,方向改变,回流漩涡增多,从而导致流体分配更加不均匀.从图4e)可以看出低速

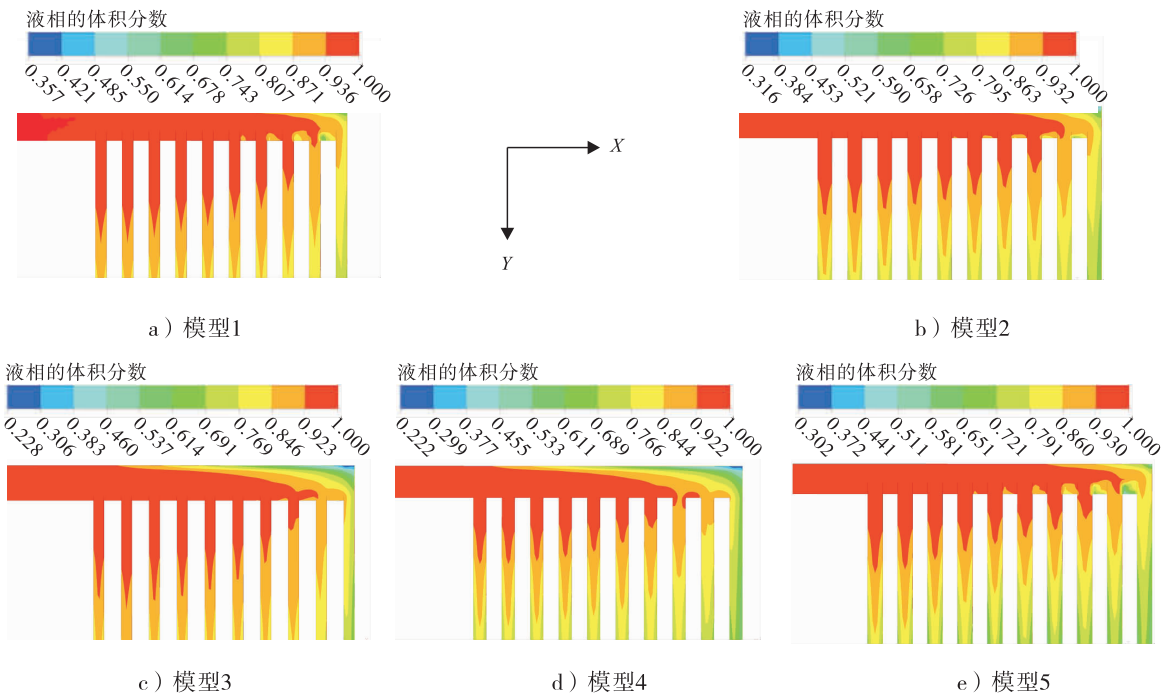


图3 入口流速0.05 m/s时5种换热器模型液体组分分布

Fig.3 Heat exchanger model liquid components distribution of five kinds of model at 0.05m/s entrance velocity

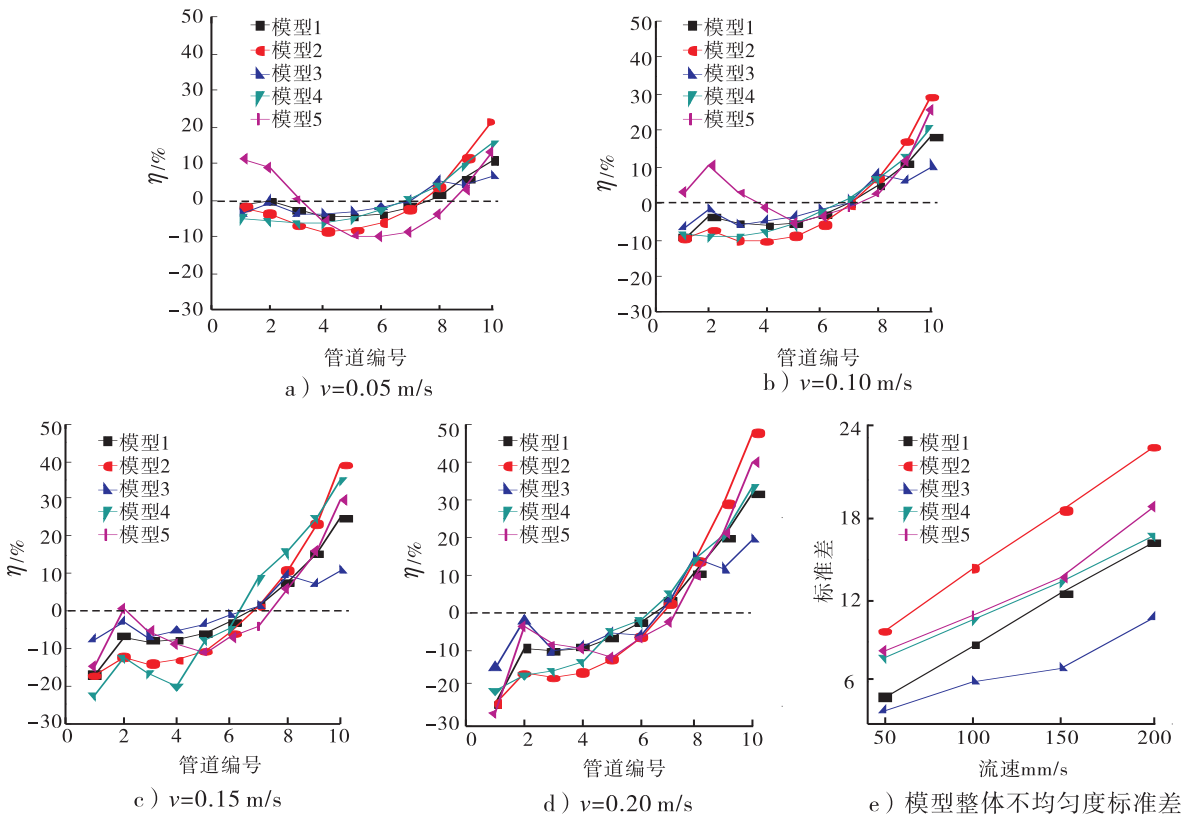


图4 不同入口流速对5种微通道流体分布影响及模型整体不均匀度标准差

Fig. 4 The influence on microchannel flow distribution uneven standard deviation of five kinds of model at different entrance velocity

情况下各个模型内流体趋于均匀,随着速度变大,各模型内流体不均匀度的标准差变大,分配趋于不均匀化.在速度相同的情况下,模型3微通道换热器内流体不均匀度标准差最小,分布较好.

3.2 回归分析

从不同模型流体分配情况可以看出,几何结构的改变对换热器流体流动均匀性有一定的影响,本研究采用回归分析的方法揭示换热器结构尺寸对通道流动均匀性的影响.将均匀设计时3个因素作为自变量,分别用 L , W , D 表示;将标准差作为函数,用 S 表示;变量筛选法则为向后法.因为5种换热器在入口流速较低情况下流体分配较好,所以低速使用SPSS软件处理,在考虑单个变量的基础上进一步考虑了变量之间交互影响的作用,其流量分配的标准

差和结构参数之间的近似数学模型如下:

$$S = -5.001 - 0.063L + 20.452W + 0.005LD - 5.498D^2 \quad (1)$$

由以上分析可知:所给定的5个模型中,模型3整体流量分配较为均匀,因此选取模型3($L = 50 \text{ mm}$, $W = 0.6 \text{ mm}$, $D = 0.2 \text{ mm}$)和公式①来研究自变量对 S 值的影响.图5为 S 值随变量变化的情况,如图5a)是在 W, D 为定值下 S 值随着 L 的增加而单调递减,图5中b),c)分别为 L, D 为定值和 L, W 为定值下 S 值随 W, D 的增加而递增和减少.从图5中可以看出, W 的变化对 S 值的影响最大,其次为 D, L 对 S 值的影响最小.

4 结论

本文对不同结构参数的微通道换热器在不

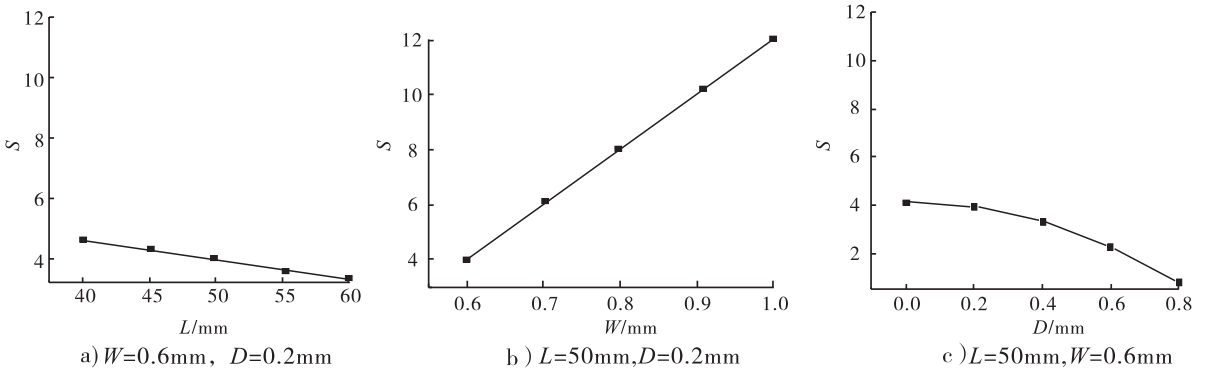


图5 S值随变量变化情况

Fig. 5 Curves for relationship between S-value and structure parameters

同入口流速条件下进行流动模拟,对影响流体分布的敏感性结构参数进行了分析.结果表明:微通道换热器流体分配均匀性不仅与流体的流动状态有关,还与几何结构有关.在入口流速一定的情况下,流体流动分配均匀性是微通道长度、宽度和插入封头深度综合作用的结果.结论如下.

1)在研究范围内,入口流速较低时(0.05 ~ 0.10 m/s),换热器两端通道流体分配多于中间通道;流速较高时(0.15 ~ 0.20 m/s),流体通道分配随着入口距离增加而增加.保持较低的流速,微通道内流体可获得更好的分配均匀性.

2)在所选取的水平变化中,微通道宽度、插入深度一定时,换热器流体整体分配均匀性随着微通道长度增加而线性增加;在微通道长度、插入封头深度一定时,换热器流体整体分配均匀性随着通道宽度增加而线性升高;在微通道长度、宽度一定时,换热器流体整体分配均匀性随着通道插入深度增加而递减.各因素对流体分配均匀性的影响从大到小依次为微通道的宽度、微通道插入封头深度、微通道的长度.

本研究结果可为微通道换热器流体均匀分配设计提供参考.

参考文献:

- [1] 钟雪雪,刘顺波,舒明均.板翅式换热器的研究进展[J].洁净与空调技术,2013(4):54.
- [2] 刘景成,张树有,周智勇.板翅换热器流道结构改进与流体流动性能分析[J].机械工程学报,2014(18):167.
- [3] 严瑞东,徐博,陈江平,等.微通道换热器两相分配特性对空调系统性能的影响[J].制冷学报,2013(3):20.
- [4] KAILAS L W, HARGUNANI S, ATLURI P, et al. CFD simulation of flow distribution in the header of plate-fin heat exchangers[J]. Chemical engineering & technology, 2007, 30(10): 1340.
- [5] JUN K L, LEE S Y. Distribution of two-phase annular flow at header-channel junctions [J]. Experimental thermal and fluid science, 2004, 28(2/3): 217.
- [6] 方开泰.均匀设计与均匀设计表[M].北京:科学出版社,1994.
- [7] 郭雷,张树生.微细通道流动沸腾换热机理及实验研究[D].济南:山东大学,2011.



引用格式:曹祥红,王朋辉,张华.基于模拟退火和粒子群算法的公共建筑能耗优化拆分研究[J].轻工学报,2016,31(3):81-88.

中图分类号:TP387 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.011

文章编号:2096-1553(2016)03-0081-08

基于模拟退火和粒子群算法的公共建筑能耗优化拆分研究

Split optimization research on public building energy consumption based on simulated annealing and particle swarm optimization algorithm

曹祥红¹,王朋辉¹,张华²

CAO Xiang-hong¹,WANG Peng-hui¹,ZHANG Hua²

关键词:

公共建筑能耗模型;模拟退火算法;粒子群算法;能耗优化拆分;节能管理

Key words:

public building energy model; simulated annealing algorithm particle swarm optimization algorithm; energy optimization split; energy management

1. 郑州轻工业学院 电气信息工程学院,河南 郑州 450002;

2. 河南工业大学 电气工程学院,河南 郑州 450001

1. *Electrical and Information Engineering Institute, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;*

2. *Electrical Engineering Institute, He'nan University of Technology, Zhengzhou 450001, China*

摘要:针对公共建筑分项计量中的能耗拆分问题,提出了改进的SA_PSO算法。该算法将模拟退火机制与粒子群算法相结合,引入粒子速度收缩因子和最优粒子轮盘赌策略进行扰动。利用该算法对公共建筑能耗拆分数学模型中的相关参数进行优化,即可得到逐时能耗拆分数据。仿真结果表明,改进的SA_PSO算法具有更好的收敛性能,能够有效地避免粒子陷入局部最小能耗参数修正值并快速到达全局最优修正。

收稿日期:2015-09-24

基金项目:河南省科技攻关计划项目(142102310361);河南省教育厅科学技术研究重点项目(14B470013)

作者简介:曹祥红(1972—),女,河南省南阳市人,郑州轻工业学院副教授,硕士,主要研究方向为建筑供配电与照明系统设计及应用研究。

Abstract: For public building sub metering in energy resolution of problems, the improved SA_PSO algorithm was put forward. The algorithm simulated the combination of annealing mechanism and particle swarm optimization algorithm, introduced particle velocity shrinkage factor and the optimal particle roulette gambling strategies for perturbation. Using SA_PSO algorithm to optimize the public building energy resolution mathematical model parameters, the hourly energy consumption data from split could be gotten. The simulation results showed that SA_PSO algorithm had better convergence performance, could effectively avoid the particles falling into local minimum energy consumption parameters correction value and quickly reached the global optimum.

0 引言

伴随我国建筑业的迅速发展及建筑规模的不断扩大,建筑能耗增长的问题日渐凸显.其主要原因一方面是高档大型公共建筑的占比不断提高,另一方面是原有的普通公共建筑经过改造后也成了大型公共建筑^[1].以公共建筑分项能耗数据为基础建立计量系统,并将此系统作为未来公共建筑节能管理平台,对于建筑节能管理工作非常重要. L. D. D. Harvey 等^[2]提出了一种基于四维矩阵的建筑物能源使用方法. C. F. Yang 等^[3]在建筑节能优化问题的计算时间方面,提出了一种基于高通量计算的分布式遗传算法. H. Guo^[4]提出了一种 CCRF(连续条件随机场)方法,并将其用于建筑短期电力能耗预测, Y. H. Lu 等^[5]采用定量不确定度分析方法,对4类建筑(办公建筑、大型公共建筑、小型公共建筑和居住建筑)的能耗进行了分析.李俊^[6]利用容量比例法、量小不计法、档位计时法和特征分析法对公共建筑能耗进行分项分析,结果表明总体上可行,其中容量比例法和档位计时法过于依赖经验.王远^[7]采用方波估算法、忽略算法和与气象相关的估算法对公共建筑能耗进行分项分析,结果表明,方波估算法取得了较好的分项能耗分析结果.然而国外学者认为,实现公共建筑分项计量成本较高,取得分项能耗数据的主要目的仅是为了研究,并没有推广运用于实际工程的节能管理.建筑总能耗只能模糊地反映建筑物总的用能情况,不能作为节能潜力判断的依据,但研究分项能耗问题过程

中使用的拆分算法对于公共建筑能耗优化拆分具有参考价值^[8].

对于有约束优化问题的解法,传统方法主要有直接法和间接法,但都需要依据自己的方式从初始点出发去寻找更好的一点,且大多数采用的是逐步进步的方式,其寻优方式依赖初始值的设置,易失去全局寻优的能力.能耗优化拆分模型实际上是组合预测模型的一种特殊情况,国内许多学者从不同方面进行了研究.都国兵^[9]利用遗传算法来识别组合预测模型的权重系数.杨晓燕等^[10]提出一种基于粗糙集和粒子群优化算法的权重确定法.董鹏^[11]提出一种基于向量机的组合预测方法来求解各单一模型的权重.耿建军^[12]提出了基于广义神经网络的组合预测的权重确定方法.

粒子群算法(PSO)早期收敛速度快,但是精度不高,模拟退火算法具备以一定概率跳出局部最优解的能力,在搜索过程中能够有效地避免陷入局部能耗最优修正值.因此,本文对公共建筑能耗进行分项计量,建立能耗分项计量数学模型,对能耗模型运用相关智能算法进行逐时优化拆分^[13-16].运用模拟退火算法与粒子群算法混合算法(SA_PSO)更好的收敛性能及收敛速度,通过 Matlab(R2010b)语言^[17]编写基于此算法的能耗优化拆分 GUI 界面,使能耗拆分数据可以更加清晰地显示各个分项的逐时能耗,以期对相关行政管理部门在制定建筑节能目标及调控政策时提供数据支持.

1 建立公共建筑能耗拆分数学模型

一般建筑的配电室为配电系统的中心,从

配电室内的支路出发可进入建筑的各个区域,不同的末端支路用电设备由来自各区域的配电柜或配电箱分配供电.而实际建筑的配电系统一般比较复杂,存在无法由配电室实现直接计量的现象,即末端集 1.1 和末端集 1.2 在同时工作的情况下无法直接计量,如图 1 所示.

末端集是一个设备或属于同一支路的一组同类型能耗设备的总称.通过直接计量得到运行阶段各个时刻测量支路的真实电耗值,进而观察能耗曲线,可得出描绘同类设备的能耗关键特征数据.

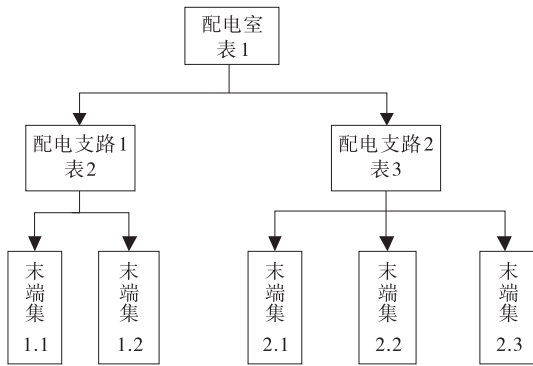


图 1 配电系统的支路含有多个末端集的图示

Fig. 1 Distribution branches contain multiple terminal sets

能耗拆分数学模型建立思路如下:

1)各末端集逐时电耗值 \bar{z}_i 是根据能耗特征关键参数估算方法得到的,逐时估算值与实际运行的逐时电耗值 z_i 之间的误差用标准差 s_i 来表示.

2)实际测量的末端集的电耗值与估算电耗值之间的关系为 $z_i = x_i \bar{z}_i$,式中 x_i 为能耗修正因子,支路电耗等于各下级支路电耗之和,即 $Y = \sum x_i \bar{z}_i$.

3)通过智能算法得到各分项逐时能耗优化拆分结果.

模型中用到的一些关键参数为:已知同类设备估算能耗值 \bar{z}_i ,能耗修正系数 x_i ,同类设备

能耗估算标准差 s_i ,参数估算准确度 $\lambda = \left(\frac{\bar{z}_i}{s_i}\right)^2$.

算法的准确性影响估算准确度, $(x_i - 1)^2$ 为逐时能耗估算值 \bar{z}_i 修正前后的变化幅度,估算逐时能耗算法的准确度越高,能耗修正后就越接近真实能耗.

求解:已知实际逐时运行电耗 Y ,欲通过相关智能算法优化拆分成 N 个分项.

$$\begin{cases} \min f(x) = \sum_{i=1}^n (x_i - 1)^2 \lambda \\ \text{s. t. } Y = \sum_{i=1}^n x_i \bar{z}_i \quad x_i \geq 0 \end{cases} \quad (1)$$

目前,常用的处理此模型中约束条件的方法为惩罚函数法和拒绝法.为找到原问题的近似最优能耗修正,使算法在约束的作用下避开不可行解,本文构建的模型采用前者处理约束条件,因为后者可行的初始种群难以找到且消耗时间长.针对支路能耗约束平衡条件,利用惩罚函数法的处理结果为式(2),适当调整惩罚因子 B 即可取得较为满意的效果.

$$F(x) = \sum_{i=1}^n (x_i - 1)^2 \lambda + B \left(\sum_{i=1}^n x_i \bar{z}_i - Y \right)^2 \quad (2)$$

由分项能耗运行规律发现,可以将能耗分为工作日和休息日两种类型,关键参数为:工作日波峰负载率、波峰相对不确定度、波谷负载率、波谷相对不确定度等,休息日与此类似.工作日时间为8:00到17:00.相同类型的同类末端集的负载率特性相似,因此可以建立以逐时负载率为基础的能耗估算模型,通过该模型得到的估算值即为拆分模型中的 \bar{z}_i .

估算能耗值 = 额定功率 × 负载率

估算不确定度 = 估算能耗值 × 相对不确定度

负载率可以通过大量同类型建筑中相同末端集设备的能耗数据统计获得,即 $\beta_{gi} = \frac{K_L K_\Sigma}{\eta_s \eta_{nd}}$.

式中:负荷系数 K_L 为工作时用电设备实际功率与用电设备总功率之比,取值参考文献

[18];因为不是所有的用电设备都在同一时间段工作,所以设定 K_x 为同时使用系数,取值参考文献[18]; η_s 为用电设备实际运行效率; η_{nd} 为线路供电效率,一般为 0.95 ~ 0.98.

相对不确定度可由大量数据统计得到,其公式为 $u_{ri} = u_i/z_{gi}$. 式中,标准不确定度 $u_i = s_i$, z_{gi} 为第 i 项估算电耗平均值.

对郑州市某办公用公共建筑的调查发现,此建筑的动力和照明安装容量分别为 250 kW, 50 kW. 该建筑于 2002 年建成,建筑面积 4 225 m²,地上 5 层,地下无楼层,工作时间为 08:00 ~ 17:00. 根据文献[4]及数据统计得到表 1 所示的动力和照明部分负载率的关键参数,依据此参数可以估算出同类末端设备每个时段的能耗值.

表 1 工作日/休息日能耗估算关键参数表

Table 1 Key parameters of energy consumption in working days and rest days

关键参数	负载率	相对不确定度
动力波峰	0.50/0.10	0.20/0.10
动力波谷	0.10/0.05	0.50/0.10
照明波峰	0.80/0.20	0.25/0.15
照明波谷	0.20/0.15	0.25/0.15

2 基于 SA_PSO 算法的公共建筑能耗优化拆分

公共建筑能耗拆分数学模型在满足支路能耗约束的前提下,利用标准粒子群算法(PSO),改进粒子群算法(CPSO),SA_PSO 三种智能算法对其能耗修正系数进行优化. 通过比较算法的收敛性能,选择一种适用于本模型的优化算法进行拆分,该算法应能提供一种可用于能耗拆分的具有可操作性的定量的判断标准,即已知末端集能耗关键参数,估算逐时分项能耗,根据估算能耗得出估算能耗标准差,经算法优化后使总的能耗修正幅度最小,即优化拆分值更加接近于真实运行分项能耗数据.

基于种群优化的 PSO 算法^[19] 初始化时产生一群随机粒子(随机解),粒子(能耗修正因子 x_i) 通过追随两个最优能耗修正解来完成自己的更新:一个为个体找到的最优能耗修正值(用 P_i 表示其位置),另一个为整个种群找到的全局最优能耗修正值(用 P_g 表示其位置). 标准 PSO 算法规则简单,参数设置比较少,且早期收敛速度快;但算法进入后期收敛速度慢,易陷入局部能耗修正最小值且精度不高,这是受随机波动影响造成的.

在标准 PSO 算法中,由于搜索时每个粒子之间缺乏合作与信息共享,导致大部分粒子快速向某一特定区域移动,最终陷入局部能耗最小修正. 为避免陷入局部能耗最小修正,本文采用质心粒子群对 PSO 算法进行优化,提出 CPSO 算法. 对于规模为 N ,粒子维数为 D 的粒子群,它在迭代过程中也有一个 D 维的质心,在每次种群迭代过程中,利用质心更新全局能耗最优修正值(如果质心更优),或者对劣于质心的个体能耗最优修正值进行替代,在一定程度上可使 PSO 算法收敛速度得以提高,但整体效果并不理想.

将模拟退火机制引入每个粒子位置和速度的更新过程中,同时引入最优粒子轮盘赌策略进行扰动以保持粒子的多样性^[20]. 模拟退火算法具备以一定概率跳出局部最优解的能力,在搜索过程中能够有效地避免陷入局部能耗最优修正值. 因此本文使用 SA_PSO 算法.

参数变量选取:粒子群数目一般设置为 20 ~ 50 个,算法在空间内的搜索范围与粒子个数有关,粒子数目与其搜索范围成正比,数目越多越容易寻找此能耗模型的最优解,本算法选取 40 个粒子;一般设置学习因子 $c_1 = c_2$ ^[21],为了保证粒子群算法收敛,学习因子都取为 2.05,这样个体经验和群体经验具备了同等重要的影响因子,使得能耗模型利用此算法得到

的能耗修正最优解更为精确;模拟退火降温方式按 $T_{i+1} = \lambda T$ 进行退温,式中 λ 为 < 1 的正数,一般取 $0.9 \sim 0.99$,本算法取 0.9 。

具体步骤如下。

1) 参数初始化。

2) 随机产生一个种群 S , 种群数目 $S = 40$ 。

每个粒子都有一个位置矢量 $[p_1, p_2]$, 位置矢量的 2 个参数分别代表照明项修正参数 x_1 和动力项修正参数 x_2 , 规定每个参数在一定范围内取值。粒子群的维数 $d = 2$, 可用一个矩阵来表示此种群, 矩阵中的每个元素代表一个粒子, 即能耗修正因子, 矩阵

$$Q(S, d) = \begin{bmatrix} x_{p_1}^1 & x_{p_2}^1 \\ x_{p_1}^2 & x_{p_2}^2 \\ \vdots & \vdots \\ x_{p_1}^{40} & x_{p_2}^{40} \end{bmatrix}$$

3) 评价每个粒子的适应度。本文利用惩罚函数将约束优化问题转化为无约束优化问题, 将当前各能耗修正因子的位置和能耗修正值存储在各粒子的 $P(i)$ 中, 将所有 p_{best} 中能耗最优修正因子的位置和能耗修正最小值存储在 G_{best} 。

4) 根据 $T = f(G_{best}) / \ln 5$ 确定初始温度。

5) 根据 ③ 式确定当前温度下个体 $P(i)$ 的适应值:

$$TF(P(i)) = \frac{e^{-(P(i)-f(G_{best}))/T}}{\sum_{i=1}^N e^{-(P(i)-f(G_{best}))/T}}$$

$$P(i) = f(X(i)) \quad (3)$$

式中, f 为粒子位置对应每一时间段能耗修正值的函数(即适应度函数), 当前粒子的适应度值存储在 $P(i)$ 中。

6) 结合轮盘赌策略, 比较 Bet 与 $ComFit(i)$ 值的大小, 从所有 $P(i)$ 中确定 G_{plus} 。全局最优 G_{best} 被 G_{plus} 替代, 然后根据式 ④ 和式 ⑤ 更新各粒子的速度和位置:

$$ComFit(i) = \sum_{m=1}^N TF(P(i))$$

$$V_i(m+1) = \varphi \{ V_i(m) + c_1 r_1 [P_{best}(i) - X_i(m)] + c_2 r_2 [G_{plus} - X_i(m)] \} \quad (4)$$

$$X_i(m+1) = x_i(m) + V_i(m+1) \quad (5)$$

其中, Bet 为 $[0, 1]$ 的随机数, 学习因子 c_1 和 c_2 影响粒子的运动轨迹, φ 为速度收缩因子。

7) 计算各粒子新的适应度值, 更新各粒子自身找到的能耗最优修正值 P 及目前群体找到的能耗最优修正值 G_{best} 。

8) 根据 $T_{i+1} = \lambda T$ 进行退温操作。

9) 若搜索到全局最优 G_{best} 或满足迭代次数, 则搜索停止, 输出结果; 否则转至步骤 5)。

3 仿真结果与分析

通过 Matlab (R2010b) 软件运用标准 PSO, CPSO, SA_PSO 三种算法对能耗模型进行编程, 能耗模型中某一时间段内的照明与动力估算能耗分别取 7.6 kW/h , 12 kW/h , 标准差分别取 1.15 , 0.96 , 实际运行能耗为 22 kW/h 。每种算法对此能耗数学模型分别进行 50 次运算, 实验结果见表 2。能耗修正最小收敛曲线仿真结果如图 2 所示。利用 Matlab 对能耗拆分模型 ① 式进行编程, 利用 SA_PSO 算法对其能耗修正系数进行优化, 输入算法需要的参数并运行程序出现 GUI 界面, 如图 3 所示。

由表 2 可知, 三种算法均可以找到最优值, 但从其他衡量指标来看, SA_PSO 算法优于另两种算法。

从图 2 可以看出, SA_PSO 算法相对另两种算法具有更好的收敛能力和优化性能。

根据图 3 所示平台界面可进行以下操作:

表 2 三种算法实验结果

Table 2 Experimental results of three algorithms

算法	最优值	最差值	平均最优值	方差	平均时间/s
PSO	2.555 3	152.181 8	23.470 2	52.363 5	0.966 2
CPSO	2.555 3	151.854 0	21.325 3	48.989 0	0.989 2
SA_PSO	2.555 3	2.555 3	2.555 3	1.43E-15	0.653 6

1) 首先初始化给定的负荷数据,进行 SA_PSO 基本参数设置,该界面包含 4 个部分:SA_PSO 参数设置区、查询设置区、逐时能耗优化拆分区、能耗数据查询区。

2) 通过已经设置好的程序定时获得支路的电能耗总数据,点击逐时能耗拆分按钮进行各分项能耗的逐时优化拆分,管理人员可以清晰地观测出实时分项电能耗的数据,照明曲线按钮显示照明逐时优化拆分能耗与实际运行能

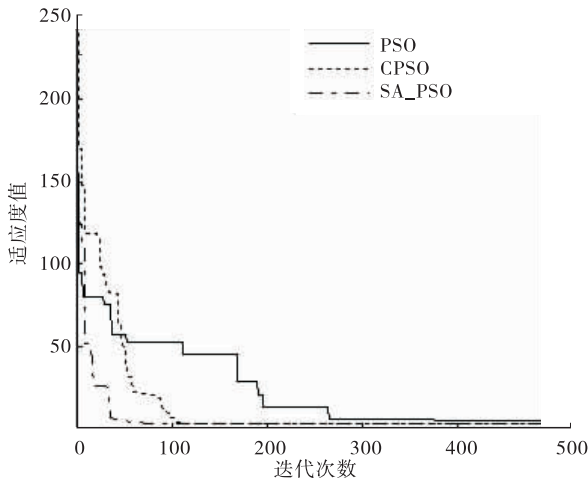


图 2 三种算法收敛性能比较

Fig. 2 Comparison of convergence performance of three algorithms



图 3 SA_PSO 能耗优化拆分平台 GUI 界面

Fig. 3 Optimization of SA_PSO energy consumption

耗对比图,动力曲线按钮显示动力设备逐时优化拆分能耗与实际运行能耗对比图。

根据表 1 能耗关键参数对照明和动力分项能耗进行分时段估算,以前述郑州市某办公用公共建筑为例,假设该支路中只含有照明项设备和动力项设备,取 4 月份 1 周的数据进行逐时优化拆分,然后将拆分结果与真实结果进行比较,最后对该分项能耗优化拆分结果进行误差统计分析。图 4 为照明分项能耗逐时优化拆分与实际运行照明能耗对比图,图 5 为动力分项能耗逐时优化拆分与实际运行动力设备能耗对比图。

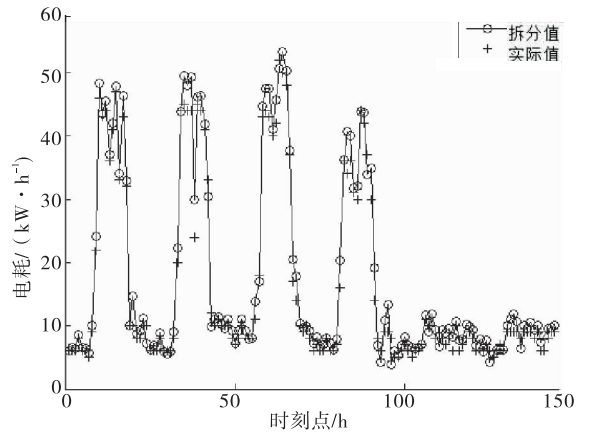


图 4 照明分项能耗逐时优化拆分结果

Fig. 4 Energy consumption by a breakdown of the breakdown of the results when the split

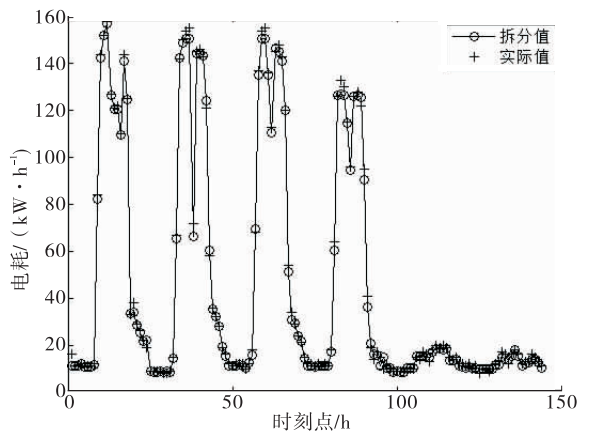


图 5 动力分项能耗逐时优化拆分结果

Fig. 5 Power breakdown energy consumption by time to optimize the results of the split

图4与图5对比发现,照明逐时优化拆分能耗与动力逐时优化拆分能耗的结果与实际能耗的平均相对误差分别为12.8%,6.5%,较仅用方波拟合分别提高7.7%,5.8%。该优化拆分与方波估算能耗法得到的平均能耗数据对比如表3所示。

造成以上误差的原因有以下两点:一是为了提高算法的准确性,在能耗拆分数学模型中引入了参数估算准确度,标准差 s_i 越小, λ 值越高;二是对于逐时能耗估算准确度较高的分项,利用SA_PSO算法逐时优化拆分后,该项能耗更接近真实运行能耗。若能更好地获得参数估算准确度,照明项和动力项的逐时优化拆分误差将减小。

表3 优化拆分与方波估算方法总体平均数据对比

Table 3 Comparison of the overall average data between the optimization and the square wave estimation method

参考量	照明总体平均值	动力总体平均值
真实值/(kW·h ⁻¹)	16.2	46.5
优化拆分/(kW·h ⁻¹)	17.3	45.8
总体平均相对误差/%	12.8	6.5
方波估算/(kW·h ⁻¹)	18.2	47.2
总体平均相对误差/(kW·h ⁻¹)	20.5	12.3
支路平均能耗/(kW·h ⁻¹)	62.9	

综上所述,支路能耗中动力项的逐时优化拆分电耗误差,较照明项逐时优化拆分电耗的小。导致这种现象的原因为该优化拆分算法建立在估算支路同类设备能耗值较准确的假设基础上,而实际估算的逐时能耗值与真实运行能耗值有相当大的差距。尽管如此,通过SA_PSO算法逐时优化拆分出的照明项和动力项能耗,仍较真实地反映出了实际能耗的波动情况。

4 结语

本文建立公共建筑能耗拆分数学模型,在

PSO,CPSO基础上提出将模拟退火算法与粒子群算法相结合的具有更好收敛性能的SA_PSO算法。以郑州市某公共建筑为例进行仿真分析,结果表明,SA_PSO算法可以快速找到空间区域近似最优能耗修正解,具有很好的收敛性能及良好的全局最优搜索能力。笔者利用Matlab(R2010b)编制了基于SA_PSO的能耗逐时优化拆分GUI界面,方便管理人员输入基本参数信息,获取各分项能耗的逐时优化拆分数据,还可以查询某个时期的历史逐时能耗数据,实现节能诊断。随着研究的深入,此能耗模型通过SA_PSO算法优化,还可为一些高供高计的公共建筑拆分出各一级子项逐时能耗及部分二级子项逐时能耗,更好地为建筑节能运行管理措施的制定提供数据支撑。

参考文献:

- [1] 李百战,张宇,丁勇,等.重庆市公共建筑能源管理现状分析[J].暖通空调,2010,40(9):116.
- [2] HARVEY L D D, KORYTAROVA K, LUCON O, et al. Volha Roshchanka Construction of a global disaggregated dataset of building energy use and floor area in 2010 [J]. Energy and buildings, 2014, 76: 488.
- [3] YANG C F, LI H J, REZGUI Y, et al. High throughput computing based distributed genetic algorithm for building energy consumption optimization [J]. Energy and Buildings, 2014, 76: 92.
- [4] GUO H. Accelerated continuous conditional random fields for load forecasting [J]. IEEE transactions on knowledge and data engineering, 2015, 27(8): 2023.
- [5] LU T H, HUANG Z J, ZHANG T. Method and case study of quantitative uncertainty analysis in building energy consumption inventories [J].

- Energy and buildings,2013,57:193.
- [6] 李俊. 基于分项计量系统的建筑能耗拆分与节能潜力分析研究[D]. 重庆:重庆大学,2008.
- [7] 王远. 大型公共建筑用电分项计量方法研究[D]. 北京:清华大学,2008.
- [8] MALYS L, MUSY M, INARD C. A hydrothermal model to assess the impact of green walls on urban microclimate and building energy consumption[J]. Building and environment,2014,73:187.
- [9] 都国兵. 基于遗传算法的变权重组合预测模型研究及应用[D]. 兰州:兰州大学,2011.
- [10] 杨晓燕,林琳. 一种基于粗糙集和粒子群优化算法的权重确定方法[J]. 闽江学院学报,2010,31(5):74.
- [11] 董鹏. 基于支持向量机的舰船建造费组合预测方法研究[J]. 造船技术,2011(1):13.
- [12] 耿建军. 基于 GRNN 神经网络的变组合预测的权重确定方法[J]. 教学的实践与认识,2011,41(3):86.
- [13] 牛祺飞,张永坚,张春华. 建筑中能耗拆分方法[J]. 控制工程,2010,17(1):81.
- [14] TROVAO J P F, SANTOS V D N, PEREIRINHA P G, et al. A simulated annealing approach for optimal power source management in a small EV [J]. IEEE transactions on sustainable energy, 2013,4(4):873.
- [15] 杨洁,蒋林,赛清平,等. 基于模拟退火粒子群优化的光伏多峰最大功率跟踪算法[J]. 计算机应用,2014,34(S1):330.
- [16] 焦晓璇,景博,黄以峰,等. 基于模拟退火离散粒子群算法的测试点优化[J]. 计算机应用,2014,34(6):1649.
- [17] 龚纯,王正林. 精通 Matlab 最优计算[M]. 北京:电子工业出版社,2012.
- [18] 中国建筑标准设计研究院. 建筑电气常用数据:04DX101-1[S]. 北京:中国计划出版社,2006.
- [19] 袁代林. 粒子群优化算法的变形[J]. 计算机工程与应用,2015,5(15):23.
- [20] 羌晓清,景博,邓森,等. 基于模拟退火粒子群算法的不可靠测试点优化[J]. 计算机应用,2015,35(4):1071.
- [21] 林娟,杜庆良,杨辉,等. 基于粒子群优化算法的并行模拟退火算法[J]. 计算机科学与探索,2014,8(7):887.



引用格式:郑晓月. 用快速收敛粒子群优化算法解决函数优化问题[J]. 轻工学报, 2016, 31(3): 89-92.

中图分类号: TP301.6 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.012

文章编号: 2096-1553(2016)03-0089-04

用快速收敛粒子群优化算法解决函数优化问题

Functions optimization based on fast convergence particle swarm optimization

郑晓月

ZHENG Xiao-yue

关键词:

粒子群优化算法; 惯性权重; 收缩因子; 粒子平均尺寸

商丘师范学院 计算机与信息技术学院, 河南 商丘 476000

School of Computer and Information Technology, Shangqiu Normal University, Shangqiu 476000, China

Key words:

particle swarm optimization algorithm; adaptive weight; constriction factor; particle mean dimension

摘要: 针对标准 PSO 算法在计算过程中易陷入局部最优而无法跳出的问题, 提出了一种基于平衡单个粒子位置多样性的快速收敛 PSO (FCPSO) 算法. 该算法在 PSO 算法中引入一个新的参数, 即粒子平均尺寸以快速准确地锁定全局最优解. 实验结果表明, FCPSO 算法的收敛性明显优于 PSO 算法和 CPSO 算法.

收稿日期: 2015-11-18

基金项目: 河南省基础与前沿技术研究计划项目 (142300410188)

作者简介: 郑晓月 (1977—), 女, 河南省商丘市人, 商丘师范学院副教授, 主要研究方向为智能计算.

Abstract: Aimed at the problem that the standard PSO algorithm was very sensitive to fall into the phenomenon of local minima and couldn't escape, a new fast convergence PSO (FCPSO) algorithm based on balancing the diversity of location of individual particle was proposed. The algorithm introduced a new parameter, namely particle mean dimension was used to locate the global optimum solution fast and accurately. The experiment results showed that the convergence of the FCPSO algorithm was better than PSO algorithm and CPSO algorithm.

0 引言

粒子群优化 (PSO) 1995 年首度由 J. Kennedy 等^[1]引入算法领域,其基本思想是模仿鸟群觅食的行为,与其他基于种群的算法(比如进化算法)类似. PSO 可以用来解决各类疑难优化问题,并在收敛速度上优于其他算法. PSO 算法的另一个优势是需要调整的参数很少,易于应用. 在较为复杂的多极值点问题中, PSO 算法易陷入局部极小值,为了提高其应用能力,涌现出一些改进的 PSO 算法,应用于很多领域,例如基于 PSO 算法的排课问题研究,基于遗传-粒子群混合算法的测试数据自动生成,基于多目标 PSO 算法的大规模变量分解研究等^[2-6]. PSO 算法的参与使得诸多问题的解决效率都得到了很大的提高.

抽象地说, PSO 算法的目的是通过调整运动点的轨迹,在一个多维空间中确定一个区域. 每个粒子会随机运动到它当前速率的位置,单个粒子被随机吸引到该粒子当前速度所确定的位置,也就是它的先前最优位置,当然,其他粒子也是如此. 基本 PSO 算法收敛速度快^[7-8],如果全局最优解不接近最佳粒子,则粒子可能会陷入局部极小值^[4].

本文拟提出一种快速收敛 PSO (FCPSO) 算法,以期在提高函数收敛速度的同时,通过结合各粒子的学习经验来平衡种群多样性,群体最优位置在提高收敛速率、减少种群多样性方面扮演重要角色.

1 标准 PSO 算法与 CPSO 算法

在 PSO 算法中,每个粒子维护两个参数,

即位置参数和速度参数. 粒子在一个多维搜索空间中飞行以寻找一个可能的解. 每个粒子根据它和周围粒子的飞行情况不时调整其在搜索空间的位置. 对于一个 n 维的搜索空间,每个粒子的运动状态由下面两个等式决定:

$$v_{ij}(t+1) = wv_{ij}(t) + c_1 \cdot rand_1 \cdot (pbest_{ij}(t) - x_{ij}(t)) + c_2 \cdot rand_2 \cdot (gbest_j(t) - x_{ij}(t))$$

$$x_{ij}(t+1) = x_{ij}(t) + v_{ij}(t+1)$$

其中, $V_i = (v_{i1}, v_{i2}, \dots, v_{in})$ 代表第 i 个粒子的当前速度,同时将每个速度向量的值限制在 $[v_{min}, v_{max}]$ 以减少粒子离开搜索空间的可能性; $X_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in})$ 是第 i 个粒子的当前位置; $pbest$ 表示每个粒子自身的历史最优位置向量, $gbest$ 是种群维护的全局最优位置向量; $rand_1$ 和 $rand_2$ 是区间 $[0, 1]$ 上的两个随机数; w 表示惯性权重; c_1 和 c_2 是两个学习因子^[9]; t 为迭代次数.

标准 PSO 算法的一个重要改进是 PSO 算法的收缩因子方法 (CPSO)^[7,9], CPSO 的速度可以用下面的公式计算:

$$v_{ij}(t+1) = \chi \cdot (v_{ij}(t) + c_1 \cdot rand_1 \cdot (pbest_{ij}(t) - x_{ij}(t)) + c_2 \cdot rand_2 \cdot (gbest_j(t) - x_{ij}(t)))$$

式中,收缩因子 $\chi = 2 / \left| (2 - \varphi + \sqrt{\varphi^2 - 4\varphi}) \right|$, $\varphi = c_1 + c_2, \varphi > 4$.

CPSO 可以保证搜索空间的收敛性,并且在研究某些问题时能比带惯性权重的标准 PSO 算法产生更高质量的解.

2 FCPSO 算法

在 PSO 算法中,初始粒子均匀地分布在搜

索空间内, PSO 算法对于解决低维函数优化问题效率较高,但是用于多维函数优化问题时, PSO 算法容易陷入局部极小值,并且因为每维变量的相互制约,几步之内单个粒子的最优位置不会变化. 避免陷入局部极小值对于 PSO 算法来讲并不容易,结果往往导致无法找到解. 为了解决这个问题,本文对 PSO 算法作出如下改进.

参数粒子平均尺寸可以引导粒子通过平衡它们的位置和削弱最佳粒子的吸引力来更好地定位. 当粒子群从第 t 次迭代到第 $t + 1$ 次迭代时,除了参数 $pbest_i$ 和 $gbest$ 外,从粒子群中提取另外一个参数粒子平均尺寸变量 $Pmd_i = (x_{i1} + x_{i2} + \dots + x_{iD})/D$,其中, D 是粒子在群中的尺寸,速度 v_{ij} 可以用下式计算:

$$v_{ij}(t+1) = wv_{ij}(t) + c_1 \cdot rand_1 \cdot (pbest_{ij}(t) - x_{ij}(t)) + c_2 \cdot rand_2 \cdot (gbest_j(t) - x_{ij}(t)) + c_3 \cdot rand_3 \cdot (Pmd_i(t) - x_{ij}(t))$$

$$x_{ij}(t+1) = x_{ij}(t) + v_{ij}(t+1)$$

其中, c_3 表示平均最佳学习因子, $rand_3$ 表示在区间 $[0, 1]$ 上的随机数且

$$\varphi = c_1 + c_2 + c_3 \quad \varphi \geq 4$$

将参数 Pmd_i 加入速度公式后, $pbest_i$, $gbest$ 和 Pmd_i 将为迭代提供更多更精确的参数支持,从而使快速找到最优解成为可能^[7]. 同时,公式中的权重系数变得很小,几乎相当于是干扰信息,从而增加了粒子的多样性. 全局最优位置向

量 $gbest$ 可以提高收敛速率,但可能降低群体多样性,导致局部极小^[8-9]. 新增加的参数 Pmd_i 可以使粒子移动到一个更加合适的位置,并且弱化粒子的 $gbest$ 位置向量陷入局部极小值的可能性.

3 实验结果与分析

为了评估本文 FCPSO 算法的性能,使用 PSO 算法和 CPSO 算法与之进行比较. 实验将种群规模设置为 30,维数设置为 500,最大速度 $v_{max} = (x_{max} - x_{min})/10$,最小速度 $v_{min} = -(x_{max} - x_{min})/10$. 在 PSO 和 FCPSO 算法中,惯性权重 w 从 0.9 线性减小到 0.4. 为计算每次迭代的收缩因子,在 PSO 算法中,固定设置加速因子 $c_1 = c_2 = 2.0$;在 CPSO 算法中,令加速因子 c_1 和 c_2 从 2.55 线性变化到 1.55;在 FCPSO 算法中,设置 $c_1 = 2.0, c_2 = c_3 = 1.0$.

参考文献[2-9]中描述的 5 个基准函数(见表 1)所具有的一些性质类似于现实世界中的问题,利用它们作为测试平台,实验结果可信度高.

每种算法独立运行 30 次,表 2 为 3 种算法的对比结果. 从结果可以看出,除了函数 Rastrigin 外,FCPSO 算法要明显优于其他两种算法. 可见,通过调整 FCPSO 的参数可以跳出函数局部最优,从而找到函数的全局最优值.

表 1 基准函数信息表

Table 1 Benchmark function information table

基准函数	函数定义	区间	全局最小值	类别
Sphere	$\sum_{i=1}^n x_i^2$	[100;100]	0	单模
Rastrigin	$\sum_{i=1}^n [x_i^2 - 10\cos(2\pi x_i) + 10]$	[-5.12;5.12]	0	多模
Griewank	$\frac{1}{4000} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \prod_{i=1}^n \cos\left(\frac{x_i}{\sqrt{i}}\right) + 1$	[-600;600]	0	多模
Rosenbrock	$\sum_{i=1}^{n-1} [100(x_{i+1} - x_i^2)^2 + (x_i - 1)^2]$	[-2;2]	0	多模
Alpine	$\sum_{i=1}^n x_i \sin x_i + 0.1x_i $	[-10;10]	0	多模

表2 各基准函数的实验结果

Table 2 The experimental results of the benchmark functions

基准函数	算法	最优值	平均值	最差值	标准偏差
Sphere	PSO	2.06E+06	2.26E+06	2.46E+06	7.42E+04
	CPSO	2.15E+06	2.35E+06	2.55E+06	8.39E+04
	FCPSO	2.05E+00	1.11E+02	3.78E+02	1.02E+02
Rastrigin	PSO	8.13E+03	8.70E+03	9.26E+03	2.95E+02
	CPSO	1.40E+04	1.41E+04	1.41E+04	4.88E+01
	FCPSO	1.26E+04	1.28E+04	1.31E+04	1.12E+02
Griewank	PSO	1.35E+03	1.86E+03	2.33E+03	2.60E+02
	CPSO	2.12E+03	2.48E+03	2.83E+03	1.92E+02
	FCPSO	5.17E-01	1.96E+00	3.78E+00	7.46E-01
Rosenbrock	PSO	9.50E+04	1.02E+05	1.07E+05	3.34E+03
	CPSO	9.03E+03	9.67E+04	1.01E+05	2.57E+03
	FCPSO	2.44E+02	1.29E+03	3.01E+03	7.89E+02
Alpine	PSO	1.73E+03	1.81E+03	1.94E+03	5.64E+01
	CPSO	1.34E+03	1.42E+03	1.55E+03	5.75E+01
	FCPSO	1.02E-07	3.67E-01	6.97E+00	1.32E+00

4 结语

传统 PSO 算法在计算过程中常常会陷入局部最优而无法跳出,本文提出的 FCPSO 算法采用粒子平均尺寸值作为避开算法陷入局部极小值的参数.通过引导粒子平衡其位置和削弱最佳粒子的吸引力来更好地定位,快速准确地锁定全局最优解.从实验结果可以看出,在利用单模和多模函数测试 FCPSO 算法时,它表现出了比 PSO 算法和 CPSO 算法优越的性能,这说明新参数的使用,大大有益于提高算法的收敛性.今后拟利用更多的基准函数和更高维的问题来测试算法的性能,使算法得到进一步优化.

参考文献:

- [1] KENNEDY J, EBERHART R. Particle swarm optimization [C] // Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, Piscataway: IEEE, 1995: 1942.
- [2] 邓璐娟, 卢华琦, 刁海港, 等. 基于遗传-粒子群混合算法的测试数据自动生成[J]. 郑州轻工业学院学报, 2010, 25(3): 43.
- [3] 张华伟, 杨凯. 基于粒子群优化算法的排课问题研究[J]. 郑州轻工业学院学报, 2010, 25(3): 49.
- [4] 张丽丽. PSO 算法介绍[J]. 山西财经大学学报, 2007, 29(2): 214.
- [5] 谢铮桂, 钟少丹, 韦玉科. 改进的粒子群优化算法及收敛性分析[J]. 计算机工程与应用, 2011, 47(1): 46.
- [6] 李宁. 粒子群优化算法的理论分析与应用研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- [7] 曾建潮, 崔志. 一种保证全局收敛的 PSO 算法[J]. 计算机研究与发展, 2004, 41(8): 1333.
- [8] EBERHART R C, KENNEDY J. A new optimizer using particle swarm theory [C] // Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science, Piscataway: IEEE, 1995: 39.
- [9] KENNEDY J, MENDES R. Neighborhood topologies in fully informed and best-of-neighborhood particle swarms [J]. IEEE transactions on systems, man, and cybernetics, Part C, 2006, 36(4): 515.



引用格式:张安琳,刘元博,陈慧,等.基于JXTA网络节点RPV表的JPDV算法[J].轻工学报,2016,31(3):93-98.

中图分类号:TP311 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.013

文章编号:2096-1553(2016)03-0093-06

基于JXTA网络节点RPV表的JPDV算法

A JPDV algorithm based on peer's RPV of JXTA network node

张安琳¹,刘元博²,陈慧¹,黄道颖¹,丁冠铭¹,谢兆贤¹

ZHANG An-lin¹,LIU Yuan-bo²,CHEN Hui¹,HUANG Dao-ying¹,

DING Guan-ming¹,XIE Zhao-xian¹

1. 郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院,河南 郑州 450002;

2. 河南财政金融学院 现代教育技术中心,河南 郑州 451464

1. College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. Modern Educational and Technological Center, He'nan Institute of Finance and Banking, Zhengzhou 451464, China

关键词:

JXTA网络;拓扑匹配;
集合点路由表;JPDV
算法

Key words:

JXTA network; topology
adaptation; rendezvous
peer-routing view;
JPDV algorithm

摘要:针对基于JXTA平台的P2P网络底层网络拓扑失配,造成消息在网络传播过程中传输效率低下,网络资源浪费严重的问题,提出了一种基于JXTA网络节点集合点路由RPV表的时延统计向量(JPDV)算法.该算法中节点选择信誉度高、能力高的集合点作为界标节点,通过周期性对界标节点进行时延探测来构造时延统计向量并计算出距离值,然后与原逻辑邻居节点距离值比较,用距离值较小者更新节点路由表,使得在通信时选择距离自己较近的节点进行路径构造,从而提高与底层网络拓扑的匹配度.仿真实验结果表明,该算法可减少链接长度,提高检索效率,具有合理性和有效性.

收稿日期:2015-12-07

基金项目:河南省重点攻关项目(132102210418);河南省教育厅重点攻关项目(13A520379)

作者简介:张安琳(1971—),女,四川省绵竹市人,郑州轻工业学院高级实验师,主要研究方向为计算机网络及流媒体技术.

通信作者:黄道颖(1967—),男,河南省信阳市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为计算机网络、分布式计算.

Abstract: In order to solve the P2P underlying network topology mismatch problem based on JXTA platform, which caused the lower transmission efficiency in the process of message transmission, severe waste of network resources, a statistical vector algorithm called JPDV (JXTA Rendezvous Peer-routing Algorithm Based on Delay Statistics Vector) based on the Peer's RPV (Rendezvous Peer-routing View) of JXTA was proposed. Node chose rendezvous with good creditworthiness and high capability as Landmarks node, and constructed delay statistics vector and got its distance by measured delay to Landmarks node, and then compared distance with old logical neighbor, modified its routing table with less distance. As the more near route path was chosen on communication to other peers, JPDV had better matching with the underlying network topology. Simulation experiment results showed that JPDV algorithm had the rationality and validity, which reduced the length of the peer link and improved the retrieval efficiency.

0 引言

基于 JXTA 平台的 P2P 覆盖网的构建独立于物理网络,系统中对等点在选择邻居时像大多数 P2P 网络一样,采用随机的方式,这种随机性虽然带来了很好的健壮性,但由于没有考虑到任何物理拓扑信息^[1],会导致与物理网络拓扑失配的问题. 拓扑失配使得本来在物理网络上通过较少跳数就能实现的节点间的信息交换,在逻辑网络中却要经过不必要的步骤才能实现,从而导致信息交换延迟,不仅影响效率,而且消耗大量网络带宽资源,加重物理网络的负担. 其解决方法是改进 JXTA 的路由机制进行拓扑匹配,使覆盖网中节点的逻辑关系与它们所处的物理网络关系相适应,并采取措施合理安排数据调度,从而减少网间信息交互和物理网络负载. 目前,解决 P2P 覆盖网拓扑匹配问题的算法主要有以下 3 种.

1) 界标簇算法. 在网络中选择活跃、带宽和信誉度高的节点作为界标节点,各节点将自己邻居节点按照它们到各界标节点的时间延迟进行排序,进而划分区域,同一区域在物理位置上相接近. 该方法简单,扩展性较好,但属于粗粒度划分,而且没有考虑后续的拓扑优化问题^[2].

2) 节点 ID 编码区域划分算法. 在界标簇的基础上使用节点 ID 编码方法,将逻辑网络中的节点与实际物理网络建立映射关系,以 IP 地址

接近相临近的原则进行查询. 该方法没有考虑节点离开或失效情况下的网络拓扑维护问题,健壮性较差^[3].

3) 基于位置感知的拓扑匹配算法. 采用物理拓扑分配 ID 的方法实现位置定位,节点间的距离由节点的坐标值来反映,算法中逻辑邻居节点即为物理邻居节点. 其优点是采用完全分布式,扩展性好,时间延迟较低. 但该方法没有考虑节点在网络中所处位置和身份,造成节点负载不均衡^[4].

鉴于此,本文拟借鉴界标簇拓扑匹配算法思想,对 JXTA 集合点随机邻居选择策略、路由机制进行改进,提出一种基于网络节点 RPV 表 (Rendezvous Peer-Routing View) 的时延统计向量 JPDV (JXTA Rendezvous Peer-routing Algorithm Based on Delay Statistics Vector) 算法,以期解决 JXTA 底层非结构化网络存在的拓扑失配问题.

1 JPDV 算法

1.1 基本思想

JPDV 算法在 JXTA 网络中对节点间 RPV 表进行获取并分析,运用界标簇算法思想在网络中选取界标节点,通过各节点与界标节点的响应时间构造时延统计向量,根据量化值选择各节点构造路由表从而达到最优路径.

JPDV 算法基本思想:通过节点 RPV 表了

解各节点所连接的集合点和逻辑邻居节点的数目,从中选择活跃、信誉度高、能力强的集合点作为界标节点;节点周期性地向界标节点发送信息进行时延探测,按照 2.2 节方法构造时延统计向量,算出抽象距离值;节点发送消息时添加距离属性,更新自己的路由表,并根据距离值选择下一跳.根据上述思想,算法最终以物理邻居代替逻辑邻居,合理选择下一跳,从而构造最优路径.

1.2 流程

JPDV 算法流程如图 1 所示,具体描述如下.

步骤 1 节点在通信前,根据时间周期判断其路由表是否须进行更新;若须更新,进行步骤 2,否则转至步骤 3;

步骤 2 直接选择逻辑距离值最短的节点作为下一跳,进行路由选择然后进行通信;

步骤 3 计算当前的逻辑距离值:

1) 首先判断节点是否有界标节点:若有则进行 2);若没有,则各节点将自己的 RPV 表的列表信息交给本地集合点.集合点进行统计并选出 M 个界标节点,然后进行发布.

2) 各节点通过与各界标节点进行时延统计,

构造时延统计向量,根据公式计算出逻辑距离值.

3) 用新得到的各节点距离值与更新前的距离值进行比较:若小于,则在路由表上进行更新,然后转至步骤 2;否则转至步骤 1.

2 JPDV 算法路由表构造

2.1 JXTA 网络中 RPV 表获取

JXTA 网络节点必须处于默认的对等组中,每个节点都有唯一的 PID 进行标识^[5].当节点形成时,寻找对等组创建时所发布的广告来加入对等组^[6].网络中各节点都维护自己的 RPV 表,其中包含对等组内与本节点进行信息交互的其他对等点节点信息^[7].节点可以通过下面操作获取自己的 RPV 表信息.以查询集合点为例:

```
RendezVousService p1 = this. ThePeerGroup.
getRendezVousService();
```

```
List < PeerID > Items = p1. getLocalRendezVousView();
```

```
List < String > StrItems = new ArrayList <
String > ();
```

```
for (int i=0;i < Items. size();i + +)
```

```
StrItems. add (Items. get(i). toString());
```

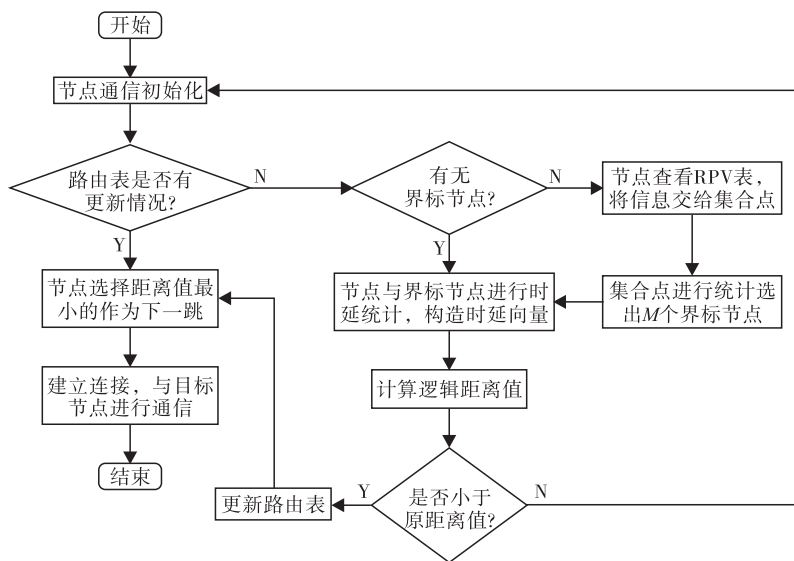


图 1 JPDV 算法流程图

Fig. 1 JPDV algorithm flow chart

updateTableContent(StrItems,LocalRDV_Col);

可用类似的操作查询节点所连接的周围对等点信息. 指定对等点 (urn:jxta:uuid-596164616.....745) 的 RPV 表如表 1 所示.

表 1 指定对等点的 RPV 表

Table 1 The specified peer's RPV

Local RDV view IDs	Local EDGE view IDs
urn:jxta:uuid-596164616.....E30	urn:jxta:uuid-596164616.....286
urn:jxta:uuid-596164616.....583	urn:jxta:uuid-596164616.....u35
⋮	⋮

综合对等点的 RPV 表可以简单直观地了解各节点所连接的集合点和逻辑邻居节点的数目,推断出 JXTA 网络节点的大致分布情况. 然后从中选择活跃、信誉度好、能力强的集合点作为界标节点,用于时延统计向量(DV)的构造.

2.2 时延统计向量构造

选取界标节点的目的是响应节点的时延探测,返回一个简单的响应信息,帮助节点构造时延向量. 节点向各界标节点发送 ping 信息,并对往返时延进行统计. RTT 表示节点与界标节点的往返时延总和,所以选取 RTT 的一半构成 DV 表.

用向量 $A = (a_1, a_2, \dots, a_n)$ 表示在 JXTA 网络中选取了 n 个界标节点,第 m 个节点的 DV 记作 $D_m = (d_{m1}, d_{m2}, \dots, d_{mn})$, 其中 d_{mn} 表示 m 节点从加入网络到现在与 a_n 间的时延统计平均值,该节点同时也保存着一组次数统计向量值,用 $V_m = (v_{m1}, v_{m2}, \dots, v_{mn})$ 表示,其中 v_{mn} 表示节点 m 向界标节点 a_n 的发送次数. D_m 和 V_m 都是 n 维列向量. 计算节点 m 与界标节点 a_n 的平均统计时延公式为

$$d_{mn} = \frac{d_{mn}^{(c+1)} + d_{mn}^{(c)} \times c_n}{c_n + 1}$$

其中, $d_{mn}^{(c+1)}$ 为第 $c + 1$ 次获取的网络时延, $d_{mn}^{(c)}$ 为第 c 次的平均时延值, $d_{mn}^{(c)} \times c_n$ 为前 c 次与界标节点 a_n 的总时延. 将新获得的 d_{mn} 值替换原

来的 $d_{mn}^{(c)}$ 的值,同时将向量 V_m 中 v_{mn} 数据加 1. 通过类似的操作得到节点 m 到其他界标节点的时延统计值,最终得到 D_m 第 $n + 1$ 次的向量. 通过此向量就可以用 $Dist_{lm} = \sqrt{[D_m - D_l, D_m - D_l]}$ 表示节点 l 与节点 m 间的距离,其中 $[D_m - D_l, D_m - D_l] = (D_m - D_l)^T (D_m - D_l)$.

2.3 路由表构造

通过 $Dist$ 值可以准确判断自己与其他邻居节点距离远近,节点可以据此选择与自己更近的节点(通常是物理邻居)用于路由构造, $Dist$ 值越小,距离越近. JXTA 网络中节点的路由表^[8]可改进为表 2.

表 2 改进后的对等点路由表

Table 2 Improved routing table of peer

mark	Dist/ms	p1 Route
1	5.34	urn:jxta:uuid-596164616.....286
0	86.62	urn:jxta:uuid-596164616.....u35
1	27.51	urn:jxta:uuid-596164616.....6d0
⋮	⋮	⋮

路由表中设置一个 $mark$ 标记,在 0 或 1 间取值. $mark = 1$,表示该节点最近对请求信息进行应答;反之 $mark = 0$,这样可以对某个节点在 JXTA 中的活跃状态进行直观显示. JXTA 网络动态性强,因此时常对路由表中数据进行更新. 当节点收到信息时,提取与节点的 DV 值计算 $Dist$ 后与路由表中 $Dist$ 值进行比较,优先替换 $Dist$ 值较大且 $mark = 0$ 的邻居节点. 为了防止网络中出现过度集中的离散簇,节点在路由表中应保存 1 个或 2 个 $Dist$ 值较大的邻居节点,以方便候补选择.

3 仿真实验及结果分析

采用 Peersim 作为实验仿真工具^[9],它支持结构化和非结构化 P2P 网络模拟,而且本身不带任何具体的协议实现,具有很好的扩展性,适合模拟 JXTA 网络环境.

为了避免部分区域节点负载过大,假设环境中不存在部分节点过度集中形成的离散簇,设 JXTA 网络中有 2 000 个自由加入的节点,从中选取 K 个集合点作为界标节点,每个节点的邻居个数至少 8 个,随机选择 10 个对等点进行观测,设定一段固定时间为 1 个周期,实验共进行 10 个周期,每个周期对节点进行观测,从中提取有关数据并计算度量值. 实验采用平均链路长度 ALL ^[10] 和平均回复时间 ART 作为度量,对本算法和原 JXTA 系统采用的传统随机邻居选择策略随机节点选择算法(PSRN)进行比较. 度量的定义如下:

$$ALL = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} T_i}{n_1} \quad ART = \frac{\sum_{i=1}^{n_2} R_i}{n_2}$$

其中, T_i 表示第 i 个通信时延, n_1 表示通信的个数; R_i 表示第 i 个回复的时延, n_2 表示回复的总数量. 由于系统从第 4 周期开始,逐渐进入稳定状态,所以 ALL 和 ART 的数值分析从第 4 周期开始.

软件模拟 JXTA 环境,分别运行 JPDV 算法和 PSRN 算法,在系统中设置 $K(6, 8, 11)$ 个均匀分布的界标节点,周期观测各节点的时延值根据算法形成时延向量,对数据进行统计和描绘. 实验获取的数据如图 2 所示.

由图 2 可知,采用 JPDV 算法可以使节点有效判断和选择距离自己物理位置相近的节点进行路由选择和通信,从而消除路由表中的长链接,保留和选择短的链接,使整个系统的平均链路长度缩短. 当 JXTA 系统处于稳定状态时, ALL 处于 72 ms 和 95 ms 之间,也处于较稳定的水平. 观测 PSRN 算法数据,系统的 ALL 的波动很大,这是由于邻居选择和查询的盲目性,没有考虑到拓扑匹配造成的结果. 随着 K 值的增加,节点位置在网络中的精度提高,系统的 ALL 也成反比例下降. 但第 4 周期后, K 取 8 和 11,

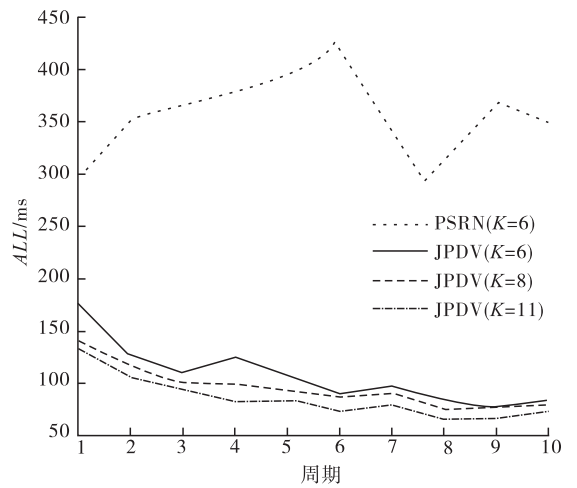


图 2 K 取不同值时,两种算法 ALL 结果比较

Fig. 2 Comparisons between two algorithms' ALL with different K

两者曲线处于拟合状态. 这是因为节点的物理邻居数目趋于稳定,可供选择的短链接已不多. 继续增大 K 的取值,效果增加也不太明显,这样只会增大算法处理开销,使系统的收敛时间增长.

图 3 为当 $K = 11$ 时两种算法的 ART 结果. 由图 3 可见,较 PSRN 算法,本文提出的 JPDV 算法的 ART 大大降低,总体呈下降趋势,这说明 JPDV 算法可使节点有区别地选择邻居和发送信息,有效地降低搜索时延,提高响应时间,

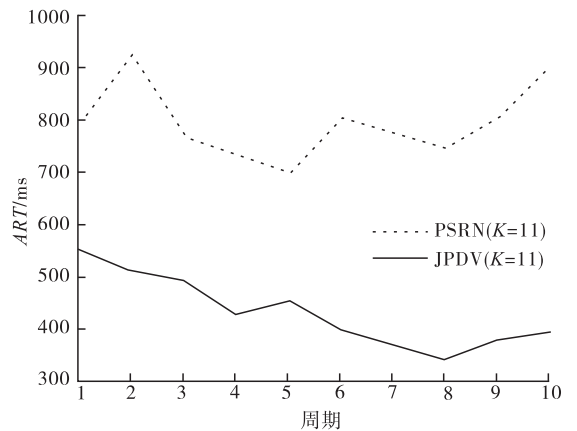


图 3 $K = 11$ 时,两种算法 ART 结果比较

Fig. 3 Comparisons between two algorithms' ART as K equals to 11

系统稳定时 ART 在 410.76 ms 与 358.29 ms 之间波动. 而 PSRN 算法由于邻居选择和信息发送的随机性到这节点获得响应时间较长, 曲线变化波动较大, ART 处于 967.25 ms 与 701.87 ms 之间.

综上所述, JPDV 算法可以在一定程度上解决 JXTA 网络拓扑匹配问题, 使 JXTA 网络路由表构造得到一定程度的优化, 为节点间的信息交互提供更好的服务.

4 结语

本文针对 JXTA 底层非结构化网络存在的拓扑失配问题, 借鉴界标簇拓扑匹配算法思想, 提出基于 JXTA 网络中集合点 RPV 表的时延统计向量算法 JPDV. 该算法可以实现系统节点间拓扑匹配, 有效降低资源检索时延, 提高响应速率. 仿真实验验证了该算法的合理性和有效性. 算法还有不完善的部分, 比如, 更精确地对物理邻居进行定位和组织、进一步减少系统构造 DV 的开销、 K 的取值等问题, 都还有待进一步地思考论证.

参考文献:

- [1] ZHU D, XU X Y, LIANG Y, et al. Research on overlay network topology-matching [J]. Micro-computer applications, 2008(6):18.
- [2] 邱彤庆, 陈贵海. 一种令 P2P 覆盖网络拓扑相关的通用方法 [J]. 软件学报, 2007, 18(2): 381.
- [3] 孙建, 郑明春, 王战友. PSDV: 一种无结构 P2P 网络的邻居选择策略 [J]. 现代计算机, 2009(12):29.
- [4] 连淑娟, 孙波, 魏云刚. 结构化 P2P 网络拓扑匹配技术综述 [J]. 计算机应用研究, 2009, 26(8):2807.
- [5] Sun Microsystems. JXTA protocols specification [EB/OL]. (2002-10-25) [2015-08-28] <http://download.java.net/jxta>.
- [6] 黄敬磊, 黄永忠, 王磊. 基于 JXTA 技术的网络计算模型 [J]. 计算机工程与设计, 2007, 28(3):574.
- [7] 魏强, 李建春, 黄道颖, 等. 基于分区的 JXTA 网络搜索策略研究 [J]. 郑州轻工业学院学报, 2012, 27(2):77.
- [8] 黄道颖, 史利华, 张安琳, 等. JXTA 网络路由机制研究 [J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2013, 28(2):87.
- [9] HALEPOVIC E, DETERS R. The JXTA performance model and evaluation [J]. Future generation computer systems, 2005, 21(3):377.
- [10] 史利华, 张安琳, 黄道颖, 等. JXTA 网络短链路由改进算法 [J]. 火力与指挥控制, 2013, 38(7):168.



引用格式:郝蕴琦,杨艳丽,曹玉龙,等.采用BOTDR光纤传感技术的电缆内部温度在线测量研究[J].轻工学报,2016,31(3):99-103.

中图分类号:TN247 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.014

文章编号:2096-1553(2016)03-0099-05

采用 BOTDR 光纤传感技术的电缆内部温度 在线测量研究

On-line temperature monitoring research on power cables
with BOTDR sensing technology

郝蕴琦¹,杨艳丽¹,曹玉龙²,叶青²,蔡海文²

HAO Yun-qi¹, YANG Yan-li¹, CAO Yu-long², YE Qing², CAI Hai-wen²

关键词:

光纤光学;温度在线监测;BOTDR 光纤传感技术;热电偶;光纤复合电缆

Key words:

fiber optics; on-line temperature monitoring; BOTDR sensing technology; thermo-pair; fiber compounded cable

1. 郑州轻工业学院 物理与电子工程学院,河南 郑州 450002;

2. 中科院上海光学精密机械研究所 空间激光信息技术研究中心,上海 201800

1. College of Physics and Electronics Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. Shanghai Key Laboratory of All Solid-State Laser and Applied Techniques, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

摘要:为实现光纤复合电缆内部温度的在线测量,利用电缆内部通信用单模光纤中的自发布里渊散射构建了布里渊光时域反射传感系统(BOTDR)。基于该系统,通过提取单模光纤每个空间分辨率范围内的中心频率,得到光纤沿线的布里渊频移分布,即可计算得到光纤沿线的温度分布。与热电偶单点测量结果相比,二者温度差别小于 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$,而该方法更适用于长距离复合电缆的温度测量。

收稿日期:2015-04-24

基金项目:国家自然科学基金项目(31201377);河南省高等学校重点科研项目(16A416004);郑州轻工业学院博士启动资金项目(2013BSJJ012)

作者简介:郝蕴琦(1985—),女,河南省扶沟县人,郑州轻工业学院讲师,博士,主要研究方向为光纤传感技术、光学测量。

Abstract: To on-line monitor the temperature distribution of the fiber compounded cable, the spontaneous Brillouin scattering of single-mode fiber was applied to construct a Brillouin optical time domain reflectometry (BOTDR). With the BOTDR sensing system, the central frequency of every spatial resolution was abstracted; then the Brillouin frequency distribution along the sensing fiber was obtained; finally the temperature distribution along the fiber was calculated. Compared to the experimental results of thermo-pairs, the temperature difference was less than 2 °C; but the BOTDR sensing system was a better scheme for temperature monitoring of long-distance compounded cable.

0 引言

随着电力技术的不断发展,输电线路的电压和电流传输的稳定性都有了大幅提高,电力传输线路的实时在线监测对电力系统的安全及稳定运行具有重要的意义^[1-2]. 及时准确地获知电力线路的温度分布可为电力传输提供可靠的参考信息. 目前,电力传输线的温度监测方法主要包括非接触红外线技术^[3]和电力线表面温度计直接测量技术^[4]. 上述两种温度测量方法均为电子式测量技术,会受到高电压周围的强电磁场干扰. 此外,电子式测量设备均需要额外供电,而且长时间处于高温或者高湿环境时,其测量结果易恶化^[5].

分布式光纤传感技术是一种新兴的传感技术,能够实时监控光纤全线各点的状态^[6]. 基于光纤中弹性散射的传感系统,包括基于拉曼散射的分布式温度传感系统(DTS)^[7]和基于布里渊散射的分布式传感系统(BOTDR和BOTDA)^[8-9]. 其中,DTS中所用传感光纤是多模光纤,而光纤复合电缆中所用光纤为通信用单模光纤,无法将DTS电缆与直接连接,但可利用该单模光纤中的自发布里渊散射实现电力电缆的分布式温度测量.

本文以光纤复合电缆为研究对象,将BOTDR分布式光纤传感技术应用于通电状态电力线的在线温度监测,即通过测量不同通电时间电缆沿线的温度分布,对固定位置处的温度变化进行分析,以期为电力传输线在线温度监测提供一种可靠的技术方式.

1 实验原理与装置

对于普通单模光纤,其自发布里渊散射光的频移量和光纤所处环境的温度变化成正比,即

$$v_B(t) = v_B(t_0) [1 + c_{vT}(t - t_0)]$$

其中, $v_B(t)$, $v_B(t_0)$ 分别表示当温度为 t , t_0 时光纤中自发布里渊散射光相对于入射泵浦光的频移量; c_{vT} 表示布里渊频移-温度系数,一般为1.1 MHz/°C. 温度已知时,如果分布式传感光纤沿线的布里渊频移为 $v_B(t_0)$,并进行标定,那么通过测量未知温度时的布里渊频移 $v_B(t)$,即可由式①得到光纤沿线的温度分布:

$$t = t_0 + \frac{v_B(t) - v_B(t_0)}{c_{vT}} \quad \text{①}$$

测量温度所用的BOTDR光纤传感系统如图1所示. 该传感系统的主光源为窄线宽激光器,一般选用光纤激光器或分布反馈(DFB)半导体激光器. 利用1:1耦合器,将该主激光器的输出分别用于泵浦长距离传感光纤和布里渊光纤激光器. 对于光纤中的自发布里渊散射,为了能够准确地表征温度变化的位置,需用电光调制器或声光调制器,将主激光器输出的连续光调制为脉冲光. 之后将光脉冲通过环形器正向注入到传感单模光纤中,光纤中的后向自发布里渊散射光通过环形器反向输出. 本文采用光学相干检测方案^[10],故布里渊光纤激光器的输出作为本地参考光. 二者进行光学拍频之后,可将探测信号的带宽降至400 MHz附近^[11]. 双平衡光电探测器检测该信号并进行光电转换后,

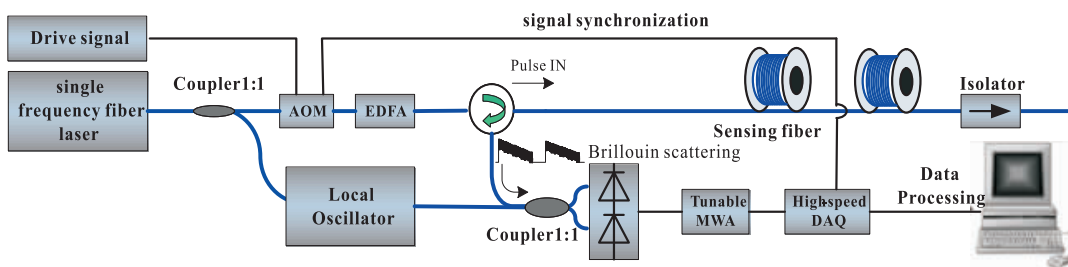


图 1 BOTDR 传感系统原理框图

Fig. 1 Configuration of the BOTDR sensing system

可用示波器或数据采集卡获取该电信号的时域信息. 经过算法设计, 即可提取出光纤沿线的布里渊频移分布.

在光纤复合电缆中, 长距离通信用单模光纤和电力传输线平行分布于绝缘套管内. 本文以型号为 SGIT-4B1+0.6/1kV-3×6 的光纤复合三相电缆为研究对象. 电缆中的单模光纤主要应用于光纤通信, 集中安放于充满油膏的钢管内部, 以避免由于电缆外部应变或者电缆内部形变而影响光纤的通信性能. 国际标准表明: 当电缆承受的拉力小于 4 500 N 时, 不会对其内部光纤产生应力作用. 所以, 实验中我们认为电缆中的单模光纤不会受到外界应变的影响, 单模光纤的布里渊频移量变化完全是光纤沿线的温度变化所致. 因此, 通过 BOTDR 传感系统测量光纤的频移变化, 即可计算得到其沿线的温度分布.

为了验证本文方法的可行性, 笔者搭建了分布式温度测量系统, 如图 2a) 所示. 光纤复合电缆的长度为 31 m, 缆前有 263 m 长的 G. 652 单模光纤, 光缆后面连接 20 km 长普通单模光纤. 利用 BOTDR 传感系统, 测量光纤复合电缆通电不同时间后的布里渊散射频移. 实验中 BOTDR 采用多脉冲注入即多次平均的方法, 对 500 个脉冲的散射信号进行了数学平均. 同时, 为了验证 BOTDR 系统测温的准确性, 在复合电缆的内部插入热电偶, 用以测量电缆内部的温度. 实验现场如图 2b) 所示. 其中 BOTDR 尾

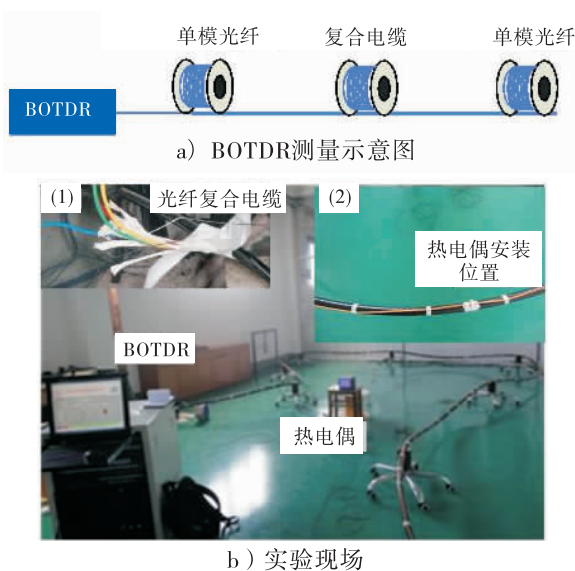


图 2 温度传感实验

Fig. 2 BOTDR on-line temperature sensing

纤和光纤复合电缆中的光纤相连接, 见图 2b) 中插图(1); 在复合电缆上面打洞, 并将多个热电偶探头插入其中, 见插图(2).

2 实验结果与分析

对长约 30 m 的复合电缆通电. 电缆内部的电力传输线为铜线, 在通电时产生热量, 由于整个电缆的绝缘套管散热作用有限, 电缆内部的温度逐渐升高. 热量传导进入钢管内的通信单模光纤, 单模光纤所处环境的温度发生改变, 此时可以通过 BOTDR 传感系统测得电缆内部光纤沿线的温度分布. 实验中所用 BOTDR 系统为自研仪器, 其空间分辨率为 2 m, 传感范围 35 km, 频率分辨率 1 MHz^[12-13], 即温度分辨率

约为 1 °C. 对通电一段时间后光纤的温度上升情况进行了实时监测, 不同时刻传感光纤的温度分布如图 3 所示. 由于电缆通电后沿线的温度基本一致, 为了减少测量过程中的平均次数和测量所耗时间, 所以在测温时将所用系统空间分辨率设置为 10 m, 并设定传感距离 500 m. 可以看出, 在一定的电压和电流作用下, 随着通电时间的延长, 在电缆线沿线其内部的温度持续上升, 这是由电缆线内部铜线发热导致的. 在其他位置处, 电缆前后的单模光纤的温度变化表征实验过程中周围环境的温度起伏.

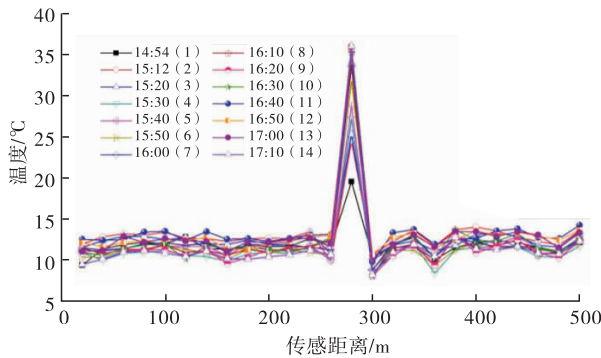


图 3 不同时刻 BOTDR 系统测量传感光纤温度分布

Fig. 3 the temperature distribution with BOTDR after different electrifying time

为了简单验证 BOTDR 传感系统温度测量的准确性, 实验中在电缆内部插入 12 个热电偶, 测量得到的不同时刻的电缆内部温度分布如图 4 所示. 虽然实验中 BOTDR 系统设定的 10 m 空间分辨率没有热电偶测量的位置间隔密集, 但是实验结果不影响二者的温度比对. 另外, 在实际电力系统中, 复合电缆的长度一般以 km 计, 这对于 BOTDR 系统来说其空间分辨率是具有优势的. 具体来说, 数 km 长复合电缆在用多个热电偶测量时, 每两个热电偶之间的距离长达数百 m, 但是 BOTDR 传感系统可以分辨间隔 10 m 的电缆的温度. 因此, 对于实际电力系统, BOTDR 分辨距离方面的优势非常突出.

由图 4 可以看出, 第 15 m 处测得温度相对较低, 这与该处电缆所处通风环境有关(靠近门口). 另外, 每个热电偶测得的温度与该热电偶的安装方式和位置也有一定的关系.

对电缆不同通电时间分别采用 BOTDR 系统和热电偶测量的温度变化情况如图 5 所示. 由图 5 可知: 随着通电时间的增加, 电缆内光纤所处环境温度逐步增加, 在测量时间范围内, 呈现单调上升的特征. 热电偶所测温度与 BOTDR 传感系统所测温度的差别小于 2 °C, 这是由热电偶和传感光纤所在复合电缆横截面内几何位置不同引起的. 所得实验结果验证了 BOTDR

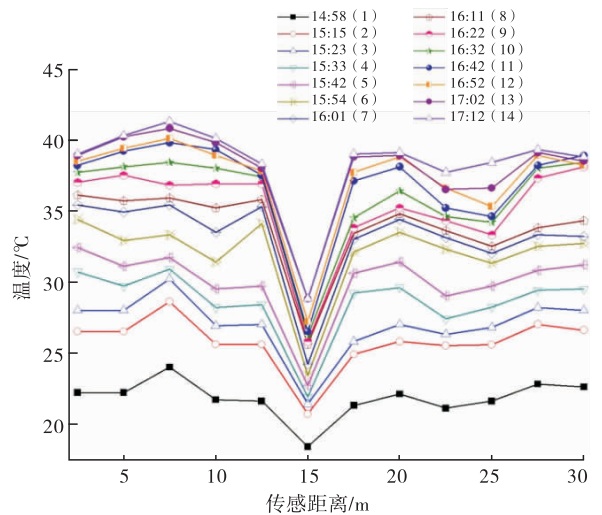


图 4 不同时刻热电偶测量电缆内部温度分布

Fig. 4 the temperature distribution with thermo-pair after different electrifying time

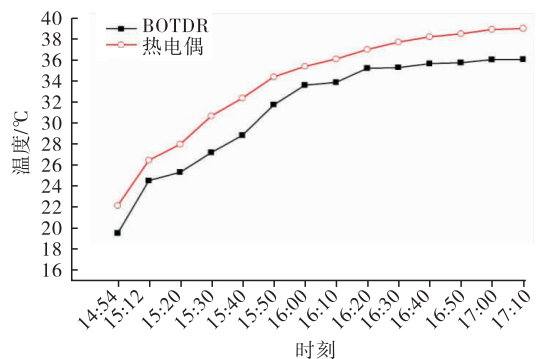


图 5 BOTDR 系统测量与热电偶测量结果对比
Fig. 5 the temperature comparison with BOTDR and thermo-pair with different electrifying time

分布式光纤传感技术在光纤复合电力线在线温度监测方面具有可行性。

3 结论

利用电缆内部通信用单模光纤中的自发布里渊散射,构建了 BOTDR,从而实现了光纤复合电缆的在线温度监测。该方法将电缆内的通信用单模光纤作为分布式传感光纤,提取每个空间分辨率范围内的中心频率,可得到长距离单模光纤沿线的布里渊频移分布。进而得到其沿线的温度分布。实验表明:与基于热电偶的单个测量技术相比,二者测量结果差别小于 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$,而本方法可用于长距离复合电缆的温度测量。

参考文献:

- [1] IEEE Std 1646-2004. IEEE Standard Communication Delivery Time Performance Requirements for Electric Power Substation Automation [S]. US: Sponsored by Substation Committee of the IEEE Power Engineering Society, 2005: 1-24.
- [2] SAVADJIEV K, FARZANEH M. Modeling of icing and ice shedding on overhead power lines based on statistical analysis of meteorological data [J]. IEEE Trans Power Del, 2004, 19(2): 715.
- [3] ZHU X L, ZHOU J P, WANG H G, et al. An autonomous obstacles negotiating inspection robot for extra-High voltage power transmission lines [C] // 9th Int Conf on Control, Automation, Robotics and Vision (ICARCV '06), Singapore: SPIE, 2006: 1-6.
- [4] SHENG B J, ZHOU W J. Ultra-low power wireless-online-monitoring platform for transmission line in smart grid [C] // 2010 Int Conf on High Voltage Engineering and Application (ICHVE), America: New Orleans, 2010: 244-247.
- [5] MA G M, LI C R, JIANG J, et al. A passive optical fiber anemometer for wind speed measurement on high-voltage overhead transmission lines [J]. IEEE Trans Instrum Meas, 2012, 61(2): 539.
- [6] LUO J B, HAO Y P, YE Q, et al. Development of optical fiber sensor based on Brillouin scattering and FBG for on-line monitoring in overhead transmission lines [J]. Journal of lightwave technology, 2013, 31(10): 1559.
- [7] HWANG D, YOON D J, KWON I B, et al. Novel auto-correction method in a fiber-optic distributed-temperature sensor using reflected anti-Stokes Raman scattering [J]. Opt Express, 2010, 18(10): 9747.
- [8] TKACH R W, CHRAPLYVY A R, DEROSIER R M. Spontaneous Brillouin-scattering for single-mode optical-fiber characterization [J]. Electronics letters, 1986, 22(19): 1011.
- [9] HORIGUCHI T, KURASHIMA T, TATEDA M. Tensile strain dependence of Brillouin frequency shift in silica optical fibers [J]. IEEE Photonics Technol Lett, 1989, 1(5): 107.
- [10] SHIMIZU K, HORIGUCHI T, KOYAMADA Y, et al. Coherent self-heterodyne detection of spontaneously Brillouin-scattered light wave in a single-mode fiber [J]. Optics letters, 1993, 18(3): 185.
- [11] HAO Y Q, YE Q, PAN Z Q, et al. Design of wide-band frequency shift technology by using compact Brillouin fiber laser for Brillouin optical time domain reflectometry sensing system [J]. IEEE photonics journal, 2012(4): 1686.
- [12] HAO Y Q, YE Q, PAN Z Q, et al. Effect of modulated pulse format on spontaneous Brillouin scattering spectrum and BOTDR sensing system [J]. Optics & laser technology, 2013, 46: 37.
- [13] HAO Y Q, YE Q, PAN Z Q, et al. Influence of laser linewidth on performance of Brillouin optical time domain reflectometry [J]. Chinese physics B, 2013, 22: 0742141.



引用格式:李俊玉,张焕君. $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 栅介质薄膜的制备和结构表征[J]. 轻工学报,2016,31(3):104-108.

中图分类号:O484 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.3.015

文章编号:2096-1553(2016)03-0104-05

$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 栅介质薄膜的制备和结构表征

Preparation and characterization of $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ gate dielectric films

李俊玉,张焕君

LI Jun-yu, ZHANG Huan-jun

郑州轻工业学院 物理与电子工程学院,河南 郑州 450002

School of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China

关键词:

脉冲激光沉积技术;
 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 栅介质薄膜;
介电性能

Key words:

pulsed laser deposition
technology; $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$
gate dielectric film; die-
lectric property

摘要:采用脉冲激光沉积(PLD)技术在Si(100)衬底上制备出高介电常数 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 栅介质薄膜.利用X射线衍射(XRD)、同步辐射X射线反射(XRR)和X射线光电子能谱(XPS)测试了薄膜的微观结构和界面特性,以及退火处理对其的影响.结果表明,初始制备的薄膜呈非晶态,经1 000 °C退火的后处理,晶化成晶态的 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 薄膜;生长过程当中, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 与Si衬底之间形成硅氧化物和硅酸盐结构的界面层,界面层的厚度与生长条件密切相关,合适的生长条件或后处理措施可以有效地抑制硅氧化物界面层出现,进而提高 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 栅介质薄膜的介电性能.

收稿日期:2016-01-20

基金项目:河南省教育厅科技重点项目(12A140015)

作者简介:李俊玉(1980—),女,河南省林州市人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为凝聚态物理.

Abstract: La₂Hf₂O₇ gate dielectric films with high dielectric constants have been grown on silicon (100) substrates by pulsed laser deposition. The structure of the films and the interface layer were studied by using X-ray diffraction (XRD), synchrotron X-ray reflectivity (XRR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). X-ray diffraction demonstrated that the as-grown films were amorphous and crystallized into La₂Hf₂O₇ thin films after 1 000 °C annealing. Silicon oxide and silicate interlayer were observed between the Si substrate and as-grown film. The composition and thickness of the interlayer greatly depended on the grown condition, and annealing could effectively eliminate SiO_x formation and improve the dielectric property of La₂Hf₂O₇ gate dielectric films.

0 引言

随着微电子技术的迅速发展和电路集成度的不断提高,电子元器件的尺寸不断减小. MOS 晶体管作为电子元器件基本元件,在尺寸不断缩小的同时,其栅介质层厚度也需要等比例地缩减. 研究表明^[1],当 MOS 晶体管栅极长度缩小到 70 nm 时, SiO₂ 栅介质层的厚度要求减至 1.5 nm 以下. 但是,随着 SiO₂ 栅介质厚度的进一步缩减,栅介质层的隧穿电流将指数级地增加,从而大大减弱 MOS 晶体管栅极对沟道的控制能力,增加器件功耗. 当 SiO₂ 栅介质层厚度减小到 1.2 nm 以下,将完全失去介电特性,达到应用极限. 采用介电常数较大的材料作为 MOS 晶体管的栅介质层,可以适当地提高栅介质层的厚度,提高器件的整体性能.

近年来,高介电常数材料的研究主要集中在锆基氧化物和稀土基氧化物上. 其中,烧绿石结构的 La₂Hf₂O₇ (LHO) 介电常数大(~23),热稳定性好,是一种比较理想的栅极电介质材料. A. Dimoulas 等^[2]和 F. Wei 等^[3]分别利用分子束外延和脉冲激光沉积,在 Si(001) 衬底上成功制备出具有良好介电性质的 LHO 薄膜. 但是,与 SiO₂ 栅介质层不同,如果非硅氧化物直接在 Si 上沉积,则由于界面处原子之间存在扩散或者反应,往往会在界面处形成一个界面层. 而该界面层大多是硅酸盐,其介电常数比较小,因而会降低整个薄膜的介电常数. 因此,界面层的结构,以及如何消除或减少界面层的形成,也

是介电薄膜的一个研究热点^[4]. 然而目前关于 LHO/Si 界面层的研究却鲜见报道,鉴于此,本文拟利用脉冲激光沉积技术 PLD (Pulsed Laser Deposition) 在 Si(100) 衬底上制备 LHO 薄膜,通过 X 射线衍射(XRD), X 射线反射(XRR) 和光电子能谱(XPS) 对 LHO/Si 的界面进行研究,以揭示制备条件对 LHO/Si 栅介质薄膜界面构成的影响,为高介电常数栅介质层的制备和优化提供参考.

1 实验

实验所用衬底为 Si(100) 单晶基片,将其放入稀释的氢氟酸(摩尔浓度 10%) 浸泡 3 min,以消除衬底表面原有的部分 SiO₂. 实验采用德国 Lambda Physik LPX200 的 KrF 准分子激光器(248 nm). 沉积室真空度为 2.8×10^{-4} Pa,激光脉冲能量 2 J/cm², 频率 5 Hz,靶距与衬底间距离 6 cm. 衬底温度分别设置为 400 °C 和 700 °C,沉积时间为 6 min,生长得到的 La₂Hf₂O₇ 薄膜样品标记为 LHO400 和 LHO700. 为了得到晶体样品,沉积得到的 LHO700 样品在 N₂ 气氛中进行后处理:退火 1 min,退火温度为 1 000 °C,得到样品标记为 LHOPDA.

薄膜的结构由 MXPAPHF 型转靶 X 射线衍射仪测定, X 射线波长为 0.154 018 nm (Cu K α). XRR 测量在中国科学技术大学国家同步辐射实验室(NSRL)的 X 射线散射实验站进行. 该实验站采用 Si(111) 双晶单色器,选择波长为 0.154 nm 的 X 射线作为入射光,采用 θ/θ'

(2θ) 联动模式对样品的小角度反射光($0.1^\circ \sim 4^\circ$) 进行扫描测量. 测量过程中, 样品前后的狭缝始终保持 1 mm 宽, 在多维度调整样品角度的转动过程中, 薄膜的反射光始终保持在光路中心位置, 扫描步长为 0.0025° . 用 XPS 对上面 3 个样品进行异位测试, 激发源 X 光为 Al $K\alpha$. 为了得到界面信息, 用 Ar^+ 离子枪对样品逐层剥离, 直至衬底的特征峰(Si 2p 谱中的 99.3 eV 峰) 出现.

2 结果与讨论

图 1 为 $La_2Hf_2O_7/Si$ 薄膜样品 LHO400, LHO700 和 LHOPDA 的 XRD 结果. 图中显示, LHO400 和 LHO700 均无明显的衍射峰, 表明该薄膜为非晶薄膜. 然而, 经过 $1000^\circ C$ 后处理得到的退火样品 LHOPDA 在 $28.7^\circ, 47.7^\circ$ 和 53.7° 出现 3 个明显的衍射峰, 而且该衍射峰分别对应于 $La_2Hf_2O_7$ 的 (222), (440), (622) 特征峰. 由此可知, $La_2Hf_2O_7$ 具有较高的结晶温度和较好的热稳定性.

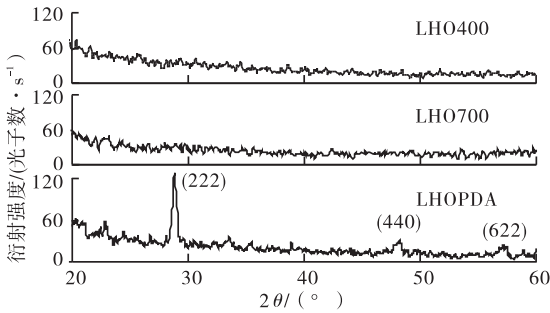


图1 $La_2Hf_2O_7/Si$ 薄膜样品的 X 射线衍射结果
Fig. 1 XRD patterns of $La_2Hf_2O_7/Si$ samples

X 射线具有较强的穿透性, 当 X 射线入射到多层薄膜时, 各层薄膜由于折射系数和电子密度不同而导致其对 X 射线的折射率不同. 因此, X 射线反射光包含薄膜材料的厚度、密度等内部结构信息. 对实验所得的反射率进行拟合, 可以得到厚度、密度等薄膜的内部信息. XRR 可以用来探测薄膜材料的内部结构, 非常适合多层薄膜

的研究, 尤其是用于薄膜的界面层研究^[5-6].

图 2 给出了 3 种不同条件生长的 $La_2Hf_2O_7/Si$ 薄膜样品 LHO400, LHO700 和 LHOPDA 的小角度 X 射线反射率曲线(小圆圈为实验结果, 线为模拟结果). 由图 2 可知, 3 条曲线所含峰的强度和周期具有显著区别, 说明生长条件对薄膜的界面结构有重要影响, 尤其是退火前后反射率曲线明显不同.

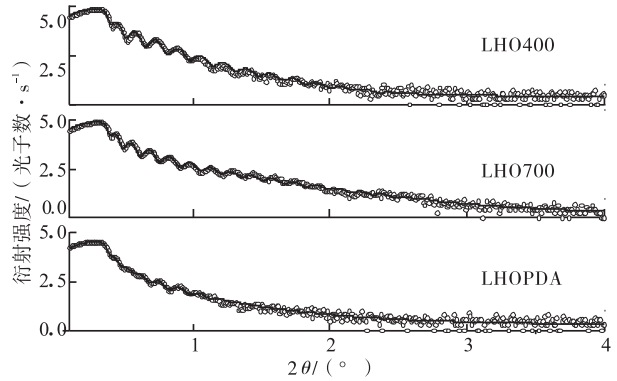


图2 $La_2Hf_2O_7/Si$ 薄膜的 X 射线
反射率曲线及其模拟结果

Fig. 2 XRR spectra (dots) and simulation (continuous line) of $La_2Hf_2O_7/Si$ samples

笔者尝试采用三层模型对样品的反射率进行拟合, 三层模型指氧化物层/界面层 1/界面层 2/衬底, 即在氧化物与 Si 衬底之间存在界面层 1 和界面层 2. 拟合结果表明, 三层结构模型所得到的拟合曲线与实测曲线吻合非常好. 然而对于后退火处理后的 LHOPDA 样品, 模拟结果显示缺少界面层 2, 即只存在一种界面层. 因此笔者认为直接沉积的样品经过退火后应该是双层结构, 即 LHO 层和界面层 1. 拟合参数见表 1, 其中厚度为 d/nm , 密度为 $\rho/(g \cdot cm^{-3})$, 粗糙度为 σ/nm .

从表 1 可以看出, LHO400 样品的两种界面层密度分别为 $4.63 g/cm^3$ 和 $2.59 g/cm^3$, LHO700 样品的两种界面层密度分别为 $5.11 g/cm^3$ 和 $2.44 g/cm^3$, 而该密度值分别与硅酸盐

表1 La₂Hf₂O₇/Si 样品 X 射线反射率拟合参数
Table 1 Thickness, density and roughness of simulation results
for La₂Hf₂O₇ (LHO) and interlayer of different films

样品	薄膜层($d/\rho/\sigma$)	界面层		Si 衬底 σ
		硅酸盐($d/\rho/\sigma$)	SiO _x ($d/\rho/\sigma$)	
LHOPDA	24.27/7.86/0.21	4.65/5.65/1.00	—	0.48
LHO700	25.52/7.59/0.32	1.48/5.11/0.81	0.31/2.44/0.66	1.07
LHO400	23.45/7.42/0.42	1.20/4.63/1.10	0.93/2.59/0.59	0.98

和硅氧化物的密度比较接近. 因此, 拟合结果表明有硅酸盐界面层和硅氧化物界面层在薄膜沉积过程中出现. 通过两个样品的比较可以看出, 界面层随制备温度发生改变, 即衬底温度的升高导致硅氧化物减少、硅酸盐增加. 脉冲激光沉积技术采用激光轰击出靶材当中的原子或分子等粒子, 高速粒子向衬底运动并附着和沉积到衬底, 高速粒子的能量高达约 1 000 eV, 足以穿透衬底的几层原子, 使衬底原子间的键断裂, 衬底发生氧化, 并与沉积原子形成硅酸盐层和 SiO_x 层. 较高的衬底温度可进一步增强原子的迁移能力和扩散能力, 因此随着温度升高, 硅酸盐略有增加, 而 SiO_x 则相对减少.

后退火处理对样品的结果有很大影响. 从拟合结果可以看出, 退火后薄膜的密度增加至 7.86 g/cm³, 接近 La₂Hf₂O₇ 体材料密度 (7.92 g/cm³), 这与 XRD 结果一致. 而且退火后 SiO_x 层消失, 硅酸盐界面层厚度由 1.48 nm 显著增加到 4.65 nm. 这可能是由于在 N₂ 气氛中, 1 000 °C 高温下的退火, 加剧了原子在界面处的扩散. 有研究报道^[7], 高温退火可导致衬底中 Si 原子向薄膜中迁移, 甚至在薄膜表面积聚, 同时薄膜中的原子也可向衬底中扩散. 因此高温扩散导致了 SiO_x 的消失和硅酸盐的显著增加.

为了进一步明确样品界面处的结构及其成分, 笔者采用光电子能谱 (XPS) 进行进一步测量与分析. 由于 X 射线光电子的穿透深度小于样品厚度, 因此直接测量并不能得到界面处的信息. 为了获得 LHO/Si 的界面信息, 采用 Ar⁺

离子枪对样品逐层剥离. 图 3 为 3 个样品剥离至界面处的 O 1s, Si 2p 与 La 4d 电子能谱 (实线) 及其分谱 (虚线). 如图 3 所示, 当在 Si 2p 谱中出现 Si—Si 键 (99.3 eV) 时, 表明已经到达界面和衬底处, 完全可以探测到界面层^[1]. 样品 LHO400 和 LHO700 除了 531.4 eV 外, 还有 1 个位于 533.3 eV 附近的侧峰, 分别对应于 M—O—Si 键和 O—Si 键^[8]. 而经过 1 000 °C 退火处理后, 样品 LHOPDA 位于 533.3 eV 的 O—Si 峰消失. 在 Si 2p 和 La 4d XPS 谱中, 99.3 eV 为衬底 Si—Si 的结合能. La 4d 分裂为 4d_{5/2} 和 4d_{7/2} 2 个能级, 103.5 eV 和 106.7 eV 是 Si—La—O 所对应的两个峰. XPS 结果表明, 样品制备过程中界面处有硅酸盐和 SiO_x 出现, 经过退火处理后 SiO_x 消失. 因此可以看出, 制备过程中, 界面处有硅酸盐和少量的 SiO_x 形成, 而高温退火过程加剧了原子的扩散, 导致 SiO_x 消失、硅酸盐增加, 这一结果与上述 XRR 结果相符.

由于硅酸盐和 SiO_x 的介电常数相对较小, 因此该界面层的形成将降低整个薄膜的介电常数, 所以在制备过程中应该尽量避免或者减少界面层的出现, 尤其是 SiO_x 的出现. 实验结果表明, PLD 方法制备的 LHO/Si 薄膜界面层主要由硅酸盐和 SiO_x 组成, 其厚度和成分与制备条件温度和后处理条件密切相关, 扩散是界面层形成的主要因素.

3 结论

采用脉冲激光沉积技术在 Si 衬底上制备

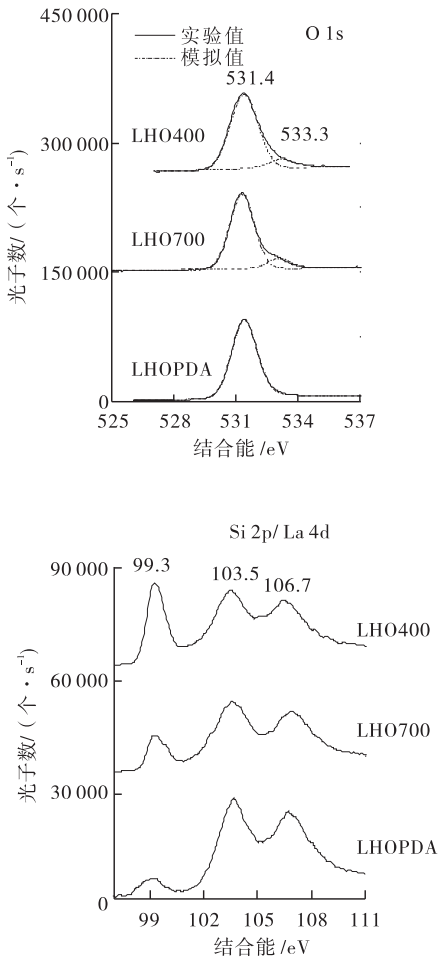


图3 La₂Hf₂O₇/Si 样品界面处的 O 1s 光电子能谱及分谱

Fig. 3 XPS spectra of the interlayer for La₂Hf₂O₇/Si samples

出 La₂Hf₂O₇ 非晶薄膜,通过 XRD, XRR 和 XPS 分析了样品的微观结构和界面特性. 初始样品呈非晶态,界面层由硅酸盐和 SiO_x 构成,随着衬底温度的升高,硅酸盐层略有增加,而 SiO_x 层则相对减少. 经过退火后的样品呈晶态,界面层主要由硅酸盐组成, SiO_x 层消失. 具有较高介电常数的 La₂Hf₂O₇ 栅介质薄膜与 Si 沉淀的界面层结构与制备条件密切相关,采用合适的生长条件或后处理措施能够有效地抑制介电常数较低的 SiO_x 界面层出现,从而有效提高 La₂Hf₂O₇ 栅介质薄膜的介电性能,为其进一步优化与应用提供参考.

参考文献:

[1] WANG Y , WEI F, YUE S J, et al. Epitaxial growth of HfO₂ doped CeO₂ thin films on Si (001) substrates for high-*k* application [J]. Appl Phys Letts,2008,92 :012915.

[2] DIMOULAS A, VELLIANTIS G, MAVROU G, et al. La₂Hf₂O₇ high-*k* gate dielectric grown directly on Si(001) by molecular-beam epitaxy [J]. Appl Phys Lett,2004,85 :3205.

[3] WEI F, TU H L, WANG Y, et al. Epitaxial La₂Hf₂O₇ thin films on Si (001) substrates grown by pulsed laser deposition for high-*k* gate dielectrics [J]. Appl Phys Lett,2008,92:012901.

[4] HACKLEY J C, GOUGOUSI T, DEMAREE J D. Nucleation of Hf₂O₂ atomic layer deposition films on chemical oxide and H-terminated Si [J]. J Appl Phys,2007,102:034101.

[5] LI X L, XIANG W F, LU H B, et al. Studies of the interfacial structure of LaAlO₃ thin films on silicon by X-ray reflectivity and angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy [J]. J Appl Phys,2005,97:124104.

[6] WIEMER C, FERRARI S, FANCIULLI M, et al. Combining grazing incidence X-ray diffraction and X-ray reflectivity for the evaluation of the structural evolution of HfO₂ thin film with annealing [J]. Thin Solid Films,2004,450:134.

[7] SIVASUBRAMANI P, KIM M J, GNADE B E, et al. Outdiffusion of La and Al from amorphous LaAlO₃ in direct contact with Si (001) [J]. Appl Phys Lett,2005,86:201901.

[8] HE G, ZHANG L D, FANG Q. Silicate layer formation at HfO₂/SiO₂/Si interface determined by X-ray photoelectron spectroscopy and infrared spectroscopy [J]. J App IPhys,2006,100: 083517.