

MnO₂/石墨烯/聚噻吩复合材料的 制备与充放电性能研究

闫福丰¹, 张园厂², 董晓东², 张治红², 何领好²

(1. 郑州轻工业学院 国际教育学院, 河南 郑州 450002;

2. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用原位水热氧化还原法制备了 MnO₂/石墨烯/聚噻吩(MnO₂/G/PTh)三元复合材料. 使用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对复合材料的形貌和结晶性进行了表征, 运用电池测试系统考察了材料的充放电性能. 结果表明, 复合材料中石墨烯表面有球状 MnO₂ 生长, 大颗粒聚噻吩的缝隙中也存在有球状 MnO₂. 合成的 MnO₂/G/PTh 复合材料, 经过 20 次循环后电极材料的比容量基本都能保持在 300 mAh/g 左右, 其中组比为 20 : 1 : 0.67 的复合材料首次充放电效率达到 46.5%, 放电容量最高. MnO₂/G/PTh 复合材料的充放电稳定性及库伦效率均高于 MnO₂.

关键词: 二氧化锰; 石墨烯; 聚噻吩; 纳米复合材料; 充放电性能

中图分类号: TB33 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.001

Study on preparation and charge-discharge properties of MnO₂/graphene/polythiophene composites

YAN Fu-feng¹, ZHANG Yuan-chang², DONG Xiao-dong², ZHANG Zhi-hong², HE Ling-hao²

(1. College of International Education, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

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

Abstract: The MnO₂/graphene/polythiophene composites were synthesized by in-situ hydrothermal oxidation-reduction method. The morphology and crystallinity of the composites were characterized with scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction spectroscopy (XRD). The electrochemical charge-discharge performance of the nanocomposites was tested by the battery test system. The results showed that globulig MnO₂ was grown both on the surface of graphene and the gap of large particles of polythiophene in the nanocomposites. The specific capacity of synthesized MnO₂/G/PTh composites was 300 mAh/g after the cycle of 20 times, the first charge and discharge efficiency of the nanocomposites with the ratio of 20 : 1 : 0.67 was 46.5%, the discharge capacity was the highest. The charge-discharge stability and coulombic efficiency of the MnO₂/graphene/polythiophene nanocomposites were better than that of pristine MnO₂.

Key words: MnO₂; graphene; polythiophene; nanocomposite; charge-discharge property

收稿日期: 2014-06-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51173172); 郑州轻工业学院博士基金项目(2012BSJJ006)

作者简介: 闫福丰(1981—), 男, 吉林省长春市人, 郑州轻工业学院讲师, 硕士, 主要研究方向生物高分子材料.

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, 主要研究方向功能高分子材料.

0 引言

MnO₂ 纳米材料具有许多特殊的物理和化学性质,在分子筛、催化材料、二次电池的正极材料和新型磁性材料等应用领域显示了广阔的前景^[1-5]. MnO₂ 作为活性物质一般广泛用于锌锰以及高性能碱锰电池中,最近几年其作为锂离子电池和电容器电极活性材料的研究也取得了一定的进展. 电解 MnO₂ 虽然电化学性能优异,但是制备成本高、耗电多、投资大,并且颗粒较大. 因此选择适宜的合成方法制备综合性能较好、尤其是能够作为锂离子电池和电容器电极材料的 MnO₂,具有重要意义.

由于优越的电子传输性能、导电性、机械性能和电容性等,石墨烯 G (graphene) 作为一种新型的二维材料备受关注,石墨烯纳米复合材料的制备和性能研究目前已成为研究热点之一^[6-9]. 关于 MnO₂/G 复合材料的研究已有报道,徐晓等^[10]通过共沉淀法制备了 MnO₂/G 复合材料,并证明其具有较好的电化学性能. 但在此基础上进一步研究 MnO₂/G/聚合物三元复合材料的相关报道还未见到.

与其他共轭导电高分子材料聚苯胺、聚吡咯等相比,聚噻吩 PTh (polythiophene) 有更好的化学稳定性,并且 PTh/无机纳米颗粒复合材料有着良好的光电性能^[11-12]. 近年来,PTh 类复合材料用于超级电容器和太阳能电池等电性能和光电转换器件的研究越来越广泛. 根据 PTh 掺杂量的不同,PTh/无机纳米复合材料可以表现出半导体到金属导体的特性,有很高的潜在应用价值.

本文拟采用水热氧化还原法制备 MnO₂/G/PTh 复合材料,并对系列复合材料进行充放电性能测试.

1 材料与实验方法

1.1 试剂和仪器

试剂:石墨,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司产;NaNO₃,分析纯,北京华腾化工有限公司产;KMnO₄,分析纯,天津市化学试剂三厂产;浓 H₂SO₄,分析纯,开封市芳晶化学试剂有限公司产;浓 HCl,分析纯,洛阳市化学试剂厂产;水合肼,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产;噻吩,FeCl₃,均为分析纯,上海晶纯试剂有限公司产;(NH₄)₂S₂O₈,分析纯,中国派尼化学试剂厂产;MnSO₄,分析纯,天津市大茂化学试剂厂产.

仪器:D8 Advance 型 X 射线衍射分析仪

(XRD),德国 Bruker 公司产;JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(SEM),日本 JEOL 公司产;Land CT2001 A 型恒流充放电仪,武汉蓝电电子有限公司产.

1.2 实验方法

1.2.1 G 的制备 采用氧化还原法制备 G. 称取石墨 2 g, NaNO₃ 1.6 g,量取 100 mL 浓 H₂SO₄ 加入 250 mL 三颈瓶中,冰浴搅拌,称取 9 g KMnO₄,缓慢加入上述混合液中,反应 120 h;将反应产物转移到 1 000 mL 烧杯中,用 5% 的 HCl 洗涤,静止分层,洗 3—5 次;离心,水洗,直至未检出 SO₄²⁻,用氨水调节 pH=7~8,将产物分成 2 份,分别放在 1 L 的烧杯中,加水至 900 mL,超声 5 h,得氧化石墨烯;再加入 15 mL 水合肼,常温下还原氧化石墨烯,抽滤、干燥,得到 G.

1.2.2 PTh 的制备 将 25.93 g FeCl₃ 加入到含 100 mL 氯仿的三口瓶中,搅拌约 30 min,得暗绿色混浊液,然后将 50 mL 0.8 mol/L PTh 的氯仿溶液逐滴加入上述混浊液,其中,FeCl₃/PTh 的摩尔比为 4:1. 冰浴条件下机械搅拌 10 h. 反应完成后,在室温下将溶剂蒸干,然后倒入 1 mol/L 的 HCl,室温条件下搅拌 12 h 后,抽滤,用 1 mol/L 的 HCl 溶液洗涤,处理两三次,至滤液为无色. 最后,水洗、抽滤,50 °C 真空烘干.

1.2.3 MnO₂/G/PTh 复合材料的制备 分别称取 0.039 2 g G 和 PTh 加入 20 mL 超纯水中,超声分散 30 min;然后将两者混合,继续超声 30 min,使混合溶液分散均匀;最后将 0.760 5 g MnSO₄·H₂O 和 1.482 g (NH₄)₂S₂O₈ 加入上述混合溶液,超声分散. 将混合液转入反应釜中 140 °C 下,反应 24 h,反应结束后,分别用超纯水和无水乙醇离心洗涤,将得到的产物 100 °C 干燥 12 h,得到组比为 10:1:1 (质量比)的 MnO₂/G/PTh 复合材料. 改变 G 和 PTh 的用量,其他实验条件同上,制得不同组比的复合材料.

1.3 材料表征

1.3.1 材料结晶和形貌表征 材料结晶性能通过 XRD 进行测试;材料形貌通过 SEM 进行表征.

1.3.2 电池的组装和充放电性能测试 将活性物质样品粉末、乙炔黑和粘结剂聚偏氟氯乙烯 (PVDF)按质量比 80:10:10 在溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)中混合均匀,然后将其均匀涂布在集流体铜箔上,80 °C 下干燥 10 h,再在 10 MPa 压力下压制,最后用磨具冲成直径 14 mm 的圆形,并称取极

片质量.以金属锂为正极, $c(\text{LiPF}_6) = 1 \text{ mol/L}$ 的EC(碳酸乙烯酯)-DEC(碳酸二乙酯)[$V_{\text{EC}} : V_{\text{DEC}} = 1 : 1$]溶液为电解液,在充满氩气的手套箱中装配成2026型扣式电池.

电池的充放电循环测试在电池测试系统上进行,采用恒流充放电,50 mA/g电流充电至3 V,50 mA/g电流放电至0.01 V.记录电池的充放电电压随容量的变化曲线即为电极材料的充放电曲线.

2 结果与讨论

2.1 MnO₂/G/PTh复合材料的晶体结构

图1为不同组比MnO₂/G/PTh复合材料的XRD图.MnO₂是比较复杂的氧化物,其晶体结构有 α 、 β 、 γ 和 δ 等多种类型,MnO₂晶胞结构不同,电化学活性差别很大.由图1可见,复合材料在 $2\theta = 37^\circ$ (211)和 66.7° (112)处有较强的衍射峰,表明得到的复合材料中MnO₂为四方晶系 α -MnO₂^[2-3].同时复合材料在 $2\theta = 25.5^\circ$ 处表现出G(100)晶面的衍射峰,在 $2\theta = 22^\circ$ 处可以观察到微弱PTh的衍射峰.改变复合物中MnO₂,G和PTh的比例,主要特征峰没有明显变化,说明三元复合物组成的变化对其结构影响不大.

2.2 MnO₂/G/PTh复合材料的表面形貌

图2为不同组比MnO₂/G/PTh复合材料的SEM图.由图2可见,PTh呈堆积的层状结构,MnO₂为球状结构,PTh和MnO₂分散在石墨烯表面,复合物中MnO₂比例增大后,球状颗粒明显增加,部分堆积在PTh周围.

2.3 电化学性能测试

图3为纯MnO₂和组比20:1:1.33的MnO₂/G/PTh复合材料的充放电图,其中2,3,5,10,15,20为充放电次数.从图3可以看出,纯MnO₂首次放电的

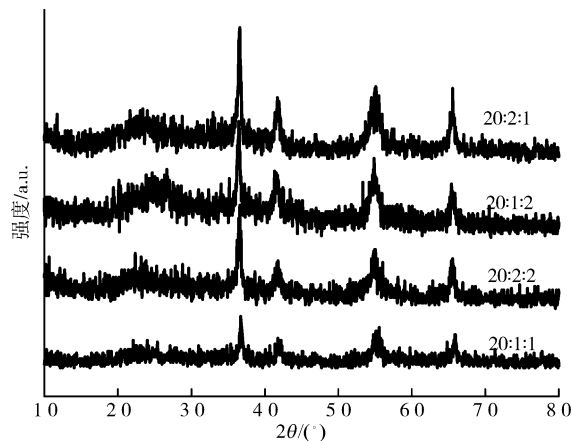


图1 不同组比MnO₂/G/PTh复合物的XRD图

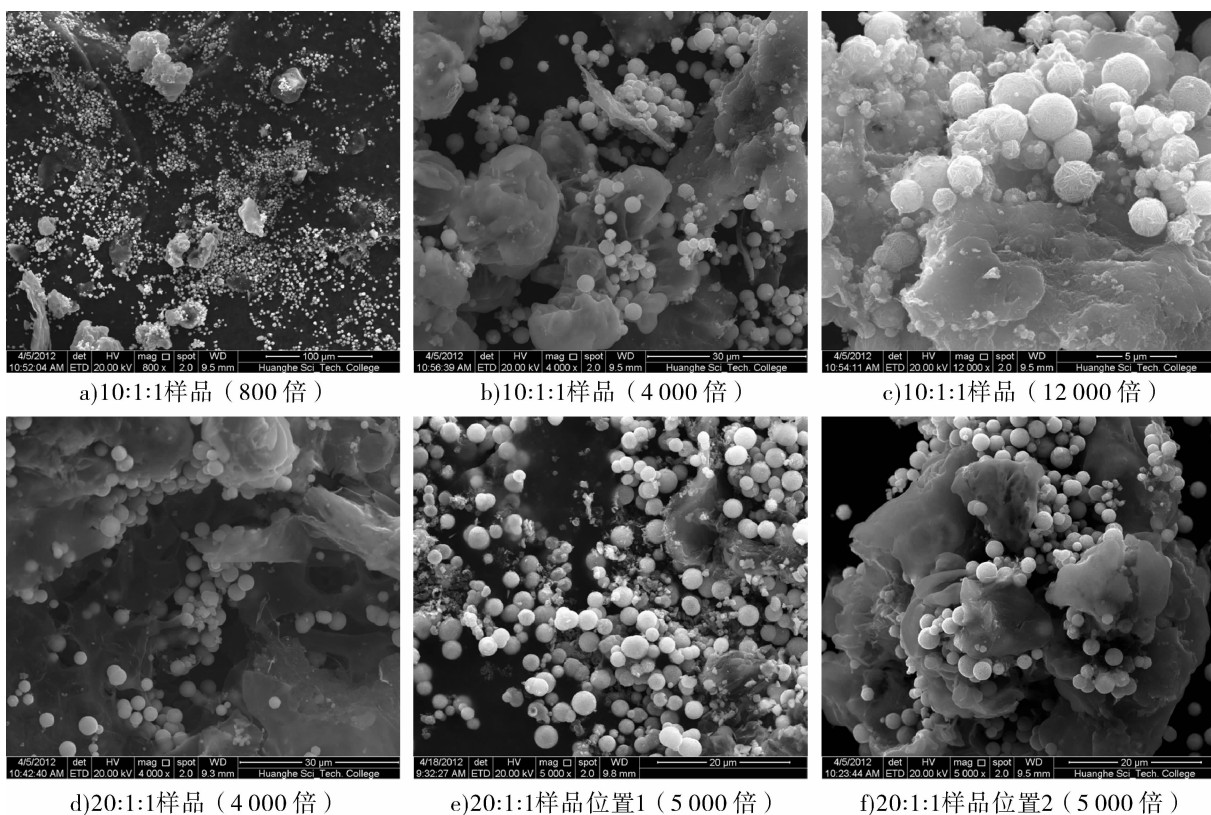


图2 不同组比MnO₂/G/PTh复合材料SEM图

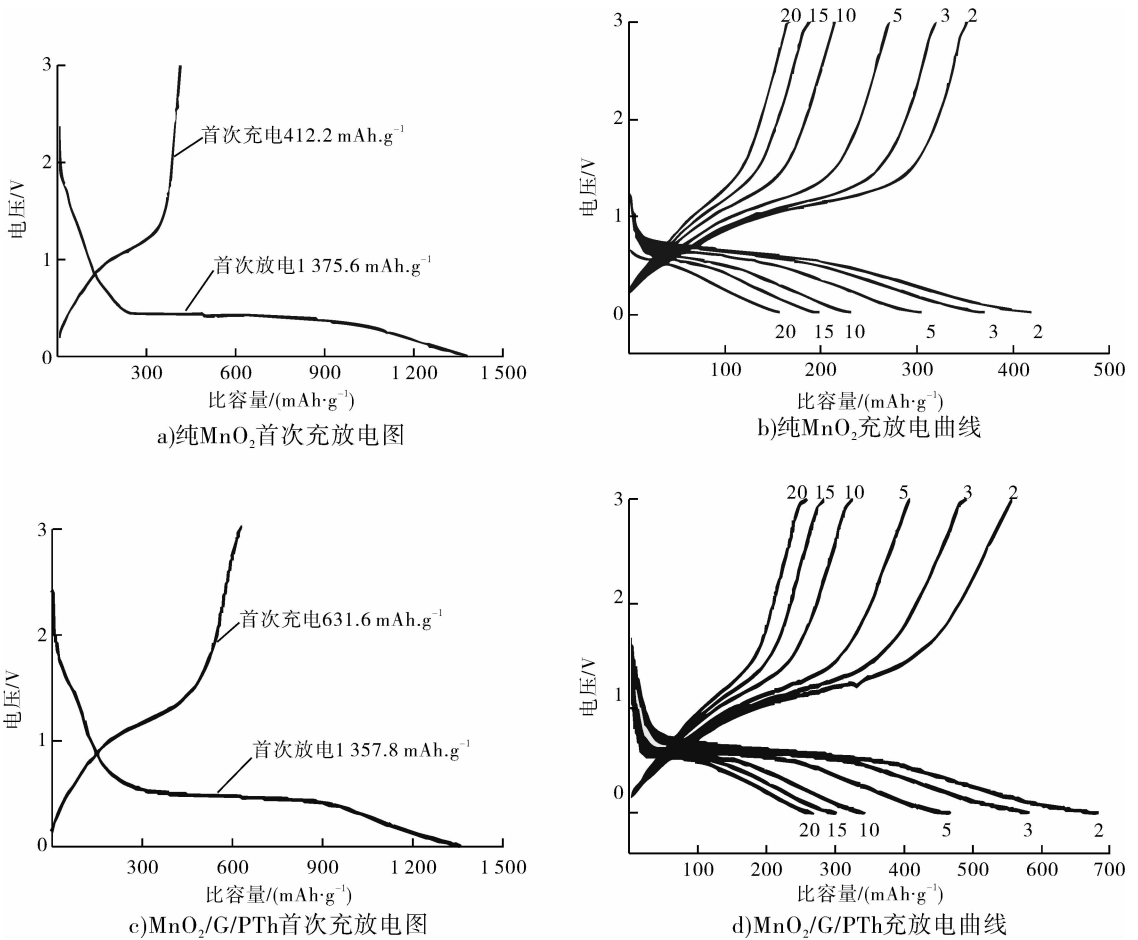


图 3 纯 MnO_2 和 $MnO_2/G/PTh$ 复合材料 ($MnO_2 : G : PTh = 20 : 1 : 1.33$) 的充放电曲线图

比容量为 $1\ 375.6\ mAh \cdot g^{-1}$, 但首次充电比容量仅为 $412.2\ mAh \cdot g^{-1}$, 首次充放电过程的不可逆容量损失较高. 在首次充放电过程中, 由于电解液的氧化分解并与材料发生氧化还原反应生成大量的 SEI 膜, 造成大量的不可逆容量损失, 这也是限制其在锂离子电池中应用的重要原因之一. 复合材料首次放电过程在 $0.5\ V$ 左右有 1 个长的平台, 首次充电过程在 $1.2\ V$ 左右有 1 个平台, 与纯 MnO_2 的首次放电比容量变化不大, 但首次充电比容量提高, 且经过 20 次充放电循环后比容量仍保持在 $200\ mAh \cdot g^{-1}$ 以上. 随着充放电循环的进行, 容量衰减趋于缓慢, 与纯 MnO_2 相比, 使用该复合材料具有很好的容量保持率, 即循环性能较好.

图 4 为不同组比的 $MnO_2/G/PTh$ 复合材料的循环 - 比容量曲线图. 由图 4 可见, 20 次循环后 $MnO_2/G/PTh$ 复合材料的比容量仍保持在 $300\ mAh \cdot g^{-1}$ 左右, 其中组成为 $20 : 1 : 0.67$ 的复合材料放电容量最高.

图 5 为 MnO_2 , $MnO_2/G (10 : 1)$, $MnO_2/G/PTh$

($20 : 1 : 0.67$) 的库伦效率曲线. MnO_2 的库伦效率曲线波动较大, 不稳定; 相比而言, $MnO_2/G/PTh$ ($20 : 1 : 0.67$) 库伦效率比较稳定, 且首次充放电效率达到 46.5% .

图 6 为不同组比 $MnO_2/G/PTh$ 材料的库伦效率曲线, 经过几次充放电循环后库伦效率都在 90% 以上, 并且库伦效率很稳定.

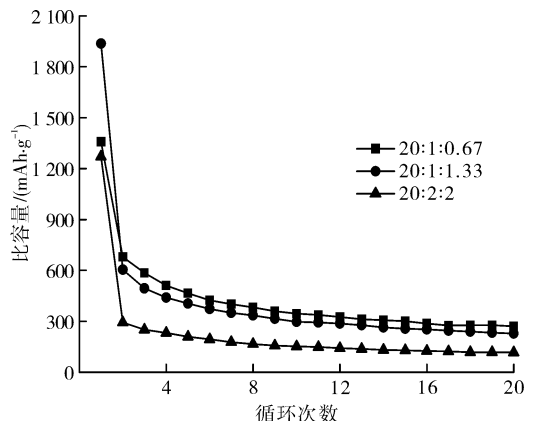


图 4 不同组比的 $MnO_2/G/PTh$ 复合材料循环 - 比容量曲线图

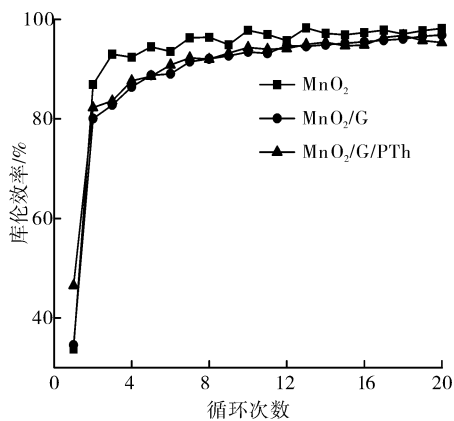


图5 MnO_2 , MnO_2/G 和 $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$ 的库伦效率曲线图

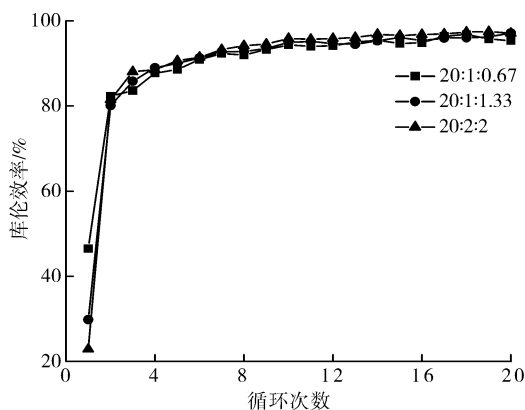


图6 不同组比的 $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$ 材料库伦效率曲线图

3 结论

采用原位水热合成法制备了 $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$ 复合材料,并考察了复合材料的结构与表面形貌,通过充放电测试表征了复合材料的电化学性能. XRD 测试结果表明,通过水热法合成了较纯的四方晶系的 $\alpha\text{-MnO}_2$, SEM 测试结果表明合成的 MnO_2 为纳米球,合成的 $\text{MnO}_2/\text{G}/\text{PTh}$ 复合材料,经过 20 次循环后电极材料的比容量基本都能保持在 300 mAh/g

左右,且电池的循环稳定性能比纯 MnO_2 都有所提高. 其中组比为 20 : 1 : 0.67 的复合材料首次充放电效率达到 46.5%,放电容量最高.

参考文献:

- [1] 李青,胡云楚,汤林. 二氧化锰超细粉体的制备及其电化学性能[J]. 材料热处理学报,2007,28(3):31.
- [2] Turner S, Buseck P R. Todorokites: A new family of naturally occurring manganese oxides[J]. Science, 1981, 212: 1024.
- [3] 夏熙. 二氧化锰及相关锰氧化物的晶体结构、制备及放电性能[J]. 电池, 2005, 35: 27.
- [4] Shen X F, Ding Y S, Liu J, et al. A magnetic route to measure the average oxidation state of mixed-valent manganese in manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS) [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127: 6166.
- [5] 孟蕊,邱瑞珍,高俊奎. 电动工具用锂离子电池的开发和性能研究[J]. 电源技术, 2007, 31(1): 30.
- [6] Allen M J, Tung V C, Kaner R B. Honeycomb carbon: A review of graphene [J]. J Am Chem Soc, 2010, 110(1): 132.
- [7] Huang B, Li Z, Liu Z, et al. Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor [J]. J Phys Chem C, 2008, 112(35): 13442.
- [8] Li X, Zhu Y, Cai W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes [J]. Nano Lett, 2009, 9(12): 4359.
- [9] 张治红,时宇,刘顺利,等. 氧化亚铜/石墨烯纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2013, 28(2): 44.
- [10] 徐晓,田艳红,张学军. 石墨烯/二氧化锰复合材料的电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(1): 38.
- [11] 伶拉嘎,王锦艳,赛锡高. 烷基取代聚噻吩的化学合成与光电性能研究进展[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(3): 535.
- [12] 王红敏,晋圣松,唐国强,等. 聚噻吩多壁碳纳米管复合材料的导电性能[J]. 化学学报, 2007, 65(24): 2723.

DNA在石墨烯/金纳米/聚吡咯 复合材料上的固定及杂交

王明花^{1,2}, 杨光¹, 张园厂¹, 康萌萌¹,
何领好¹, 冯孝中¹, 彭东来¹, 张治红^{1,2}

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心, 河南 郑州 450001)

摘要:采用原位化学氧化聚合法制备石墨烯/金纳米/聚吡咯(G/AuNPs/PPy)纳米复合材料,并在其表面进行DNA的固定及杂交.使用傅里叶变换红外光谱、X-射线光电子能谱、场发射扫描电子显微镜及透射电子显微镜对复合材料的化学结构、元素组成和表面形貌进行表征,DNA固定及杂交前后复合材料电化学性能和质量的变化运用电化学循环伏安、交流阻抗和石英晶体微天平等方法测试,结果表明,G/AuNPs/PPy复合材料电化学性能明显优于G/AuNPs二元材料,且DNA在复合材料表面的固定量可达307 ng,同时能检测到357 ng完全匹配靶向DNA.

关键词:石墨烯/金纳米/聚吡咯复合材料;DNA固定及杂交;电化学交流阻抗;电化学生物传感器
中图分类号:0633;TB33 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.002

DNA immobilization and hybridization on graphene/gold nanoparticles/polypyrrole nanocomposite

WANG Ming-hua^{1,2}, YANG Guang¹, ZHANG Yuan-chang¹,
KANG Meng-meng¹, HE Ling-hao¹, FENG Xiao-zhong¹, PENG Dong-lai¹, ZHANG Zhi-hong^{1,2}

(1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Province Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Graphene/gold nanoparticles/polypyrrole (G/AuNPs/PPy) nanocomposite was prepared by in-situ chemical oxidation method, then DNA was immobilized and hybridized on the surface of the composite. The chemical structure, element composition and surface morphology of the nanocomposite were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, field emission scanning electron microscope and transmission electron microscopy, respectively. Afterwards, electrochemical cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and electrochemical quartz crystal microbalance were used to determine the variation of electrochemical properties and weight of the nanocomposite before and after DNA im-

收稿日期:2014-06-13

基金项目:国家自然科学基金项目(51173172);河南省科技开放合作项目(132106000076);河南省高等学校食品加工与安全重点学科开放实验室开放基金项目(2013)

作者简介:王明花(1981—),女,江苏省徐州市人,郑州轻工业学院讲师,主要研究方向为功能材料和环境材料.

通信作者:张治红(1975—),女,河南省周口市人,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.

mobilization/hybridization. It demonstrated that the electrochemical activities of G/AuNPs/PPy were better than that of G/AuNPs nanocomposite. The immobilization amount of DNA on the G/AuNPs/PPy nanocomposite was 307 ng, and also 357 ng of perfectly matched target DNA was detected on the surface.

Key words: graphene/gold nanoparticles/polypyrrole composite (G/AuNPs/PPy); DNA immobilization and hybridization; electrochemical impedance; electrochemical biosensor

0 引言

电化学传感器由于具有快速、敏感、制备简单、价格低廉等优点而被广泛用于DNA检测领域。电化学传感器的敏感膜主要包括功能小分子、聚合物、无机纳米材料等,而关于具有高比表面积、优良的电化学、机械和催化性能的纳米结构材料用作DNA芯片材料的研究最为活跃。二维平面纳米结构的石墨烯具有优异的电化学活性,石墨烯及其改性材料在DNA传感器领域的研究受到广泛的重视^[1-3]。目前,导电聚合物已成为新型的多学科交叉的研究领域,越来越受到研究人员的广泛关注^[4]。其中导电聚合物聚吡咯(PPy)是备受关注的一种典型导电聚合物,具有易合成、电导率高、稳定性好、环境友好和氧化还原可逆等优点,在微电子、光学、电化学和生物技术等领域有着广泛的应用前景^[5-6]。石墨烯与PPy复合而成的石墨烯/聚吡咯(G/PPy)复合材料常被用作超级电容器材料^[7-8]。而G/PPy复合材料作为生物传感器材料的研究却鲜有报道。G/PPy复合材料不仅具有良好的电化学活性,同时还具备优越的生物相容性。另一方面,金纳米具有快速电子转移能力、高表面积和强光散射性能,关于其作为DNA固定敏感膜的研究被广泛报道。将金纳米与石墨烯进行复合,可提高石墨烯对生物分子进行定量检测的能力和强度^[9]。因此,本文拟设计一种石墨烯/金纳米/聚吡咯纳米复合材料(G/AuNPs/PPy),并在详细考察其化学结构、表面形貌和电化学性能的基础上,对DNA在复合材料表面的固定及杂交进行电化学性能和质量变化的表征。

1 材料与实验方法

1.1 试剂与仪器

试剂:石墨,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司产;氯金酸,分析纯,上海三爱思试剂有限公司产;柠檬酸钠,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司产;过硫酸铵,分析纯,郑州派尼化学试

剂厂产;无水乙醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司产;吡咯,分析纯,阿拉丁试剂公司产;DNA,生化试剂,北京赛百盛生物工程公司产,序列如下:

探针 DNA, P1 (30 mer): 5' - TTT TTT TTT TTT TTT TGT ACA TCA CAA CTA - 3'

目标 DNA, MM0 (15 mer): 5' - TAG TTG TGA TGT ACA - 3'

仪器: DZKW-4型电热恒温水浴锅,上海科析实验仪器厂产; KH-100B型超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司产; TDL-80-2C型低速台式离心机,上海安亭科学仪器厂产; TENSOR27型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),德国Bruker公司产; AXIS ULTRA型X-射线光电子能谱仪(XPS),英国Kratos公司产; JSM-6490LV型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM), JEM-2100型高分辨透射电子显微镜(HR-TEM),日本JEOL公司产; CHI660D型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司产; CHI440B型电化学石英晶体微天平(QCM),上海辰华仪器有限公司产。

1.2 实验方法

1.2.1 氧化石墨烯的制备 采用改进的Hummer法^[10],以石墨为原材料制备氧化石墨烯,100 W功率下超声处理2 h,在去离子水中均匀分散。

1.2.2 G/AuNPs复合材料的制备 将25 mL 0.2 ng/mL的氯金酸溶液加入盛有5 mL 0.1 mg/mL氧化石墨烯悬浮液的烧杯中,搅拌2 h;然后逐滴加入940 μ L 0.2 mol/L柠檬酸钠,再将混合溶液移入80 $^{\circ}$ C的水浴中加热2 h;产物用去离子水洗涤、离心,在60 $^{\circ}$ C烘干24 h,研磨后得到粉末状复合物G/AuNPs。

1.2.3 G/AuNPs/PPy的制备 将上述制得的5 mg G/AuNPs复合材料分散在50 mL去离子水中,加入40 μ L的吡咯单体,再逐滴加入过量的过硫酸铵溶液(浓度0.17 g/mL),冰浴搅拌12 h。产物先后用去离子水和无水乙醇进行洗涤、离心,在60 $^{\circ}$ C烘干24 h,研磨后得到粉末状复合物G/AuNPs/PPy。

将 5 mg G/AuNPs/PPy 复合材料分散在 50 mL 无水乙醇中,配置成复合材料悬浮液,待用。

1.2.4 G/AuNPs/PPy 在金膜上的自组装 将金膜置于 0.01 mol/L 的十八硫醇溶液中 2 h,使十八硫醇在金膜上自组装成单层薄膜,记作 Au-OT。将组装有十八硫醇分子的金膜置于 G/AuNPs/PPy 复合材料悬浮液中 2~3 h,通过十八硫醇的烷基与石墨烯之间的分子间作用力,使 G/AuNPs/PPy 与十八硫醇结合,从而使 G/AuNPs/PPy 复合材料薄膜牢固地固定在金膜上,记作 Au-OT-G/Au/PPy,以此作为电化学性能测试的样品,即工作电极。

1.2.5 DNA 在 G/AuNPs/PPy 复合材料上的固定及杂交 将自组装有 G/AuNPs/PPy 复合物的金膜先后浸泡在 5 mL 100 nmol/L P1 溶液和 MM0 溶液中各 24 h,取出后用去离子水冲洗,氮气吹干,每个阶段结束后都要进行电化学性能测试,记作 Au-OT-G/Au/PPy-P1 和 Au-OT-G/Au/PPy-P1-MM0。

1.3 测试与表征

采用 FT-IR 对 G/AuNPs/PPy 复合材料进行化学结构表征与漫反射测样,扫描波数为 400~4 000 cm^{-1} 。

采用 XPS 对 G/AuNPs/PPy 复合材料的元素种类和组成进行测试,Al 靶,功率 150 W,全扫描范围 0~1 100 eV,步长 1 eV。

采用 FE-SEM 对 G/AuNPs/PPy 复合材料的表面形貌进行表征,其激发电压 20 kV。

采用 HR-TEM 对 G/AuNPs/PPy 复合材料的晶体结构进行表征:加速电压 80~200 kV,最高放大倍数 150 万倍,点分辨率 0.19 nm,晶格分辨率 0.14 nm。

采用电化学工作站对 DNA 固定及杂交前后 G/AuNPs/PPy 复合材料进行循环伏安(CV)和电化学交流阻抗(EIS)测试。采用三电极体系,实验样品为工作电极,铂电极为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极。电解液为 PBS 缓冲溶液^[11](100 mL PBS 溶液中含 0.08 g NaCl 和 0.02 g KCl)。

采用 QCM 对 DNA 在 G/AuNPs/PPy 复合材料表面的固定及杂交进行在线检测。根据 Sauerbrey 方程^[12-13]计算 DNA 的固定量。

$$\Delta F = -[2f_0^2 / (\mu_q \cdot \rho_q)] 1/2A \Delta m$$

其中, ΔF 是 QCM 曲线频率变化/Hz, f_0 是石英晶体本身的固有频率/Hz, μ_q 是石英晶体的密度($2.648 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), ρ_q 是石英晶体切变模量

($2.947 \times 10^{11} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$), A 是有效压电面积/ cm^2 , Δm 是基体上的质量变化。 f_0 和 A 是每台 QCM 设备特有的参数,本实验使用的 QCM $f_0 = 8.0 \times 10^6 \text{ Hz}$, $A = 0.196 \text{ cm}^2$,由此可以计算出本实验 QCM 曲线变化的 $-1 \text{ Hz} = 1.34 \text{ ng}$ 。

2 结果与讨论

2.1 G/AuNPs/PPy 化学结构和组成分析

图 1 是 G/AuNPs/PPy 的 FT-IR 谱图。在 3 340 cm^{-1} 处为聚吡咯中 N—H 的伸缩振动峰,1 625 cm^{-1} 处为 N—H 的面内弯曲振动吸收峰;而在 2 970 cm^{-1} ,2 925 cm^{-1} 和 2 850 cm^{-1} 处为—CH₃,—CH₂ 等的 C—H 伸缩振动吸收峰;1 400 cm^{-1} 为吡咯环上—CH=CH—弯曲振动的吸收峰;在 1 050 cm^{-1} 处,出现氧化石墨烯中的—OH 峰,在 1 030 cm^{-1} 附近出现 C—H 键的变形振动峰。在 1 700 cm^{-1} 处为石墨烯的 C=O 伸缩振动峰。这说明在 G/AuNPs/PPy 复合材料中,既含有聚吡咯又含有石墨烯,而金纳米的存在只能采用其他表征手段来进行测试。

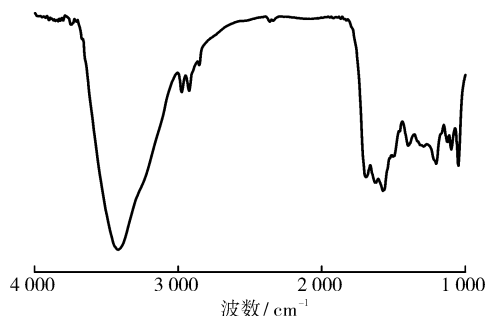


图 1 G/AuNPs/PPy 的 FT-IR 谱图

图 2 为 G/AuNPs/PPy 复合材料中的 C1s, N1s 和 Au 4f 的 XPS 图,采用 XPSpeak 软件分别对它们进行分峰处理。从图 2a) 可以看出,C1s 可以分为 4 个峰,在 284.7 eV 处为 C—C 和 C=C 基团,285.8 eV 处为 C—N 基团,286.3 eV 处为 C—O 基团,287.8 eV 处为 C=O 基团。这一结果与 FT-IR 结果一致。图 2b) 为 N1s 的 XPS 图,可以模拟分成 3 个主要的峰,在 399.3 eV 处为 C=N 基团,而在 399.8 eV 处为 C—N 和 N—H 基团,这 2 种基团均来自于聚吡咯。除此之外,在 401.3 eV 处出现的峰为 N—C=O 基团,这一结果可能是由于石墨烯参与了聚吡咯的合成。图 2c) 为 Au 4f 的 XPS 图谱,在 84.2 eV 处有明显的峰出现^[14]。

2.2 G/AuNPs/PPy 表面形貌分析

图3是G/AuNPs/PPy复合材料的SEM和TEM图.由图3a)可以看到,金纳米颗粒均匀地分散在复合物中,且与石墨烯、聚吡咯很好地复合在了一起.但由于石墨烯存在褶皱,使复合物整体不平整,三维结构比较明显.从图3b)看出,石墨烯与聚吡咯包覆在一起,由于聚吡咯含量较高,无法分辨清楚金纳米颗粒,而进一步从图3c)可发现金纳米颗粒的存在,其尺寸大小均一,出现轻度团聚现象.

2.3 G/AuNPs和G/AuNPs/PPy复合材料的电化学性能

图4和图5分别为G/AuNPs与G/AuNPs/PPy复合材料的CV曲线和EIS图,其中CV曲线扫描范

围为-0.2~0.8V,扫描频率为100mV/s.由图4可见,CV曲线有明显的氧化还原峰且基本对称.其中G/AuNPs/PPy的CV曲线要比G/AuNPs的CV曲线所包括的面积大,说明在G/AuNPs复合材料中加入PPy会增强其电化学活性.采用Zview软件拟和EIS图谱数据,拟合电路见图5右上角,其中 R_s 表示溶液电阻/ Ω , R_{ct} 表示界面电荷转移电阻/ Ω , CPE 表示常相位角元件.EIS曲线的半径越大,说明电极表面电荷转移越困难,其电荷转移电阻 R_{ct} 越大.通过软件模拟可知,G/AuNPs/PPy复合材料的 R_{ct} 为205.3 Ω ,而G/AuNPs的 R_{ct} 为273.2 Ω .由此可见,复合材料电极表面电化学活性得到增强,这可能是由于不同材料成分之间的协同效应引起的.

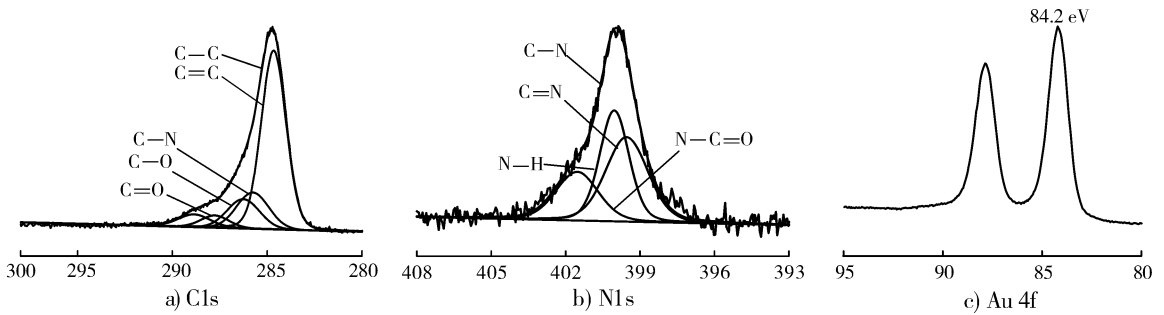


图2 G/AuNPs/PPy复合物的XPS图

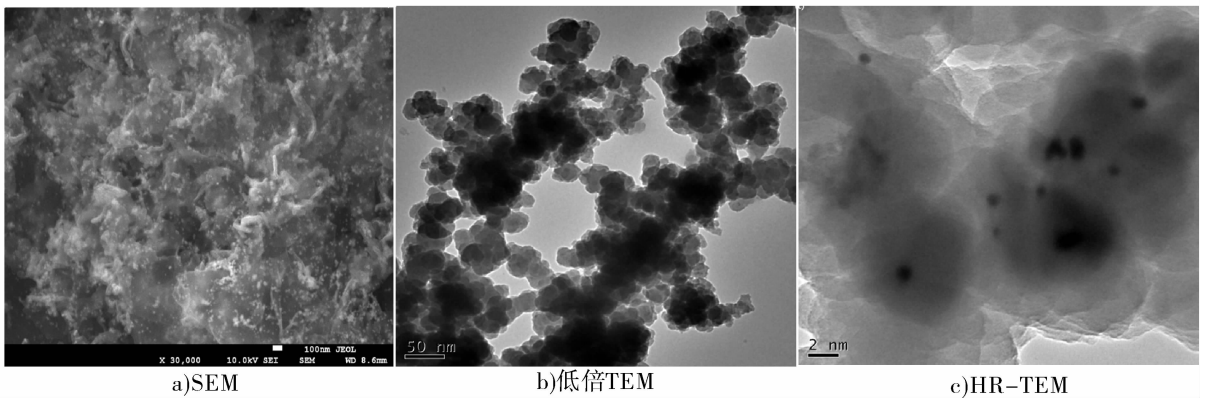


图3 G/AuNPs/PPy复合材料的电镜图

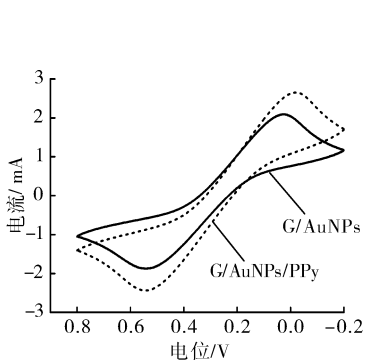


图4 G/AuNPs与G/AuNPs/PPy的CV曲线图谱

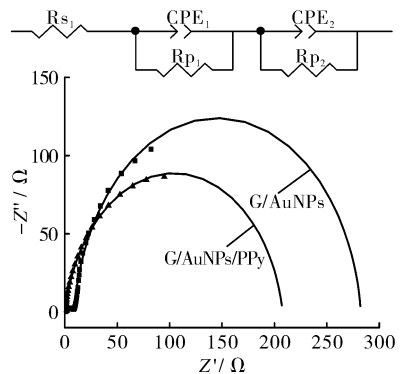


图5 G/AuNPs与G/AuNPs/PPy的EIS图谱

2.4 DNA在G/AuNPs/PPy复合材料上的固定及杂交

DNA在G/AuNPs/PPy复合材料上固定及杂交后,会引起复合材料界面结构的变化,从而导致其电化学活性的变化.图6为DNA在G/AuNPs/PPy上固定及杂交前后的EIS图谱.由图6可知,当十八硫醇在金膜组装后,电极的 R_{ct} 从337.94 Ω 增大到860.91 Ω .这是因为十八硫醇分子形成比较致密的单分子膜,阻碍了电荷在界面的转移速度,导致其电阻增大.当G/AuNPs/PPy与十八硫醇结合在金膜表面后, R_{ct} 值降低为206.78 Ω ,这是由于三元复合材料组分中的石墨烯具有优异的电化学活性,而金纳米也具有快速电子转移能力,使得此复合材料具有良好的电化学活性,界面上电荷转移比较容易.而当探针DNA,即P1在G/AuNPs/PPy复合材料进行固定后, R_{ct} 值增大到1 207.7 Ω .当完全匹配的靶向DNA,即MMO与P1杂交后, R_{ct} 值继续增大到1 626.4 Ω . R_{ct} 增大的原因在于双链DNA链不导电,同时覆盖在复合材料表面,阻碍其电荷的转移.由此可见,DNA在复合材料表面上的固定及杂交会造成其电化学活性的改变.

图7为DNA在G/AuNPs/PPy复合材料上固定及杂交前后的QCM石英晶体片频率变化.如图7所示,由于G/AuNPs/PPy在金膜上的自组装,引起QCM振荡器频率降低244 Hz,即327 ng;当向体系中通入浓度为100 nmol/L的P1溶液,引起频率降低值为286 Hz,而当用PBS溶液进行冲洗后,使得一些在复合材料表面固定不牢固的DNA脱离,造成了频率的升高.实际上P1的固定引起频率的变化仅为229 Hz,即307 ng;当靶向MMO DNA通入体系中后,由于其与P1进行了杂交形成双链螺旋结构,引起QCM振荡器频率再次下降266.6 Hz,即357 ng.

3 结论

采用原位化学氧化聚合法制备石墨烯/金纳米/聚吡咯(G/AuNPs/PPy)纳米复合材料,并在其表面进行DNA的固定及杂交.采用傅里叶变换红外光谱、X-射线光电子能谱、场发射扫描电子显微镜及透射电子显微镜对复合材料的化学结构、元素组成和表面形貌进行表征,DNA固定及杂交前后复合材料电化学性能和质量的变化采用电化学循环伏安、交流阻抗和石英晶体微天平等方法测试,结果

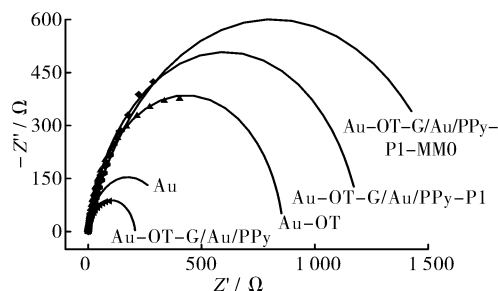


图6 DNA在G/AuNPs/PPy上固定及杂交的EIS图谱

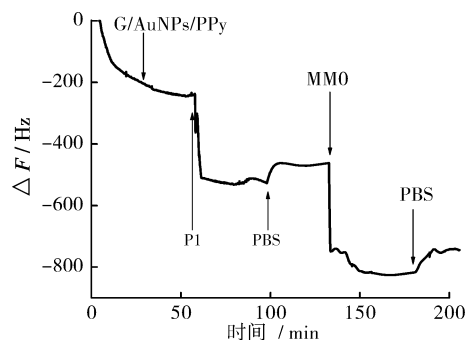


图7 DNA在G/AuNPs/PPy复合材料上固定及杂交前后的QCM石英晶体片频率变化

表明,G/AuNPs/PPy复合材料电化学性能明显优于G/AuNPs二元材料,且DNA在复合材料表面的固定量可达307 ng,同时能检测到357 ng完全匹配靶向DNA.这种具有高比表面积、优良电化学活性的G/AuNPs/PPy复合材料有望作为DNA固定敏感膜,应用于电化学生物传感器领域.

参考文献:

- [1] Kuila T, Bose S, Khanra P, et al. Recent advances in graphene-based biosensors [J]. *Biosen Bioelectron*, 2011, 26 (12): 4637.
- [2] 李聪聪, 孙向英, 杨传孝. 基于石墨烯和量子点自组装膜的能转移构筑的高灵敏度DNA界面荧光传感[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(7): 1367.
- [3] 张治红, 时宇, 刘顺利, 等. 氧化亚铜/石墨烯纳米复合材料的制备及性能研究[J]. *郑州轻工业学院学报: 自然科学版*, 2013, 28(2): 44.
- [4] Xia H B, Narayanan J, Cheng D M, et al. Formation of ordered arrays of oriented polyaniline nanoparticle nanorods [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(26): 12677.
- [5] Li Y, Zhang W X, Chang J, et al. "Click" on conducting polymer coated electrodes: A versatile platform for the modification of electrode surfaces [J]. *Macromol Chem*

- Phys,2008,209(3):322.
- [6] Dong H,Cao X D,Li C M,et al. An in situ electrochemical surface plasmon resonance immunosensor with polypyrrole propylic acid film: Comparison between SPR and electrochemical responses from polymer formation to protein immunosensing [J]. Biosens Bioelectron, 2008, 23 (7):1055.
- [7] Davies A,Audette P,Farrow B,et al. Graphene-based flexible supercapacitors: Pulse-electropolymerization of polypyrrole on free-standing graphene films[J]. J Phys Chem C,2011,115(35):17612.
- [8] 刘建华,马玉骁,于美,等. 石墨烯-聚吡咯纳米管杂化材料的制备及电容特性[J]. 无机化学学报,2013,29(5):929.
- [9] Han X,Fang X,Shi A,et al. An electrochemical DNA biosensor based on gold nanorods decorated graphene oxide sheets for sensing platform[J]. Anal Biochem,2013,443 (2):117.
- [10] Inagaki M, Kim Y A, Endo M. Graphene: preparation and structural perfection[J]. J Mater Chem,2011,21(10):3280.
- [11] Zhang Z H, Dou J, Yan F F, et al. Plasma polymerized pyrrole films for biological applications: Correlation between protein adsorption properties and characteristics [J]. Plasma Process Polym,2011,8(10):923.
- [12] Sauerbrey G Z. Verwendung von schwingquartzen zur wagung dunner schichten and zur microwagug[J]. Z Phys, 1959,155(2):206.
- [13] Bruckenstein S, Swathirajan S. Potential dependence of lead and silver underpotential coverages in acetonitrile using a piezoelectric crystal oscillator method [J]. Electrochim. Acta,1985,30(7):851.
- [14] Wei H, Wang Z D, Yang L M, et al. Lysozyme-stabilized gold fluorescent cluster: Synthesis and application as Hg^{2+} sensor[J]. Analyst,2010,135:1406.

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。

La_{1-x}K_xFeO₃ 纳米粉体的制备及其气敏性能研究

孙淑敏^{1,2}, 韩周祥^{1,2}, 王申¹, 吴琮¹, 王培远^{1,2}

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 郑州轻工业学院 河南省表面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:采用柠檬酸溶胶-凝胶法合成一系列 La_{1-x}K_xFeO₃ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5) 纳米粉体, 并对其物相及气敏性进行研究, 结果表明: 对 LaFeO₃ 的 A 位进行 K⁺ 掺杂后的 La_{1-x}K_xFeO₃ 仍具有 LaFeO₃ 斜方晶系钙钛矿结构; K⁺ 的掺入可以抑制晶粒的长大且明显提高材料的导电能力; La_{0.7}K_{0.3}FeO₃ 材料对 3 × 10⁻⁴ g/cm³ 乙醇具有较高的灵敏度、良好的选择性及较短的响应-恢复时间。

关键词: 钙钛矿; 铁酸镧; 电性能; 气敏性能

中图分类号: O614; TB383 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.003

Preparation and gas sensing property of La_{1-x}K_xFeO₃ nanopowder

SUN Shu-min^{1,2}, HAN Zhou-xiang^{1,2}, WANG Sheng¹, WU Qiong¹, WANG Pei-yuan^{1,2}

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

2. He'nan Provincial Key Lab of Surface & Interface, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The nanopowders of La_{1-x}K_xFeO₃ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5) were prepared by a citric acid sol-gel method. Their microstructure and ethanol-sensing properties were investigated. The results showed that with the doping of K⁺ the obtained powders were an orthorhombic perovskite structure, and the doping of K⁺ could restrained the growth of the grain size. The K⁺ doping enormously enhanced the conductivity of the samples. The gas sensors based on the La_{0.7}K_{0.3}FeO₃ showed higher sensitivity to 3 × 10⁻⁴ g/cm³ ethanol gas, and had better selectivity and response-recovery.

Key words: perovskite; LaFeO₃; electrical property; gas sensing property

0 引言

气体传感器是一类重要的化学传感器, 目前商业化的气体传感器材料以 SnO₂, ZnO 为主, 它们在实际应用中存在选择性差、操作温度高等问题, 因此, 开发新的气敏材料非常必要。钙钛矿复合氧化物被发现具有优异的气敏性能^[1-2], 其中 LaFeO₃ 对还原性气体具有较高的灵敏度^[3-4], 但电阻高和响应-恢

复时间长, 影响了其应用。研究发现, 碱土和稀土金属元素对 LaFeO₃ 中 A 位的 La 元素进行掺杂后得到的 La(Ca, Sr, Sm)FeO₃ 材料, 不仅仍能保持稳定的钙钛矿结构, 而且材料的气敏性能得到很大提高^[5-6]。然而目前对低价碱金属元素掺杂的钙钛矿材料的气敏性能研究较少。G. Xiao 等^[7]用 K 元素对 SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃ 的 A 位掺杂使其还原性及导电性能增强, 从而提高材料的催化活性。本文拟采用柠檬

收稿日期: 2014-03-07

基金项目: 郑州轻工业学院博士基金项目(2011BSJJ010)

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, 主要研究方向为气敏及超级电容器功能材料。

通信作者: 王培远(1979—), 男, 河南省南乐县人, 郑州轻工业学院副教授, 博士, 主要研究方向为复合功能材料。

酸溶胶-凝胶法合成 La_{1-x}K_xFeO₃ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) 纳米粉体, 并对其结构及气敏性能进行研究.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂: La₂O₃, 天津市光复精细化工研究所产; HNO₃, 开封开化有限公司产; KNO₃, 国药集团化学试剂有限公司产; Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, 天津市科密欧化学试剂开发中心产; 柠檬酸, 宿州化学试剂厂产; NH₃, 洛阳昊华化学试剂有限公司产. 所有试剂均为分析纯.

仪器: D8/advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国布鲁克公司产; JSM-6490LV 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子公司产; XD-1400ST 控温管式炉, 郑州兄弟窑炉有限公司产.

1.2 材料的合成与表征

将一定量的 La(NO₃)₃ (La₂O₃ 用硝酸溶解得到)、Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 和 KNO₃ 溶于去离子水中, 加入适量柠檬酸, 混合搅拌均匀后加入氨水调节溶液 (pH = 2). 把溶液置于恒温磁力搅拌器中加热至生成凝胶, 将凝胶置于控温管式炉中 800 °C 烧结 3 h, 得到纳米级粉体 La_{1-x}K_xFeO₃. 将所得粉体研磨后进行 XRD 和 SEM 测试.

1.3 气敏性能的测试

将所得粉体加适量松油醇, 调浆, 填充到两端接有电极的 Al₂O₃ 管中制成气敏元件, 然后将其在 400 °C 下老化 3 h. 通过测试气敏元件在待测气体中的电阻值 R_g 和在空气中的电阻值 R_a , 按 $S = R_g/R_a$ 计算其灵敏度.

2 结果与讨论

2.1 材料的物相分析

La_{1-x}K_xFeO₃ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) 样品的 XRD 结果见图 1. 由图 1 可见, 所有样品均为斜方晶系钙钛矿结构 (PDF 卡号 37-1493), 说明 K⁺ 的掺入没有改变 LaFeO₃ 的晶体结构.

表 1 是 La_{1-x}K_xFeO₃ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) 样品的晶胞参数、体积和平均粒径.

由表 1 可知, 当 $x \leq 0.3$ 时, 样品的晶胞体积随 K⁺ 掺杂量的增加而增大. K⁺ 半径为 0.138 nm, 大于 La³⁺ 离子半径 (0.106 nm), 因此晶胞体积的增大是

由 K⁺ 进入钙钛矿结构的 A 位取代 La³⁺ 所致. 当 K⁺ 掺杂量 $x = 0.5$ 时, 样品的晶胞体积反而减小, 这是由于 La³⁺ 部分被 K⁺ 替代后体系中正电荷减少, 为保持体系的电价平衡, 在体系内部会产生氧空位, 为继续保持稳定的钙钛矿结构, 其晶胞会出现一定的收缩, 从而导致了样品晶胞体积减小. 这一结果与 Ca²⁺ 掺杂得到 La_{1-x}Ca_xFeO₃ 的结果是一致的^[5]. 随着 K⁺ 的掺入, 样品平均粒径有所减小. 这表明 K⁺ 的掺杂抑制了 La_{1-x}K_xFeO₃ 晶粒的长大. 粒径的减小使材料的比表面积增大, 有利于材料气敏性能的提升.

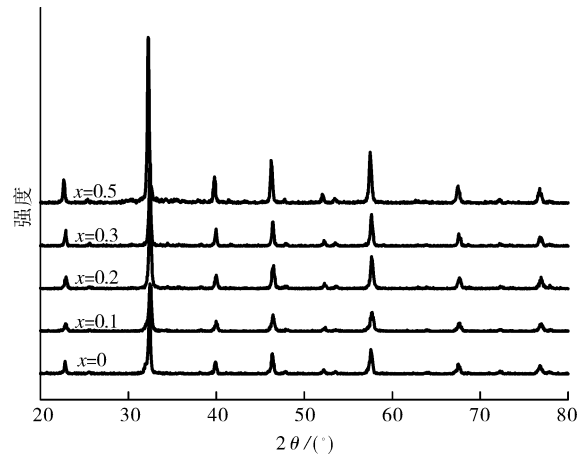


图 1 La_{1-x}K_xFeO₃ 样品的 XRD 衍射图

表 1 La_{1-x}K_xFeO₃ 晶胞参数、体积与平均粒径

x 值	晶胞参数/nm			晶胞体积 V/nm ³	平均粒径 D/nm
	a	b	c		
0	0.569 03	0.786 29	0.539 04	0.241 17	31.2
0.1	0.555 38	0.783 47	0.554 34	0.241 20	23.9
0.2	0.555 19	0.785 73	0.553 37	0.241 39	26.1
0.3	0.555 43	0.785 44	0.554 37	0.241 84	24.7
0.5	0.554 00	0.784 91	0.555 69	0.241 63	25.1

2.2 材料的 SEM 分析

图 2 是 La_{0.7}K_{0.3}FeO₃ 和 LaFeO₃ 经 800 °C 焙烧后的 SEM 图. 由图 2 可知, 由柠檬酸燃烧法得到的纳米材料具有疏松多孔结构, 有利于气体的吸附和传输. 在柠檬酸溶胶-凝胶法中, 柠檬酸有 2 个作用: 一是作为络合剂络合金属离子, 使金属离子分布更加均匀; 二是在焙烧过程中由于柠檬酸的燃烧, 大量的气体被释放出来, 从而使样品具有疏松多孔的结构. 另外, 这些气体的产生也有利于阻止粒子的团聚, 因此更容易生成纳米粒子. 由图 2 可知, La_{0.7}K_{0.3}FeO₃ 比 LaFeO₃ 更为疏松多孔.

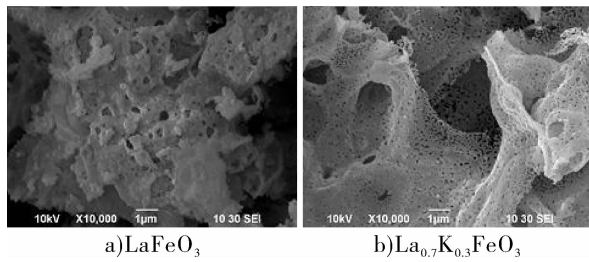


图2 LaFeO₃ 和 La_{0.7}K_{0.3}FeO₃ 经 800 °C 焙烧后的 SEM 图

2.3 La_{1-x}K_xFeO₃ 材料的导电性研究

图3为 La_{1-x}K_xFeO₃ 纳米粉体所制气敏元件在空气中的电阻-温度曲线. 由图3可知, La_{1-x}K_xFeO₃ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) 的电阻比 LaFeO₃ 的电阻小得多, 说明 K⁺ 可以改善 LaFeO₃ 的导电性能. La_{1-x}K_xFeO₃ 的电阻均随着温度的升高而减小, 说明 La_{1-x}K_xFeO₃ 是半导体材料. 另外, 当 $x \leq 0.3$ 时, 电导随掺杂量的增加而增加, 当 $x = 0.3$ 时, 电导达到最大值, 当 $x = 0.5$ 时, 电导减小. 这个现象可以解释如下: LaFeO₃ 是一种典型的 p 型半导体, 其载流子主要为 La³⁺ 空位 [V_{La}^x] 电离产生的空穴 h[·] [8], 体系中随着大量 K⁺ 的掺入, 形成的点缺陷 [K_{La}^x] 电离所产生空穴的数目远高于 [V_{La}^x] 电离产生的空穴, 因此, La_{1-x}K_xFeO₃ 材料中空穴 h[·] 的浓度逐渐增加, 引起气敏元件电导的增加; 但是, 当 $x = 0.5$ 时, 样品中出现大量的氧空位, 发生对空穴的湮灭, 反而减小了材料的空穴浓度, 引起该材料电导的降低 [9].

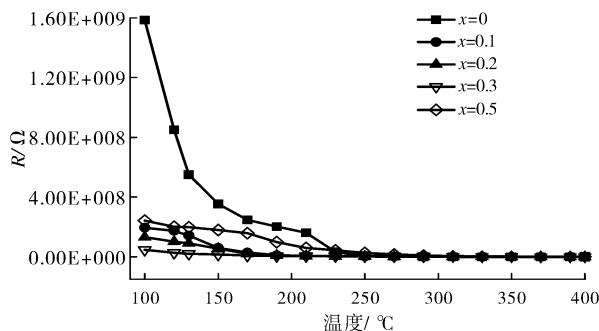


图3 La_{1-x}K_xFeO₃ 纳米粉体所制气敏元件在空气中的电阻-温度曲线

2.4 La_{1-x}K_xFeO₃ 材料的酒敏性能的研究

图4是 La_{1-x}K_xFeO₃ 纳米粉体所制的气敏元件不同温度下对 3 × 10⁻⁴ g/cm³ 乙醇的灵敏度. 由图4可知, 与 LaFeO₃ 相比, 在相同温度下 La_{1-x}K_xFeO₃ 对乙醇气体具有更高的灵敏度, 其中 La_{0.7}K_{0.3}FeO₃ 对

乙醇的灵敏度最高, 可以达到 123.6, 且最佳工作温度由 LaFeO₃ 的 240 °C 下降到 190 °C, 这一结果与 La_{0.8}Sm_{0.2}FeO₃ 的酒敏性能相当 [10]. 这表明在 LaFeO₃ 中掺杂一定量的 K⁺, 可以提高其对乙醇的灵敏度并降低最佳工作温度.

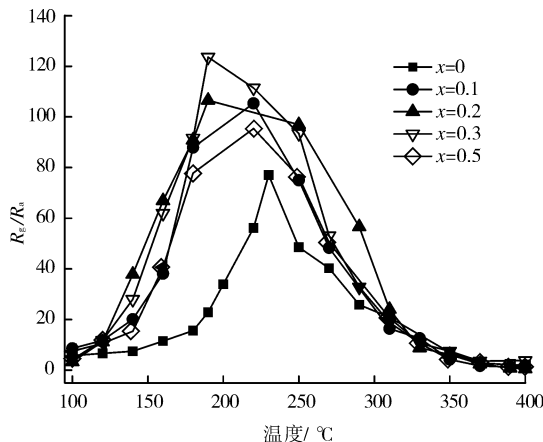


图4 La_{1-x}K_xFeO₃ 粉体所制气敏元件在不同温度下对 3 × 10⁻⁴ g/cm³ 乙醇的灵敏度

La_{0.7}K_{0.3}FeO₃ 粉体所制气敏元件在 3 × 10⁻⁴ g/cm³ 乙醇、丙酮、甲醇、异丙醇和正丁醇 5 种气氛中的灵敏度随工作温度的变化关系见图5. La_{0.7}K_{0.3}FeO₃ 对乙醇的灵敏度达最大值 123.6, 而在丙酮、甲醇、异丙醇和正丁醇气氛中的灵敏度分别为 8.3, 18.3, 12.3, 8.9. 因而, 该元件在展现良好气敏性能的同时也显示出良好的选择性, 是一种较好的酒敏材料.

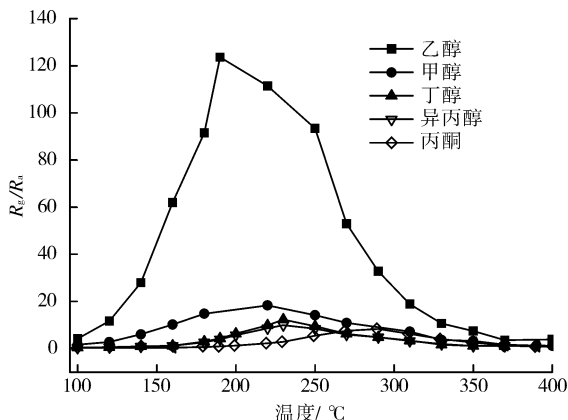


图5 La_{0.7}K_{0.3}FeO₃ 粉体所制气敏元件对不同气体的灵敏度

图6为 La_{0.7}K_{0.3}FeO₃ 粉体所制气敏元件在最佳工作温度 190 °C 时, 对 3 × 10⁻⁴ g/cm³ 乙醇的响应-恢复时间曲线. 由图6可见, 元件接触乙醇后, 灵敏度迅速增大, 响应时间为 22 s. 在稳定一段时间

后,乙醇气体脱离,灵敏度下降,恢复时间为 18 s. La_{0.7}K_{0.3}FeO₃ 气敏材料对乙醇有较好的响应-恢复性能,这可能是由于材料的多孔结构有利于气体的传输,从而有利于其对乙醇的快速响应.

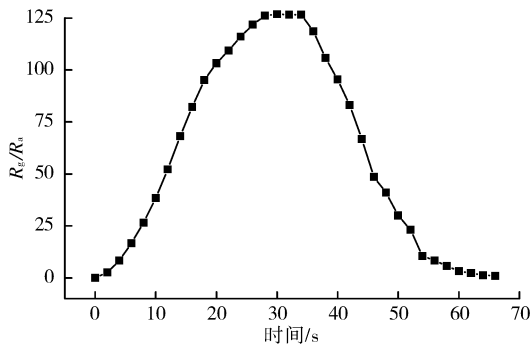


图6 La_{1-x}K_xFeO₃ 粉体制气敏元件 190 °C 时对 3×10^{-4} g/cm³ 乙醇的响应-恢复时间曲线

3 结论

本文采用柠檬酸溶胶-凝胶法合成一系列 La_{1-x}K_xFeO₃ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) 纳米粉体,并对其物相及气敏性进行了研究,结果表明:合成的 La_{1-x}K_xFeO₃ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) 纳米粉体仍具有 LaFeO₃ 斜方晶系钙钛矿结构;K⁺ 的掺入抑制了晶粒的长大并使材料的导电性增强. 其中, La_{0.7}K_{0.3}FeO₃ 材料对乙醇在 190 °C 的灵敏度为 123.6; 与丙酮、甲醇、异丙醇和正丁醇相比, La_{0.7}K_{0.3}FeO₃ 对乙醇具有良好的选择性及较短的响应-恢复时间.

参考文献:

[1] Giang H, Duy H, Ngan P, et al. Hydrocarbon gas sensing

of nano-crystalline perovskite oxides LnFeO₃ (Ln = La, Nd and Sm) [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2011, 158 (1):246.

[2] 赵玛,吴占雷,韩周祥,等. 钙钛矿复合氧化物在气敏方面的研究进展[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2010,25(2):38.

[3] Chu X F, Zhou S M, Zhang W B, et al. Gas sensing behavior of nano-LaFeO₃ thick films prepared through microwave heating method[J]. Sensor Lett, 2010, 8(4):591.

[4] Song P, Wang Q, Zhang Z, et al. Synthesis and gas sensing properties of biomorphic LaFeO₃ hollow fibers templated from cotton [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2010, 147 (1):248.

[5] Shi C M, Qin H W, Hu J F, et al. Investigation on electrical transport, CO sensing characteristics and mechanism for nanocrystalline La_{1-x}Ca_xFeO₃ sensors[J]. Sensor Actuat B-Chem, 2014, 190:25.

[6] Murade P, Sangawar V, Chaudhari G, et al. Acetone gas-sensing performance of Sr-doped nanostructured LaFeO₃ semiconductor prepared by citrate sol-gel route[J]. Curr Appl Phys, 2011, 11(3):451.

[7] Xiao G, Nuansang S, Zhang L. Enhanced reducibility and conductivity of Na/K-doped SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃ [J]. J Mater Chem A, 2013, 1(5):10546.

[8] Fan H T, Zhang T, Xu X J, et al. Fabrication of N-type Fe₂O₃ and P-type LaFeO₃ nanobelts by electrospinning and determination of gas-sensing properties [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2011, 153(1):83.

[9] Song P, Hu J F, Qin H W, et al. Preparation and ethanol sensitivity of nanocrystalline La_{0.7}Pb_{0.3}FeO₃-based gas sensor[J]. Mater Lett, 2004, 58(21):2610.

[10] 张茹,赵玛,韩周祥,等. La_{1-x}Sm_xFeO₃ 纳米粉体的制备及气敏性能研究[J]. 电子元件与材料, 2011, 30 (1):25.

ZnWO₄/竹炭复合材料的制备及其光催化性能研究

韩莉锋¹, 王志涛², 金恺^{1,3}, 张林森^{1,3}

- (1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 武夷学院 生态与资源工程学院, 福建 武夷山 354300;
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)

摘要:以自制竹炭为载体、仲钨酸铵为钨源,采用微波辅助溶胶-凝胶法制备了 ZnWO₄/竹炭复合材料.用 TG, SEM, BET 等分析技术对其进行了表征,并就其对罗丹明 B 的光降解催化作用进行了研究.结果表明:在微波功率 640 W,时间 10 min,400 °C 条件下的空气中焙烧所制备的 ZnWO₄/竹炭复合材料,当竹炭含量为 20% 时,具有较好的紫外光催化活性.

关键词:ZnWO₄;竹炭;微波辅助溶胶-凝胶法;光催化性能

中图分类号:TB383 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.004

Preparation and photocatalytic property of ZnWO₄/bamboo charcoal composites

HAN Li-feng¹, WANG Zhi-tao¹, JIN Kai^{2,3}, ZHANG Lin-sen^{2,3}

- (1. College of Ecology and Resources Engineering, Wuyi University, Wuyishan 354300, China;
2. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
3. He'nan Provincial Key Lab of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: ZnWO₄/bamboo charcoal (ZW/BC) photocatalysts were synthesized by the microwave assisted sol-gel method with 5(NH₄)₂ · 12WO₃ · 5H₂O as the W source, and bamboo charcoal as the support. The structured features of these materials were analyzed by TG, while their morphologies were characterized by SEM and BET. High efficiency for the degradation of Rhodamine B (RhB) under both UV light was obtained for the ZW/BC photocatalysts. The results indicated that the composites with 20% (wt) bamboo charcoal sintered in air at 400 °C for 10 min in microwave power 640 W characterized had the better photocatalytic ability in the UV light.

Key words: ZnWO₄; bamboo charcoal; microwave assisted sol-gel method; photocatalytic property

0 引言

在光照条件下,光催化剂具有很强的氧化性能,能有效地光分解水制备氢气或光降解水中的有

机污染物,已成为当前能源和环保领域的研究热点^[1-2].目前,常用的光催化剂有 TiO₂, WO₃, ZnO 及其复合氧化物^[3-7]等.随着研究的深入,不断开发出新型的光催化剂,如具有层状结构或隧道结构的光

催化剂、复合氧化物光催化剂、分子筛光催化剂以及组装纳米半导体光催化剂等^[8-9]。近年,对钨酸盐(如 Bi₂W₂O₉, Na₂W₄O₁₃, Bi₂WO₆, ZnWO₄^[10-12]等)光催化剂的研究成为热点。研究表明,这些钨酸盐材料在光催化分解水以及光降解有机污染物方面具有良好的光催化效果,其中 ZnWO₄ 是非常具有代表性的一种钨酸盐材料。

作为一种高效光催化剂,ZnWO₄ 具有催化活性高、稳定性好、能耗低及无二次污染等优良性能,在环保、水处理等诸多领域具有广泛的应用。但同光催化剂 TiO₂ 一样,粉体 ZnWO₄ 在实际应用中存在回收难、易凝聚和光催化活性低等缺点,严重地制约其产业化和商业化^[13]。目前研究较多的方法是利用光催化剂固化技术解决上述问题,从而达到催化与分离一体化的目的^[14]。有关研究表明,影响光催化剂光催化降解效率的一个重要因素是其表面吸附有机物的能力,若将光催化剂与高效吸附剂进行复合,使催化剂表面吸附大量的有机物,增大 ZnWO₄ 表面局部区域有机物浓度,可提高界面电荷的传递速率,降低空穴与电子的复合率,从而提高光降解效率。目前,炭类材料作为光催化剂载体,在半导体光催化剂固定化技术领域已取得了一定进展^[15]。其中,竹炭 BC(bamboo charcoal) 由于具有原料易得、可再生、清洁、孔结构发达、比表面积大、对有机污染物吸附性强以及容易从水中分离等特点,成为一类非常有应用前景的光催化剂载体。

本文拟将竹炭作为粉体 ZnWO₄ 光催化剂的载体,采用微波辅助溶胶-凝胶法制备 ZnWO₄/竹炭复合光催化剂,研究不同复合比对模拟污染物罗丹明 B 光催化降解效率的影响,以期复合光催化剂通过吸附-光降解协同作用去除水中难降解有机物的研究提供基础依据。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

竹炭、微波消解法制;仲钨酸铵(AR),阿拉丁化学试剂有限公司产;罗丹明 B、无水乙醇、氨水、磷酸、柠檬酸,均为 AR 级,广东汕头西陇化工厂产。

WK-400A 型粉碎机,青州市精诚医药制造有限公司产;V-1100D 型分光光度计,上海美谱达仪器有限公司产;PHS-3CT 型数字 pH 计,上海雷磁仪器厂产;DF-101S 型集热式恒温磁力加热搅拌器,巩义市于华仪器有限责任公司产;箱式电阻炉,合肥科晶材料技术有限公司产;D8023C6TL-K4C

型微波炉,格兰仕微波炉电器有限公司产;SDTQ600 型同步热分析仪,美国 TA 公司产;GEMIN V II 2390 型全自动比表面和孔隙度分析仪,美国麦克公司产;JSM-6700F 型扫描电镜,日本电子公司产。

1.2 ZnWO₄/竹炭复合材料的制备

竹炭制备及分散:将竹材粉碎,置于烘箱中 120 °C 干燥,再用磷酸溶液(30%)浸渍 48 h。微波炉功率 640 W,微波 10 min。对辐射后的产品进行酸洗(1 mol/L HCl),反复漂洗,最后在 120 °C 下烘干,得到活性炭产品。所得样品置于 30 mL 无水乙醇、30 mL 蒸馏水及 6 mL PEG-400 混合液中,超声分散均匀。

ZnWO₄/竹炭复合材料:将仲钨酸铵、硝酸锌及柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O)按照物质摩尔比 1:1:2 混合。在 85 °C 恒温水浴下搅拌,将分散好的竹炭倒入上述溶液中,搅拌 10 min,然后用 7.28 mol/L 的氨水调节溶液 pH=2.0~3.0。恒温搅拌至溶液呈凝胶状时,将溶胶转移至烧杯中,放入微波炉中,微波炉功率 640 W,微波 10 min,然后在箱式电阻炉中 400 °C 下恒温 2 h,取出研磨,所得粉末过 100 目筛,即得 ZnWO₄/竹炭复合材料。

1.3 ZnWO₄/竹炭复合材料的表征

采用热分析仪在 N₂ 气氛下测定凝胶前驱体的 TG-DSC 曲线,升温速率为 10 °C/min;采用全自动表面和空隙分析仪进行比表面积分析,所有样品测试前都于 110 °C 下脱气 2 h;采用 SEM 对样品进行形貌分析。

ZnWO₄/竹炭复合材料的光催化性能测试方法同文献[16],准确称取不同配比 ZnWO₄/竹炭复合材料各 0.3 g,分别添加至 25.0 mL 的 5 mg/L 罗丹明 B 溶液中,置于 25 °C 恒温水浴中,调节 pH=6.7,于波长 554 nm 处测定其吸光度,然后在紫外光下催化降解 60 min,过滤,取滤液测定其残余罗丹明 B 的吸光度,根据紫外光辐照前后样品吸光度的变化,可得罗丹明 B 的降解率

$$D = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

式中,C₀和 C 分别为罗丹明 B 的初始浓度和降解后的浓度/(mg·L⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 ZnWO₄/竹炭复合材料的分析表征

2.1.1 前驱体热分解过程分析 为确定目标产物晶化的焙烧温度范围,首先对制备 ZnWO₄ 的前驱体

做 TG-DSC 分析,结果见图 1. 由图 1 TG 曲线可见, 250 °C 之前的质量变化主要是由于凝胶前驱体吸附水脱附所致,对应 DSC 曲线上有一个较明显的吸热峰. 而在 400 °C 之后,失重量逐渐减小,原料质量趋于稳定,说明合成反应基本完成. 当温度超过 800 °C 后的少许失重,可能是由具有 WO_6 多面体堆积而成的 ZnWO_4 晶型结构发生转变所致,因为高温有利于 WO_4 多面体的形成^[17]. 由此可见,以柠檬酸为螯合剂,采用微波辅助溶胶-凝胶法制备的前驱体合成 ZnWO_4 时温度最低应为 400 °C. 因此本文选择在 400 °C 下合成目标产物.

2.1.2 SEM 形貌分析 图 2 为 ZnWO_4/BC 复合材料的 SEM 形貌. 由图 2 可知,纯 ZnWO_4 为颗粒状且表面粗糙,局部有团聚现象;所得纯竹炭呈现形状不规则的块状颗粒. 当 ZnWO_4 中加入 20% 竹炭后,可以观察到一些微小颗粒附着在竹炭颗粒表面,竹炭表面也变得比较粗糙,这种结构使其兼备 ZnWO_4 和竹炭两者的性质,有利于其光催化性能的提高.

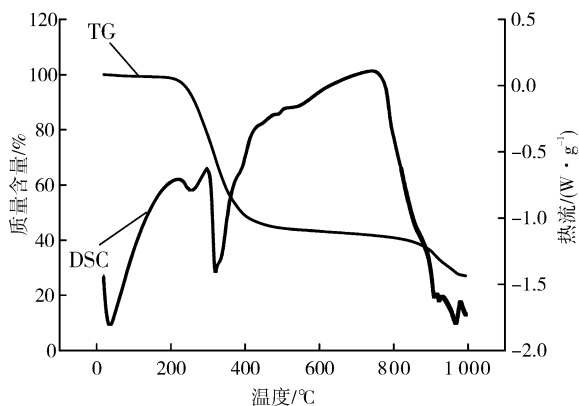


图 1 ZnWO_4 前驱体的 TG-DSC 曲线

2.1.3 N_2 吸附等温线和 BET 分析 图 3 为不同样品的 N_2 吸附等温线. 由图 3 可知,样品在相对压力 $P/P_0 > 0.2$ 时均出现吸附平台,吸附容量逐渐接近饱和,属于 I 型吸附曲线,为典型的微孔结构材料^[18].

当样品中竹炭含量为 0, 10%, 20%, 40%, 60%, 100% 时, BET 比表面积分别为 $4.160 0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $14.124 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $19.048 4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $193.665 8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $166.343 4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $394.770 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 由此可知,随着竹炭含量的增加,所制得的复合材料的比表面积先增大后减小. 当竹炭掺加量为 40% 时,所得复合材料的比表面积达到最大值,为 $193.665 8 \text{ m}^2/\text{g}$; 而当竹炭掺加量继续增加时,复合材料的比表面积

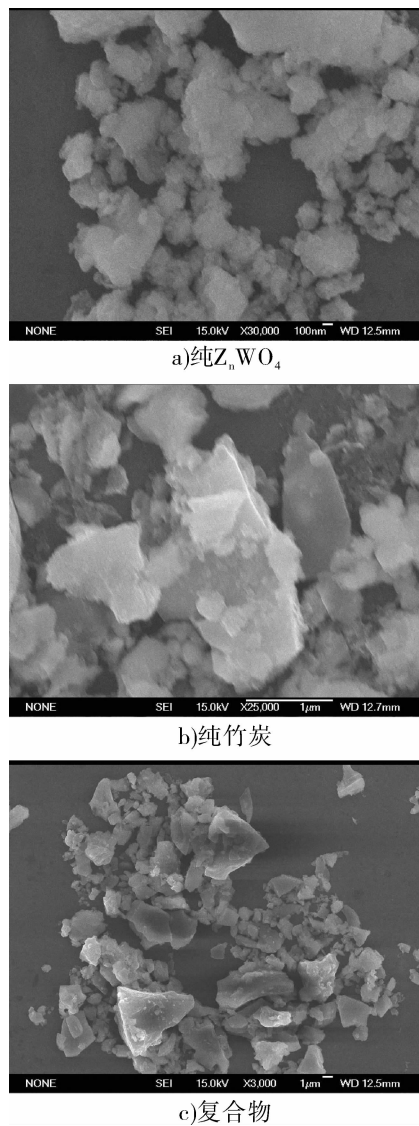


图 2 样品的 SEM 形貌图

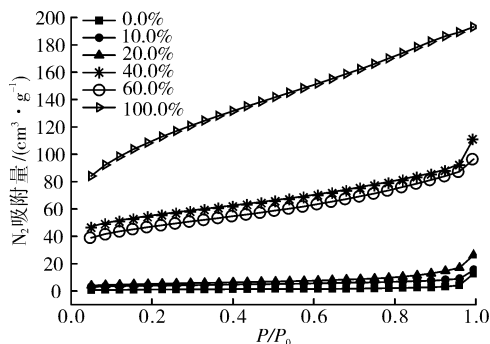


图 3 样品的 N_2 等温吸附线

有所减小,这可能是由于该比例下竹炭微孔孔容被 ZnWO_4 堵塞严重所造成的.

2.2 光催化性能分析

不同复合材料对罗丹明 B 的光催化降解率如

图4所示.从图4可看出,随着复合材料中竹炭含量的升高,其光催化罗丹明B的降解率呈先降低后增加而后再降低的趋势.当竹炭含量为20%时,罗丹明B的降解率达到最大.这是因为随着竹炭含量的升高,ZnWO₄在竹炭表面负载量增加,这种结构使其兼备ZnWO₄和竹炭两者的性质,光催化活性因之显著增加,并在掺杂量为20%时达到最佳;掺杂量继续升高时,竹炭的物理吸附作用开始起主导作用,ZnWO₄被竹炭包覆,光催化作用减弱.所以最佳的竹炭含量为20%.

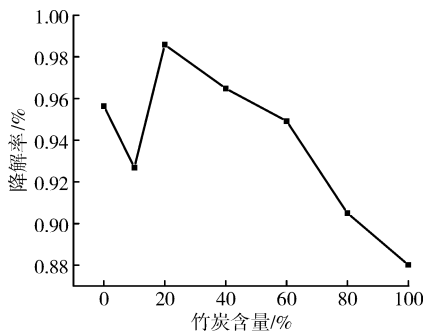


图4 不同竹炭含量的复合材料对罗丹明B降解率的影响

3 结论

采用微波辅助溶胶-凝胶法制备了ZnWO₄/竹炭复合材料,并就其对罗丹明B的光降解催化作用进行了研究.实验结果表明:在微波功率为640 W,辐射10 min,400 °C条件下的空气中焙烧所制备的ZnWO₄/竹炭复合材料,当竹炭含量为20%时,具有最大的紫外光催化活性.为进一步提高复合材料的光催化效率,今后发展方向主要是增大竹炭载体的比表面积以及优化其孔隙比并细化催化剂ZnWO₄的粒径,利用两者之间的协同作用使复合材料发挥更大的催化活性.

参考文献:

[1] Goslich R, Dillert R, Bahnemann D. Solar water treatment: principles and reactors[J]. *Water Sci Technol*, 1997, 35(4):137.
 [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358):37.

[3] 耿静,朱新生,杜玉扣. TiO₂-石墨烯光催化剂:制备及引入石墨烯的方法对光催化性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(2):357.
 [4] 刘朝晖,缪菊红. 纳米TiO₂的多相光催化应用研究进展[J]. *郑州轻工业学院学报:自然科学版*, 2002, 17(3):43.
 [5] Kim J, Lee C W, Choi W. Platinized WO₃ as an environmental photocatalyst that generates OH radicals under visible light[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(17):6849.
 [6] Xu T, Zhang L, Cheng H, et al. Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101(3):382.
 [7] 余长林,杨凯,舒庆,等. WO₃/ZnO复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. *催化学报*, 2011, 32(4):555.
 [8] 余灯华,廖世军,江国东. 几种新型光催化剂及其研究进展[J]. *工业催化*, 2003, 11(6):48.
 [9] 黄妙良,徐纯芳,王玲玲,等. 天然沸石负载二氧化钛光催化剂的制备与性能研究[J]. *矿物学报*, 2004, 24(4):329.
 [10] Kudo A, Kato H. Photocatalytic activities of Na₂W₄O₁₃ with layered structure[J]. *Chem Lett*, 1997(5):421.
 [11] Tanga J, Zou Z, Ye J. Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi₂WO₆ under visible light irradiation[J]. *Catal Lett*, 2004, 92(1/2):53.
 [12] Huang G, Zhang C, Zhu Y. ZnWO₄ photocatalyst with high activity for degradation of organic contaminants[J]. *J Alloy Compd*, 2007, 432(1/2):269.
 [13] 张伟,施周,张茜,等. 复合光催化剂(TiO₂/多壁碳纳米管)制备工艺条件对甲基橙光催化降解动力学的影响[J]. *环境化学*, 2011, 30(2):549.
 [14] 廖振华,陈建军,姚可夫. 纳米TiO₂光催化剂负载化的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2004, 19(1):17.
 [15] Bai X, Wang L, Zhu Y. Visible photocatalytic activity enhancement of ZnWO₄ by graphene hybridization[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(12):2769.
 [16] 周云龙,胡志彪,陈武华,等. TiO₂/竹炭复合材料研究(I)制备与表征[J]. *功能材料*, 2010(1):94.
 [17] Orhan E, Anicete-Santos M, Maurera M A, et al. Towards an insight on the photoluminescence of disordered CaWO₄ from a joint experimental and theoretical analysis[J]. *J Solid State Chem*, 2005, 178(4):1284.
 [18] 刘振宇,郑经堂,王茂章,等. 多孔炭的纳米结构及其解析[J]. *化学进展*, 2001, 13(1):10.

甲醇体系中美拉德反应产物抗氧化活性的研究

章银良, 章馨元, 张陆燕, 卢慢慢, 时国庆

(郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:为考察美拉德反应产物(MRPs)在甲醇溶剂中的抗氧化活性,采用甘氨酸-葡萄糖模拟体系,以DPPH自由基清除率作为MRPs抗氧化活性指标,通过与纯水体系中MRPs抗氧化活性的对比,确定最佳甲醇体积分数;在此甲醇体积分数下考察了反应温度、时间、pH和反应物浓度4个因素对MRPs抗氧化性的影响,并通过均匀试验得到最佳工艺条件.结果表明:以甲醇水溶液为溶剂的甘氨酸-葡萄糖模拟体系中,在40%甲醇体积分数下MRPs对DPPH自由基清除率最高,抗氧化活性最优.其最佳工艺条件为:温度127℃,反应时间60min,反应初始pH=8.0,甘氨酸与葡萄糖质量比2.5:1.

关键词:美拉德反应产物;抗氧化活性;甲醇体系;均匀试验

中图分类号:TS201.2 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.005

Study on antioxidant activity of Maillard reaction products in the methanol solvent system

ZHANG Yin-liang, ZHANG Xin-yuan, ZHANG Lu-yan, LU Man-man, SHI Guo-qing
(College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to investigate the antioxidant activity of Maillard reaction products (MRPs) in the methanol solvent, the glycine-glucose simulation system was adopted, with DPPH free radical scavenging as antioxidant activity index of MRPs and pure water system of MRPs antioxidant activity as the contrast. The optimum concentration of methanol was investigated. Under this methanol concentration, the effect of reaction temperature, reaction time, pH and concentration of reactants on MRPs oxidation activity were studied, and optimum technological conditions were obtained by uniform test. The results showed that under the 40% methanol concentration as the solvent of glycine-glucose simulation system, the DPPH free radical scavenging rate of MRPs was the highest, the antioxidant activity was the optimal. The optimum technological conditions were as follows: temperature 127 °C, 60 min reaction time, initial pH = 8.0, the ratio of glycine and glucose 2.5 : 1.

Key words: Maillard reaction products (MRPs); antioxidant activity; methanol solvent system; uniform test

0 引言

美拉德反应 MR(Maillard reaction) 是羰基化合

物(如还原糖、脂质,以及由此而来的醛、酮、多酚、抗坏血酸、类固醇等)与氨基化合物(氨基酸、肽类、蛋白质等)发生的一系列复杂的非酶促褐变反应,

收稿日期:2014-06-23

基金项目:河南省科技攻关项目(122102110055)

作者简介:章银良(1963—),男,浙江省上虞市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为食品品质控制与质量安全。

也被称为羰氨反应. 美拉德反应的广泛性及复杂性决定了其产物 MRPs (Maillard reaction products) 种类繁多, 根据美拉德反应的历程可以看出, 其中间产物主要是一些还原酮及挥发性的含氮、含硫杂环化合物, 最终产物主要是类黑精, 这些物质具有一定的抗氧化活性. 1953 年 J. Hodge 等^[1] 首先报道了 MRPs 具有防止植物油氧化的效果, C. Franzke 等^[2] 也注意到 MRPs 具有抗氧化能力, 并研究了人造奶油中添加甘氨酸-葡萄糖反应产物的氧化稳定性. 1980 年代, H. Lingnert 等^[3-4] 研究发现, 氨基酸、肽及蛋白质经美拉德反应后, 抗氧化活性显著提高, 甚至可与常用的食品抗氧化剂 BHA 和 BHT 相媲美, 由此, MRPs 的抗氧化性能引起人们重视, 并逐渐成为研究热点^[5-11]. 在目前的相关文献报道中, 对美拉德反应的研究, 较多地集中在水溶液模拟体系中不同糖与氨基酸组合美拉德反应产物抗氧化活性的比较和工艺优化、实际体系中美拉德反应产物的抗氧化活性研究、各种加工技术对模拟体系美拉德反应产物抗氧化活性的影响等方面, 而对于非水体系 MRPs 抗氧化活性的研究极少. 本文拟以甲醇作为非水体系的溶剂, 考察 MRPs 在甲醇体系中抗氧化活性的变化, 为开发天然 MRPs 抗氧化剂提供依据和参考.

1 材料与方法

1.1 材料与设备

材料: L-甘氨酸, BR, 北京 Solarbio 试剂公司产; D-葡萄糖, AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司产; 无水甲醇, AR, 天津市登科化学试剂有限公司产; DPPH (1,1-二苯基-2-苦肼基自由基), AR, 上海生工生物工程技术有限公司产.

设备: pH 计, 瑞士梅特勒-托利多公司产; JA1203 型电子天平, 上海越平科学仪器有限公司产; HH-1 智能型数显恒温油浴槽, 金坛市正基仪器有限公司产; UV-2102pc 型紫外-可见分光光度计, 尤尼柯(上海)仪器有限公司产; ZKSY-600 型智能恒温水浴锅, 南京科尔仪器设备有限公司产.

1.2 实验方法^[10]

1.2.1 甲醇水溶液体积分数的确定 称量 3.75 g 甘氨酸和 1.25 g 葡萄糖(其质量比为 3:1)溶于 45 mL 的去离子水(参照组), 10%, 20%, 30%, 40% (体积比) 甲醇溶液中, 并分别用 4 mol/L 的 HCl 溶液和 6 mol/L 的 NaOH 溶液调整 pH 至 7.0, 然后用相对应的溶剂定容至 50 mL, 混合均匀. 称取 20 mL

的反应液转移至 250 mL 的圆底烧瓶中, 密封严实后, 置于 140 °C 下反应 1 h. 反应结束后快速置于冰水中冷却并进行相关测定, 剩余样品置于 -20 °C 冰箱中保存备用.

1.2.2 MRPs 抗氧化性的单因素试验 1) 温度组: 称量甘氨酸和葡萄糖各 0.625 g, 溶解于 20 mL 的 40% 甲醇中, 并分别用 4 mol/L 的 HCl 溶液和 6 mol/L 的 NaOH 溶液调整 pH 至 7.0, 然后用 40% 甲醇定容至 25 mL, 混合均匀. 将反应液转移至 250 mL 圆底烧瓶中, 密封严实后, 分别置于 60 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C 恒温油浴槽中反应 1 h. 反应结束后快速置于冰水中冷却并进行相关测定, 剩余样品置于 -20 °C 冰箱中保存备用.

2) 时间组: 称量甘氨酸和葡萄糖各 2.5 g, 溶解于 90 mL 的 40% 甲醇中, 并分别用 4 mol/L 的 HCl 溶液和 6 mol/L 的 NaOH 溶液调整 pH 至 7.0, 然后用 40% 甲醇定容至 100 mL, 混合均匀. 将反应液转移至 250 mL 圆底烧瓶中, 密封严实后, 置于 130 °C 恒温油浴槽中反应, 每隔 30 min 取 1 次约 10 mL 的样液, 所制备样品的反应时间分别为 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min 和 210 min. 余下同上.

3) pH 组: 称量甘氨酸和葡萄糖各 0.625 g, 溶解于 20 mL 的 40% 甲醇中, 并分别用 4 mol/L 的 HCl 溶液和 6 mol/L 的 NaOH 溶液调整 pH 至 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0 和 11.0, 然后用 40% 甲醇定容至 25 mL, 混合均匀. 将反应液转移至 250 mL 圆底烧瓶中, 密封严实后, 置于 130 °C 恒温油浴槽中反应 1 h. 余下同上.

4) 比例组: 准确称量一定量的甘氨酸和葡萄糖, 使其质量比分别为 1:1, 1.5:1, 2:1, 2.5:1, 3:1, 1:3, 1:2.5, 1:2 和 1:1.5, 溶解于 20 mL 的 40% 甲醇中, 并分别用 4 mol/L 的 HCl 溶液和 6 mol/L 的 NaOH 溶液调整 pH 至 7.0, 然后用 40% 甲醇定容至 25 mL, 混合均匀. 将反应液转移至 250 mL 圆底烧瓶中, 密封严实后, 置于 130 °C 恒温油浴槽中反应 1 h. 余下同上.

1.2.3 均匀试验 根据单因素试验结果, 采用 $U_7 * (7^4)$ ^[12] 均匀试验表, 因素水平见表 1.

1.2.4 DPPH 自由基清除能力的测定 MRPs 的抗氧化能力测定采用 G. Yen 等^[13] 提出的方法. 称取 0.004 9 g DPPH 溶于 100 mL 无水乙醇中, 配置成浓度为 0.12 mmol/L 的储备液, 避光保存. 将 1 mL

表1 $U_7 * (7^4)$ 均匀试验因素水平表

水平	温度 $X_1/^\circ\text{C}$	时间 X_2/min	pH 值 X_3	质量比(甘氨酸: 葡萄糖) X_4
1	180(7)	30(1)	9.0(5)	2:1(3)
2	160(6)	60(2)	6.0(2)	1:2(6)
3	140(5)	90(3)	11.0(7)	1:1(1)
4	120(4)	120(4)	8.0(4)	2.5:1(4)
5	100(3)	150(5)	5.0(1)	1:1.5(7)
6	80(2)	180(6)	10.0(6)	1.5:1(2)
7	60(1)	210(7)	7.0(3)	1:2.5(5)

经 50 倍稀释后的样品溶液和 4 mL DPPH 酒精溶液混合,剧烈摇晃使其均匀混合,在黑暗室温环境下放置 30 min,然后在 517 nm 条件下测定其吸光度,记为 A_s ;相同操作条件下,以 1 mL 40% 甲醇溶液代替稀释后的样品溶液,记录其在 517 nm 条件下的吸光度值,记为 A_c . DPPH 自由基清除能力由下式计算:

$$\text{DPPH 自由基清除率}/\% = \frac{A_c - A_s}{A_c} \times 100\%$$

清除率越大,表明其抗氧化能力越强.

1.2.5 统计分析 均做 3 次平行试验,采用 Mathematics 软件进行处理,并用 SPSS 进行显著性分析(差异显著 $P < 0.05$).

2 结果与讨论

2.1 甲醇水溶液体系浓度的确定

图 1 为不同甲醇体积浓度的 MRP_s 对 DPPH 清除率的影响.从图 1 可以看出,在纯水体系中掺入少量的甲醇会对其 MRP_s 的 DPPH 自由基清除特性有一定影响,但变化并不是十分显著;其清除率随着甲醇浓度的增大而增加,即 MRP_s 的抗氧化活性会随之增强.因此,本实验选取 40% 的甲醇溶液作为体积浓度.超过 40% 体积浓度的整个体系属于不溶解状态,因而不考虑.

2.2 单因素试验

图 2—图 5 为不同反应温度,不同 pH,不同反

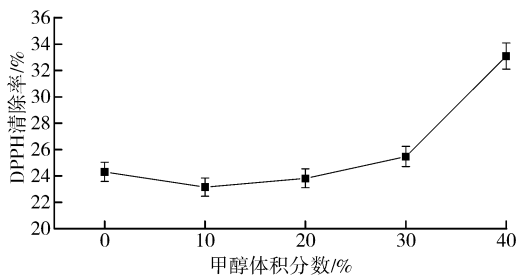


图 1 不同甲醇体积分数下的 MRP_s 对 DPPH 清除率的影响

应时间和质量比条件下的 MRP_s 对 DPPH 清除率的影响.从图 2—图 5 可知,在 40% 甲醇水溶液中,甘氨酸-葡萄糖模拟体系中:温度组,MRP_s 的抗氧化能力在试验选定的温度范围内(出于实验温度控制和实际使用的考虑,不考虑 200 °C 以上),随着温度的升高而增大;pH 组,随着 pH 的不断增大,MRP_s 的抗氧化活性呈现先增大后逐渐降低的趋势,并在 pH = 9.0 时抗氧化活性达到最大,对 DPPH 自由基的清除率达到 37.16%;时间组,反应时间超过 30 min 的 MRP_s 即具有抗氧化活性,抗氧化能力随着加热时间的延长而逐渐增大并趋于平稳趋势,说明 MRP_s 中具有抗氧化活性的物质产生在反应进行的初始阶段,同时在后期的反应过程中,这些具有抗氧化活性的产物并不会继续反应或损失减少,而是维持在一定浓度.由图 5 可知,甘氨酸和葡萄糖糖的质量比为 1:2.5 条件下反应得到的 MRP_s 抗氧化活性最优.因此单因素试验各个取值分别为温度 180 °C, pH = 9.0, 时间 250 min, 质量比(甘氨酸:葡萄糖)1:2.5.

2.3 均匀试验

根据单因素试验结果,同时考察诸因素之间的交互影响,试验结果见表 2.

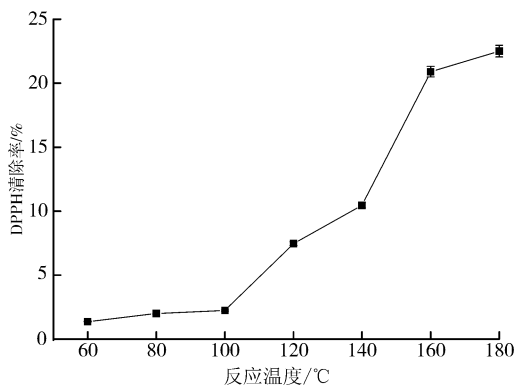


图 2 不同反应温度的 MRP_s 对 DPPH 清除率的影响

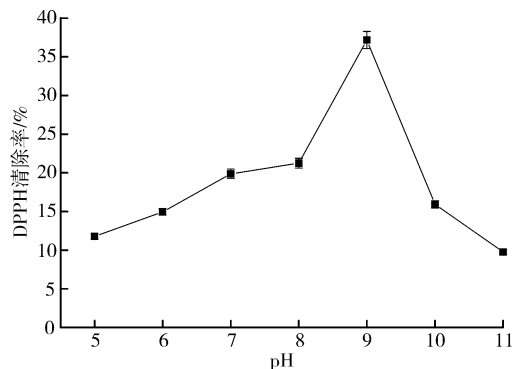


图 3 不同 pH 的 MRP_s 对 DPPH 清除率的影响

采用 Mathematics 4.0 软件对均匀试验结果进行分析,结果见表3 和表4.

由表3 可以看出,温度和 pH 值对 MRPs 抗氧化活性具有显著影响,质量比与反应温度之间具有接

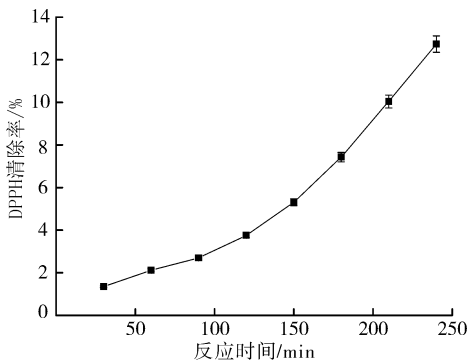


图4 不同反应时间的 MRPs 对 DPPH 清除率的影响

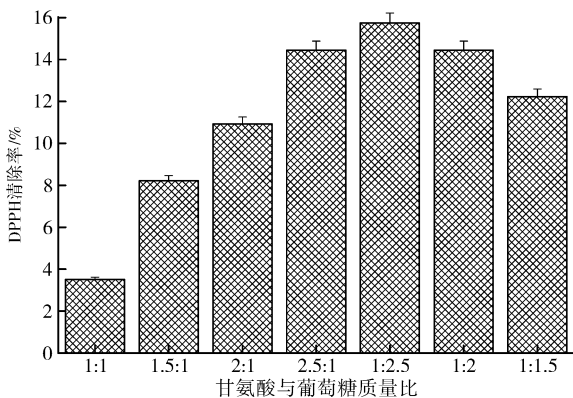


图5 不同反应物质量比的 MRPs 对 DPPH 清除率的影响

表2 均匀试验结果

试验号	$X_1/^\circ\text{C}$	X_2/min	X_3	X_4	DPPH 清除率 $Y/\%$
1	180	30	9.0	2 : 1	46.07
2	160	60	6.0	1 : 2	51.79
3	140	90	11.0	1 : 1	6.23
4	120	120	8.0	2.5 : 1	43.41
5	100	150	5.0	1 : 1.5	3.78
6	80	180	10.0	1.5 : 1	7.97
7	60	210	7.0	1 : 2.5	1.02

表3 DPPH 自由基清除率回归参数表

方程形式	估计量	标准误	T 值	P 值
1	-175.522	11.115 3	-17.590 4	0.036 152 4
X_1	0.714 925	0.030 163 9	23.701 3	0.026 844 2
X_3	28.590 5	1.938 78	14.746 6	0.043 104 5
X_4	34.290 1	2.786 93	12.303 9	0.051 627 7
X_3^3	-0.157 614	0.009 124 24	-17.274 3	0.036 812 6
X_1X_4	-0.271 076	0.022 828	-11.874 7	0.053 485 1

表4 均匀试验方差分析表

方差项目	自由度	偏差平方和	均方差	F 值	P 值
模型	5	3 135.1	627.021	292.977	0.044 325 2
误差	1	2.140 17	2.140 17		
总计	6	3 137.24			

近显著的交互影响;影响 MRPs 抗氧化活性的主次顺序依次为:温度 (X_1) > pH 值 (X_3) > 质量比 (X_4) > 时间 (X_2).

回归方程: $Y = -175.522 + 0.715 X_1 + 28.591 X_3 + 34.290 X_4 - 0.158 X_3^3 - 0.271 X_1X_4$. 决定系数 $R^2 = 0.999 32, P = 0.044 325 2$ (见表4), 所得到的回归方程可靠. 在测试条件范围内, 经过计算后得到最佳优化条件为:温度 127 $^\circ\text{C}$, 反应时间 60 min, 反应初始 pH = 8.0, 甘氨酸与葡萄糖质量比 2.5 : 1. 此时 MRPs 抗氧化活性最强, 试验表明, 在此优化条件下 MRPs 对 DPPH 自由基的清除率为 59.97%, 大大高于均匀试验的 7 个结果.

3 结论

采用甘氨酸-葡萄糖模拟体系, 以 DPPH 自由基清除率作为 MRPs 的抗氧化活性指标, 通过与纯水体系中 MRPs 抗氧化活性的对比, 考察 MRPs 在甲醇溶剂中的抗氧化活性的变化. 结果表明: 在 40% 甲醇浓度下, MRPs 对 DPPH 自由基清除率最高, 抗氧化活性最强. 其最佳工艺条件为: 温度 127 $^\circ\text{C}$, 反应时间 60 min, 反应初始 pH = 8.0, 甘氨酸与葡萄糖质量比 2.5 : 1.

参考文献:

- [1] Hodge J, Rist C E. The amadori rearrangement under new conditions and its sign finance for non-enzymatic browning reactions[J]. J Am Chem Soc, 1953, 75:316.
- [2] Franzke C, Lwainsky H. Antioxidant capacity of melanoidin[J]. Dtsch Lebensm-Rundsch, 1954, 50:251.
- [3] Lingnert H, Eriksson C. Antioxidative Maillard reaction products(II): Products from sugars and peptides or protein hydrolysates [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 1980, 4:173.
- [4] Lingnert H, Eriksson C. Antioxidative Maillard reaction products(I): Products from sugars and peptides or protein hydrolysates [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 1980, 4:161.
- [5] Nakamura S, Kato A, Kobayashi I K. Enhanced antioxidant effect of ovalbumin due to covalent binding of poly-

采用狂犬病毒 G 基因原核表达的 间接 ELISA 方法

李胜利¹, 于向东¹, 王伟杰², 胡益源²

(1. 济源市动物卫生监督所, 河南 济源 459000;

2. 洛阳市动物疫病预防控制中心, 河南 洛阳 471002)

摘要:为获得狂犬病毒 G 基因并在大肠杆菌中进行表达,进而初步建立用于评价狂犬疫苗免疫效果的方法,根据狂犬病病毒 RV(*rabies virus*) ERA 株 G 基因序列设计引物,从病毒中提取出 RNA,经逆转录并扩增得到 RVG 基因;将该基因片段定向克隆到原核表达载体 pET28a(+)中,构建重组质粒 PET-RVG 并转化到大肠杆菌 BL21(DE3)gold 中,经 IPTG 诱导表达并确定表达的最佳条件;Ni 亲和层析柱纯化获得重组 G 蛋白,并以 G 蛋白为抗原建立检测狂犬病毒抗体的间接 ELISA 方法.检测结果表明,经灰度分析纯化后纯度可达 96%.

关键词:狂犬病毒;G 基因;原核表达;间接酶联免疫吸附测定方法;免疫效果评价

中图分类号:R446.6 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.006

Construction of indirect ELISA method using *rabies virus* G gene expressed in prokaryotic system

LI Sheng-li¹, YU Xiang-dong¹, WANG Wei-jie², HU Yi-yuan²

(1. Jiyuan Institute of Animal Health Inspection, Jiyuan 459000, China;

2. Luoyang Center for Animal Disease Control and Prevention, Luoyang 471002, China)

Abstract: In order to acquire *rabies virus* G gene and express it in *E. coli* and establish the evaluation method for *rabies virus* immune, according to *Rabies virus* ERA G gene sequence to design primer sequences, RNA was extracted from *rabies virus*, the first strand cDNA was synthesized by reverse transcription. G gene fragments were amplified by PCR. Then the gene fragment was cloned to the prokaryotic expression vector pET28a(+) to construct PET-RVG. The positive recombinant plasmids were transfected into *E. coli* BL21(DE3)gold, with IPTG induced expression and determined the best expression condition. Using Ni affinity chromatography purification with G protein, and the indirect ELISA assay for the detection of *rabies virus* antibodies in serum was established based on the G protein. The results showed that the purity degree was 96%.

Key words: *rabies virus*; G gene; prokaryotic expression; indirect enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA); evaluation of immune

0 引言

近年来,由于养犬增多,狂犬病发病和致死人数不断上升,犬只注射狂犬疫苗后能否产生保护性抗体的问题越来越受到人们重视^[1].病毒中和试验是目前检测狂犬病病毒中和抗体水平最客观的方法,小鼠血清中和试验(SNT)和快速免疫荧光抑制试验(RFFIT)虽然能够定量检测狂犬病毒中和抗体的水平,但试验较为复杂,无法在基层普及应用.因此,建立可应用于基层的快速、准确、实用的狂犬病疫苗效力检测方法具有重要意义.

由G基因编码的糖蛋白是狂犬病毒的主要保护性抗原,能刺激机体产生中和抗体,有助于机体抵抗病毒的感染^[2],世界卫生组织(WHO)将G蛋白抗体水平的检测列为疫苗效力检测的参考法,希望最终能够用体外测量抗体的方法替代当前检测疫苗效力的方法.因此,本文拟借鉴WHO的方法,对rabies virus(RV) ERA株G基因进行全基因克隆,并在大肠杆菌中进行表达,以期在此基础上初步建立检测动物血清中RV中和抗体的间接酶联免疫吸附测定(ELISA)方法,为评价疫苗免疫效果提供技术支持.

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

材料:100份血清由偃师市动物疫病预防控制中心提供,其中80份为2013年1—6月份在该处使用ERA兽用狂犬病冻干疫苗完成免疫后采集的血清,另外20份为未免疫犬血清;大肠杆菌BL21(DE3)gold和pET-28a(+)由本实验室保存.

RT-PCR试剂盒购自Promega公司;RNase, T4-DNA连接酶, dNTP, BamH I和Hind III限制性内切酶等购自上海生工生物工程有限公司;RNA抽提试剂盒, DNA凝胶回收试剂盒购自北京天根生化科技有限公司;HRP标记的鼠抗犬IgG由本实验室保存.

根据GenBank公布的RV ERA株狂犬病毒基因序列^[3],用Primer5软件分析设计引物并送华大基因合成:上游引物5'ACAGGATCCATGGTTCCTCAA-GCTCTTT-3';下游引物5'ACAAAGCTTTCACAGT-TCAGTCACACC-3'.

仪器:ABI Veriti 梯度PCR仪,美国ABI公司产;UVIKON 923紫外分光光度计,意大利Bio-Tek

公司产;DHZ大容量恒温摇床,江苏太仓市实验设备厂产;AKTAprime Plus蛋白纯化仪,美国通用公司产;MKII酶标仪,美国热电公司产.

1.2 方法

1.2.1 病毒RNA提取 参照分子克隆实验指南中的异硫氰酸胍—酚—氯仿抽提分离RNA的方法^[5],从狂犬病犬脑组织中提取RNA.

1.2.2 G基因RT-PCR扩增、载体构建与序列分析 RT-PCR扩增目的基因,反转录条件为42℃, 60 min. 扩增条件为95℃热变性10 min,按94℃变性45 s, 58℃退火45 s, 72℃延伸90 s进行35个循环,最后72℃延伸10 min. 产物用1.0%琼脂糖凝胶电泳分析,回收目的DNA片段,分别用BamH I和Hind III双酶切回收片段和pET28a(+),回收的目的基因片段和载体大片段用T₄DNA连接酶15℃连接过夜,连接产物转化BL21(DE3)gold,用Kan抗生素(终浓度为30 μg/mL)LB琼脂平板筛选,经酶切鉴定命名为PET-RVG,送上海生工公司进行测序.

1.2.3 G基因的表达、纯化及鉴定 将重组表达菌PET-RVG按1:1 000接种,30℃培养过夜,再加入等体积培养基,于30℃振荡培养1 h加入IPTG,使终浓度为0.5 mmol/L,30℃下进行诱导表达,并分别在2 h, 3 h, 4 h时取1 mL菌液煮沸裂解进行SDS-PAGE分析.表达产物电泳后,转膜、封闭,然后用犬抗RV多抗为一抗、HRP标记的鼠抗犬IgG为二抗进行Western-blot分析^[5].

按照最佳表达条件表达1 L,先用Ni亲和层析柱进行初步纯化,再用DEAE介质对其纯化,最后再用Ni亲和层析柱纯化.

1.2.4 以重组G蛋白为抗原建立检测RV抗体的间接ELISA方法 操作步骤按F. Cliquet等^[7-8]建立的方法进行,用0.05 mol/L CB(pH=9.6)对G蛋白进行稀释,按100 μL/孔于酶免微孔板中加样,同时用含1% BSA, pH=7.4的PBST稀释HRP标记的鼠抗犬IgG酶标物,进行棋盘交叉试验,以P/N值最大者为最适条件.对100份犬血清进行检测.

2 结果与讨论

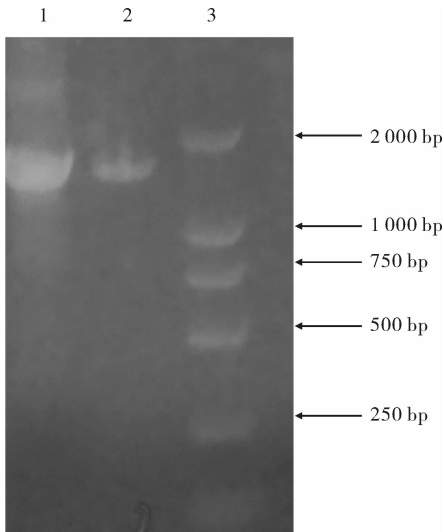
2.1 PCR扩增产物的鉴定

RVG基因片段的PCR扩增产物经琼脂糖凝胶电泳结果见图1.由图1可见,在相对分子质量1 575 bp处有1条目的条带,与预期大小相符,扩增

产物经测序证明是正确的.

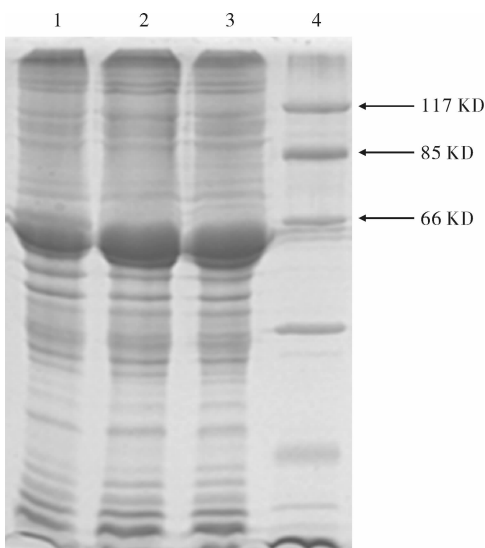
2.2 目的蛋白的诱导表达

阳性菌株在 30 ℃, 0.5 mmol/L IPTG 条件下诱导 4 h 后 SDS-PAGE 电泳分析结果见图 2. 由图 2 可见, 上清中表达量较高. 纯化产物经 SDS-PAGE 电泳后转移至 NC 膜上进行免疫学反应, Western-blotting 检测结果见图 3. 由图 3 可见, 在 59 KD 处出现了 1 条特异性条带. 这表明, 所纯化的蛋白产物能被狂犬阳性血清所识别, 具有免疫学活性.



1 和 2 表示 PCR 扩增产物; 3 表示 DNA Marker

图 1 RVG 基因片段的 PCR 扩增产物经琼脂糖凝胶电泳结果



1 表示诱导 2 h; 2 表示诱导 3 h; 3 表示诱导 4 h; 4 表示 Marker

图 2 目的蛋白 SDS-PAGE 电泳结果(12%)

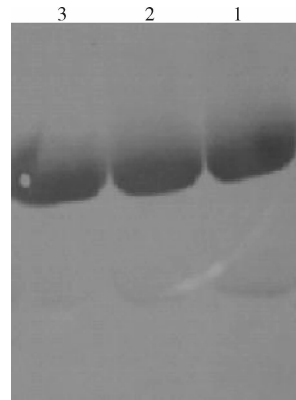
2.3 表达产物纯化

诱导表达产物经过 Ni 亲和纯化、DEAE 离子交换、再 Ni 亲和纯化的组合纯化后, SDS-PAGE 电泳分析结果见图 4. 由图 4 可以清晰地看出在分子量约 59 KD 处有明显的目的蛋白条带, 表达产物主要以上清表达, 纯度可达 96%.

2.4 间接 ELISA 条件的确定

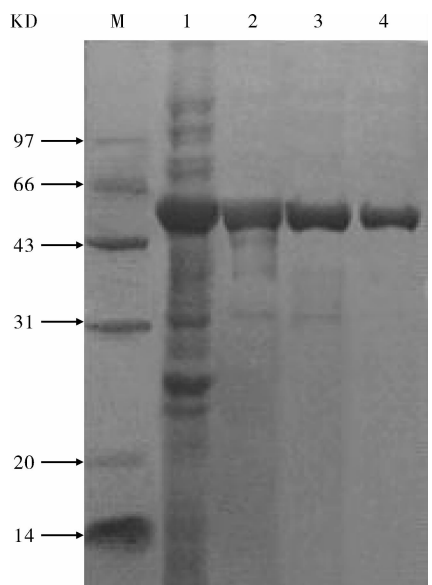
采用间接 ELISA 方法, 在不同酶标抗体稀释浓度下检测狂犬病毒抗体的结果见表 1.

间接 ELISA 检测结果显示, 当酶标抗体的稀释倍数为 6 000 倍时, 阳性血清的检测 OD 值在 2.0 左右, 阴性 OD 值为 0.023, 故最佳 ELISA 酶标二抗稀



1 表示诱导 2 h; 2 表示诱导 3 h; 3 表示诱导 4 h

图 3 Western-blotting 检测结果



M 表示蛋白质相对分子质量标准; 1 表示纯化前破菌上清; 2 表示 Ni 柱第 1 次纯化后; 3 表示 DEAE 柱纯化后; 4 表示 Ni 柱第 2 次纯化后

图 4 蛋白纯化结果

表1 不同酶标抗体稀释浓度下狂犬病毒抗体的间接ELISA检测结果

抗原包被稀释度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	酶标抗体稀释浓度						阴性 OD 值
	1/1 000	1/2 000	1/4 000	1/6 000	1/8 000	1/10 000	
0.25	1.945	1.904	1.834	1.727	1.751	1.339	0.024
0.50	1.953	1.968	2.011	2.251	2.034	1.876	0.023
0.75	1.946	1.954	1.971	2.034	1.97	1.833	0.044
1.00	1.834	1.861	1.903	1.964	1.833	1.764	0.065
1.50	2.045	2.077	2.046	2.067	1.912	1.906	0.085
2.00	2.111	2.121	2.257	2.203	2.217	2.146	0.141

释倍数为6 000倍。由表1可见,当CA19-9抗原包被稀释度为0.50 $\mu\text{g}/\text{mL}$,酶标二抗的稀释倍数为6 000倍时, P/N 比最高,故ELISA最佳抗原包被量为0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.5 100份临床血清检测结果

采用本方法和市售试剂盒对100份血清样品的检测结果对比见表2。

表2 100份血清样品的检测结果

检测份数	血清来源	市售试剂盒	本方法
71	80份免疫过的犬血清中的71份	+	+
26	20份未免疫和6份免疫过的犬血清	-	-
0		-	+
3	80份免疫过的犬血清中的3份	+	-

注:+,阳性结果;- ,阴性结果。

由于血清抗体达到保护水平时中和抗体效价为0.5 IU/mL,笔者采用的商品化狂犬病毒抗体检测试剂盒在血清中抗体滴度 <0.06 EU/mL检测为阴性;血清中抗体滴度 ≥ 0.06 EU/mL检测为阳性。由表2可知,本研究建立ELISA方法和市售试剂盒同时检测了100份血清标本,2种方法的检测符合率约为97%。

狂犬病毒糖蛋白G在病毒外膜上形成突起,是狂犬病毒识别宿主细胞的主要结构,也是诱导产生中和抗体的主要成分^[9]。成熟的狂犬病毒糖蛋白具有膜外区,穿膜区及膜内区,其中膜外区是决定狂犬病毒抗原特性和生物学特性的重要部分。病毒间的差异同样表现在与病毒GP抗体的特异反应中^[10]。扈荣良等^[11]研究表明一些狂犬病街毒在GP抗原结构上与疫苗株有明显不同,疫苗免疫的失败和疫苗株与街毒之间抗原差异的程度有关。因此,本研究通过基因工程的方法扩增出糖蛋白全基因,试图通过全长表达降低抗原差异造成的漏检。采用侯丹丹等^[12]建立的优化方法,利用大肠杆菌表达的重组糖蛋白作为包被抗原,根据电泳结果采用灰度

分析显示,纯度达到96%。用其制备的ELISA检测试剂,与商品化试剂阴性检测符合率100%,证明狂犬糖蛋白全长的原核表达不会产生非特异性反应造成假阳性。

对照试剂盒采用了真核表达的狂犬病毒糖蛋白G作为包被,从试验结果也看出,本试验方法和商品化试剂在免疫后动物狂犬中和抗体检测结果上3份有差异,本试剂未检出,可能是因为原核表达不能进行有效糖基化,使某些糖基化位点产生的中和抗体漏检。因此,在进一步研究中考虑采用酵母表达狂犬病毒糖蛋白G,比较糖基化对中和抗体检测的影响,同时利用中和试验对3份有争议血清进行金标准确证明。

3 结论

本研究运用基因工程的方法扩增出糖蛋白全基因,将该基因片段定向克隆到原核表达载体pET28a(+)并转化到大肠杆菌BL21(DE3)gold中,经IPTG诱导表达后用Ni亲和层析柱纯化,获得重组G蛋白。根据电泳结果经灰度分析,结果显示,其纯度达到96%。以G蛋白为抗原建立检测狂犬病毒抗体的间接ELISA方法,检测了100份血清标本,在血清中抗体滴度 ≥ 0.06 EU/mL时,可检测为阳性的商品化试剂总符合率约为97%,其中阴性符合率100%,不易产生假阳性,可用于评价狂犬疫苗免疫效果。

参考文献:

- [1] 唐家琪.自然疫源性疾病[M].北京:科学出版社,2005:358.
- [2] Tuffereau G, Leblais H, Bénéjean P. Arginine or lysine in position 333 of ERA and CVS glycoprotein is necessary for rabies virulence in adult mice[J]. Virology, 1989, 172:206.
- [3] 白鹤鸣,古滴,王树声.中国狂犬病毒疫苗株(3aG)糖蛋白基因的核酸和氨基酸序列的测定和分析[J].广

- 西医学,1992,14(3):162.
- [4] Chomezynski P, Sacchi N. Single step method of RNA isolation by acid guanidinium thiocyanate-phenol-chloroform extraction [J]. *Analytical biochemistry*, 1987, 162(1):156.
- [5] 萨姆布鲁克 J, 弗里奇 E F, 曼尼阿蒂斯 T. 分子克隆实验指南[M]. 北京:科学出版社,1998:888-898.
- [6] 蒋成淦. 酶免疫测定法[M]. 北京:人民卫生出版社,1984.
- [7] Cliquet F, MOiler T, Mutinelli F, et al. Standardization and establishment of a rabies ELISA test in European laboratories for assessing the efficacy of oral fox vaccination campaigns[J]. *Vaccine*, 2003, 21:2986.
- [8] Cliquet F, McElhinney L M, Servat A, et al. Development of a qualitative indirect ELISA for the measurement of rabies virus specific antibodies from vaccinated dogs and cats[J]. *J Viro Methods*, 2004, 117(1):1.
- [9] Benmansour A, Leblois H, Coulon P, et al. Antigenicity of rabies virus glycoprotein[J]. *J Virol*, 1991, 65(8):4198.
- [10] Perrin P, Versmisse P, Delagneau J F, et al. The influence of the type of immunosorbant on rabies antibody EIA; advantage of glycoprotein over whole virus[J]. *J Biol Stand*, 1986, 14:95.
- [11] 扈荣良, 张余峰, 刘晔, 等. 狂犬病动物抗体水平检测和监测[J]. *中国人兽共患病学报*, 2007, 23(3):293.
- [12] 侯丹丹, 王云龙, 张怡青, 等. 麻疹病毒 N 蛋白原核表达纯化条件的优化[J]. *郑州轻工业学院学报:自然科学版*, 2013, 28(6):31.

(上接第 23 页)

- saccharides[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1992, 40:2033.
- [6] Benjakul S, Lertittikul W, Bauer F. Antioxidant activity of Maillard reaction products from a porcine plasma protein-sugar model system[J]. *Food Chemistry*, 2005, 93:189.
- [7] Osada Y, Shibamoto T. Antioxidative activity of volatile extracts from Maillard model systems[J]. *Food Chemistry*, 2006, 98:522.
- [8] Brudzynski K, Miotto D. Honey melanoidins: Analysis of the compositions of the high molecular weight melanoidins exhibiting radical-scavenging activity[J]. *Food Chemistry*, 2011, 127:1023.
- [9] 章银良, 张陆燕, 周文权, 等. 不同温度对酪蛋白-木糖模式美拉德反应产物抗氧化的影响[J]. *现代食品科技*, 2014, 30(4):211.
- [10] 章银良, 周文权. 均匀试验优化酪蛋白-木糖美拉德反应产物的抗氧化活性[J]. *食品工业*, 2013, 34(1):27.
- [11] 孙涛, 陈春红, 朱云, 等. 基于与葡萄糖美拉德反应的低聚壳聚糖衍生物的抗氧化性能[J]. *食品科学*, 2011(3):14.
- [12] 章银良. 食品与生物试验设计与数据分析[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2010.
- [13] Yen G, Hsieh P. Antioxidative activity and scavenging effects on active oxygen of xylose-lysine Maillard reaction products[J]. *J Sci Food Agric*, 1995, 67:415.

胶体金免疫层析捕获法检测人血清中肺炎支原体 IgM 抗体

李德志¹, 王云龙¹, 李玉林², 孙新城³, 孙园园⁴

- (1. 河南师范大学 生命科学学院, 河南 新乡 453007;
2. 河南省生物工程技术研究中心, 河南 郑州 450001;
3. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;
4. 焦作市山阳区疾病预防控制中心, 河南 焦作 454000)

摘要:采用胶体金标记鼠抗人 IgM μ 链抗体,肺炎支原体 P1 抗原作包被蛋白,检测肺炎支原体特异性抗体 IgM. 经对免疫金制备条件进行优化,制备了胶体金免疫层析检测试纸条. 将该试纸条与市售试剂盒作对比检测,总符合率为 99.17%,表明本方法灵敏度较高、特异性较强,价格低,操作简便快捷,更适合 MP 感染患者早期临床筛查.

关键词:肺炎支原体;胶体金免疫层析;捕获法;IgM 抗体

中图分类号:R446.11⁺1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.007

GICA capture assay *Mycoplasma pneumoniae* in human serum IgM antibody

LI De-zhi¹, WANG Yun-long¹, LI Yu-lin², SUN Xin-cheng³, SUN Yuan-yuan⁴

- (1. College of Life Science, He'nan Normal University, Xinxiang 453007, China;
2. Henan Biotechnology Research Center, Zhengzhou 450001, China;
3. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
4. Center for Disease Control and Prevention of Shanyang District in Jiaozuo City, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Using colloidal gold-labeled mouse anti-human IgM μ chain antibody, *Mycoplasma pneumoniae* P1 protein antigen for coating, immuno-gold preparation conditions were optimized to prepare colloidal gold immunochromatographic test strip. The test strip kit was contrasted with that in market, total coincidence rate was 99.17%. The results showed that the test strip had high sensitivity, specificity, low price. It was more suitable for MP infection in early clinical screening, and was easy and quick to operate.

Key words: *Mycoplasma pneumoniae*; gold immunochromatography assay (GICA); capture method; IgM antibody

0 引言

肺炎支原体 MP (*Mycoplasma pneumoniae*) 是引起原发性非典型肺炎和其他呼吸道疾病的常见病

原^[1]. 目前对于肺炎支原体引起的肺外并发症机制不是十分清楚, 主要认为是由于 MP 抗原与人体心、肺、肝、脑、肾等器官存在共同抗原, 感染后产生自身抗体, 导致交叉反应, 引起靶器官病变, 出现相对

应症状^[2]。近年来 MP 感染率呈上升趋势,临床重症和肺外并发症病例常有发生^[3-4],感染后临床表现趋于多样化、病程长,常伴发多脏器损害。由于 MP 的临床表现和影像学检查均缺乏特异性,且 MP 敏感的药物较少,疗程较长,因此早期病因学诊断对治疗方案确定至关重要。人体感染 MP 病原体后,可产生特异性的 IgM 类和 IgG 类抗体。IgM 类抗体为非保护性抗体,约在感染 1 周后产生,3~4 周达高峰,之后逐渐降低。由于肺炎支原体感染的潜伏期为 2~3 周,当患者出现症状就诊时,IgM 抗体已达到较高水平,故此特异的 IgM 抗体阳性可作为急性期感染的诊断指标,准确诊断 MP-IgM 抗体对儿童肺炎的早期诊断和临床指导用药有重要意义。

胶体金免疫层析法 GICA (gold immunochromatography assay) 是根据金标免疫层析原理,利用 MP 抗原采用免疫层析技术检测 MP 抗体,由于其集合了免疫反应和色谱层析的优势,溶血、脂血、黄疸对结果均无影响,具有较高特异性和灵敏度,操作简便快速,无需特殊仪器设备,结果直观可靠,目前是床旁快速诊断肺炎支原体肺炎的较好方法^[5-6]。本研究拟采用胶体金标记单克隆鼠抗人 IgM μ 链抗体,肺炎支原体 P1 抗原作包被蛋白,检测肺炎支原体特异性抗体 IgM。

1 材料与方法

1.1 临床资料

选自河南省生物工程技术研究中心 2012 年 11 月—2013 年 1 月收集的临床诊断为肺炎的 121 例患儿(年龄 0—14 岁),男 75 例,女 46 例,其中肺炎支原体感染者 38 例(男 21 例,女 17 例)。

1.2 试剂与仪器

试剂:氯金酸、柠檬酸三钠,均为 AR 级,上海国药集团试剂有限公司产;鼠抗人 IgM μ 链单克隆抗体,洛阳市百泰科生物技术有限公司产;羊抗鼠 IgG 单克隆抗体、肺炎支原体 P1 抗原、MP-IgM 灵敏度标准参比品,河南省生物工程技术研究中心产;肺炎支原体 IgM 抗体 ELISA 检测试剂盒,上海沪宇生物科技有限公司产。

仪器:HM 3030 型三维平面点膜喷金仪,上海金标生物科技有限公司产;SHT 型搅拌数显恒温电热套,山东鄞城华鲁电热仪器有限公司产。

1.3 实验方法

1.3.1 胶体金的制备 参照 G. Frens^[7] 方法制备:

超纯水溶解氯金酸,使其终浓度为 10% (质量比)。取 100 mL 超纯水并加热煮沸至均匀冒泡,加入 0.1 mL 10% 氯金酸,煮沸 2 min。加 2% 的柠檬酸三钠溶液 0.6 mL,继续煮沸。溶液由无色变蓝色最后稳定为酒红色后继续煮沸 3 min。完全冷却后,定容至原体积,即得到胶体金溶液,封口备用。

1.3.2 免疫金的制备 按 Y. Tang 等^[8] 方法进行标记制备免疫金:取胶体金 50 mL,调节 pH = 8.0,在磁力搅拌下加入鼠抗人 IgM μ 链抗体 0.5 g,搅拌 30 min 后加入 BSA 50 μ g,再搅拌 10 min 后加入 PEG20000 50 μ g,继续搅拌 10 min,以稳定包被后的胶体金颗粒。以 8 000 r/min 离心 10 min,弃上清。用洗液(0.01 mol/L pH = 8.8 Tris,0.1% BSA,0.1% PEG20000)加至原体积,充分混匀后重复上述条件离心得到免疫金,并对制备工艺进行优化。

1) 标记 pH 的优化:取 8 支 1.5 mL 离心管,每管分别加入 1 mL 胶体金溶液,用 0.2 mol/L 的 K_2CO_3 溶液将其 pH 分别调为 5.0,6.0,6.5,7.0,7.5,8.0,8.5,9.0,然后按上述步骤制备不同 pH 标记的免疫金。

2) 抗体标记量的优化:取 5 支 1.5 mL 离心管,分别加入 1 mL 胶体金溶液,用 0.2 mol/L 的 K_2CO_3 溶液将其 pH 值调至最佳标记 pH 范围,再分别加 1 mg/mL 的鼠抗人 IgM μ 链抗体 15 μ L,12 μ L,10 μ L,8 μ L,5 μ L,然后按上述步骤制备出不同抗体标记量的免疫金。

1.3.3 免疫金金垫的制备 将制备好的鼠抗人 IgM μ 链抗体免疫金用金稀液稀释为原体积的 1/10,以 5 mL/dm² 的用量分散在玻璃纤维棉上,真空干燥后备用。

1.3.4 抗原的包被 采用喷金仪在硝酸纤维素膜上划膜,T 线包被肺炎支原体 P1 抗原、包被浓度为 1.0 mg/mL,C 线包被羊抗鼠 IgG 克隆抗体、包被浓度为 1.5 mg/mL。

1.3.5 试纸条的组装与切条 将吸水纸、硝酸纤维素膜、免疫金金垫、样品垫 4 部分相互重叠连接,粘贴于 PVC 板上组成试纸,每隔 2.5 mm 切条,制得试纸条,如图 1 所示。

1.3.6 检测及结果判定 在测试条加样垫处滴加待测血清,10~20 min 内进行结果判定,T 线红色为阳性,T 线不显色为阴性,若 C 线不显色,则表明测试条失效。对自制胶体金免疫层析试纸条的灵敏度、特异性、稳定性以及重复性等指标进行实验分

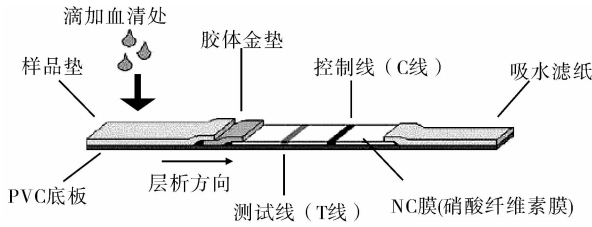


图1 胶体金免疫层析试纸条模式图

析. 检测 121 份临床确诊为肺炎儿童患者的血清, 与酶联免疫吸附法检测结果比较阴性符合率和阳性符合率.

2 结果与分析

2.1 最佳标记 pH 的优化

表 1 给出不同 pH 条件下标记胶体制得试纸条的检测结果. 由表 1 可见, 由于 pH 为 5.0 和 6.0 标记过程中胶体金变色凝聚沉淀, 不能制成免疫金, 故弃去. pH = 6.5 ~ 7.5 显色较好, 呈弱阳性. pH ≥ 8.0 显色减弱, 不可检出. 故选择 pH = 6.5 ~ 7.5 为标记 pH.

表 1 不同 pH 条件下标记胶体金试纸条检测结果

pH	5.0	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
灵敏度	—	—	±	±	±	-	-	-

注: —代表不能制备免疫金; ±代表弱阳性; -代表阴性.

2.2 抗体标记量的优化

表 2 给出不同抗体标记量免疫金试纸条检测结果. 由表 2 可见, 15 μg/mL, 12 μg/mL, 10 μg/mL 蛋白包被量制得的试纸条质控线、检测线显色无明显差异. 低于 8 μg/mL 后不显色. 在保证质控线和检测线显色的基础上确定最佳抗体标记量: 选择最低适量的 110% ~ 120%, 即 12 μg/mL 为最佳抗体标记量.

表 2 不同抗体标记量免疫金试纸条检测结果

抗体标记量/(μg · mL ⁻¹)	15	12	10	8	5
灵敏度	±	±	±	-	-

注: ±代表弱阳性; -代表阴性.

2.3 灵敏度

用自制 GICA 试纸条检测河南省生物工程技术研究中心制备的 MP-IgM 灵敏度标准参比品, 检测结果如图 2 所示. 由图 2 可见, 其灵敏度达阳性质控血清 P3, 效价比为 1 : 8.

2.4 特异性

以临床检测确认的 MP-IgM 阳性血清 20 份, 健

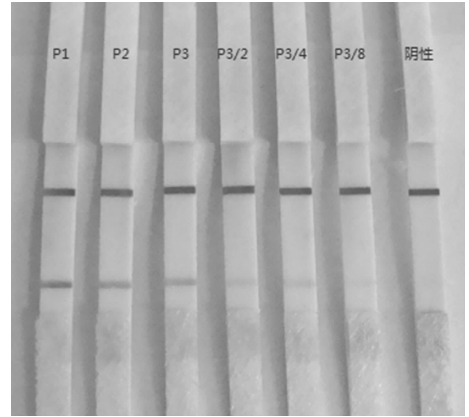


图 2 GICA 试纸条灵敏度检测结果

康体检者血清 15 份(对照)及非 MP 导致的下呼吸道感染患者阳性血清 21 份(肺炎衣原体标本 8 份、肺炎双球菌标本 5 份、白色念珠菌标本 3 份、嗜肺军团菌标本 3 份、流感嗜血杆菌标本 2 份)对试纸条特异性进行检测. 根据阳性结果判断标准, 21 份临床检测确认 MP-IgM 阳性血清 C 线、T 线均显色, 即均为阳性; 15 份对照血清 C 线显色, T 线不显色, 即为阴性; 其余 21 份血清与对照血清显色结果一致, 即均为阴性. 这些结果说明自制测试条具有较好的特异性.

2.5 稳定性

将 GICA 试条于 37 °C 恒温箱放置 4 d, 7 d, 14 d 做热稳定性试验, 与放置于 4 °C 的试条对照检测 IgM-MP 强阳性、弱阳性及阴性血清, 结果无明显差别.

2.6 重复性

随机抽取阴、阳性标本各 20 份, 重复测定 3 次, 结果均相同.

2.7 临床检测

共检测感染肺炎患儿血清 121 份, 其中 MP-IgM 阳性 39 例, 阳性率 32.23%, 各年龄组感染阳性率见表 3. 自制 GICA 试条检测结果与 ELISA 试剂盒检测结果比较见表 4, MP-IgM 阳性符合率为 98.80%, 阴性符合率为 97.44%.

表 3 GICA 和 ELISA 检测各年龄组 MP 感染阳性率

年龄/岁	例数	GICA		ELISA	
		阳性例数	阳性率/%	阳性例数	阳性率/%
≤1	17	2	11.76	3	17.65
2—3	35	10	28.57	10	28.57
4—7	46	14	30.43	14	30.43
8—14	23	12	52.17	12	52.17
合计	121	38	31.40	39	32.23

表4 GICA与ELISA法检测121份血清标本MP-IgM结果比较

检测方法	阴性	阳性	总计
ELISA	83	38	121
GICA	82	39	121
符合率	98.80%	97.44%	99.17%

3 结论

采用胶体金标记鼠抗人IgM μ 链抗体,肺炎支原体P1抗原作包被蛋白,对免疫金制备条件进行优化,制备了胶体金免疫层析检测试纸条. GICA试纸条与ELISA试剂盒相比较,一致性好,灵敏度及特异性接近,且前者价格便宜,检测快速,无需特殊仪器设备,较ELISA方法更适合MP感染患者早期临床检测筛查,其市场潜力更大.

参考文献:

[1] Bradley J S, Byinton C L, Shah S S, et al. The management of community-acquired pneumonia in infants and children older than 3 months of age: Clinical practice guidelines by the Pediatric Infections Disease Society and

the Infectious Disease Society of America[J]. Clin Infect Dis, 2011, 53:25.

- [2] Bjorn A M, Lebech A M. Extrapulmonary complications of *Mycoplasma pneumoniae* infection [J]. Ugeskr Laeger, 2002, 164:1805.
- [3] 刘金荣, 赵顺英. 难治性肺炎支原体肺炎判断与药物治疗[J]. 中国实用儿科杂志, 2013, 28(12):881.
- [4] 姜纯国, 徐作军. 成人肺炎支原体肺炎并发症的预防和处理[J]. 中国实用内科杂志, 2011, 31(2):155.
- [5] 吴水英. GICA、PAT和ELISA法联合应用快速诊断肺炎支原体感染方法探讨[J]. 免疫学杂志, 2012, 8(3):270.
- [6] 孙新城, 周贺娟. 肠道病毒检测方法述评[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版, 2011, 26(5):81.
- [7] Frens G. Preparation gold dispersions of varying particle size: controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold solutions [J]. Nature Physical Science, 1973, 241:20.
- [8] Tang Y, Xu X, Liu X, et al. Gold nanoparticle-base lateral flow assay (LFA) for the rapid detection of 1-aminohydantoin in meat sample [J]. J Food Sci, 2011, 76(6):138.

滤嘴稀释度对卷烟主流烟气香味成分 释放量影响研究述评

戴莉¹, 邱宝平^{1,2}, 梁娅¹, 刘晓旭², 李强¹, 郭连民², 郭鹏¹, 张峻松¹

(1. 郑州轻工业学院 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 红塔辽宁烟草有限责任公司, 辽宁 沈阳 110002)

摘要:对不同滤嘴稀释度影响下的卷烟主流烟气颗粒物中烟丝自身挥发性酸性、碱性、中性香味成分和外加香料的转移规律进行了综述,指出通过改变滤嘴稀释度降低卷烟焦油、选择性添加外加香料提升其在烟气中的转移率以提高卷烟品质,是未来的研究方向。

关键词:滤嘴稀释度;主流烟气;香味成分;香料

中图分类号:TS42;TS41⁺¹ **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.008

Review of the effects of filter ventilation on delivery of aromatic component in mainstream smoke

DAI Li¹, QIU Bao-ping^{1,2}, LIANG Ya¹, LIU Xiao-xu²,

LI Qiang¹, GUO Lian-min², GUO Peng¹, ZHANG Jun-song¹

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

2. Hongta Liaoning Tobacco Co., Ltd., Shenyang 110002, China)

Abstract: With the effects of different filter ventilation on the total particulate matter in mainstream smoke the transfer law of volatile alkaline, acidic and neutral, ingredients and plused aroma were reviewed. At the same time, it pointed out that the main research direction was to improve the quality of cigarette by changing the filter ventilation, reducing cigarette tar and adding extra aroma.

Key words: filter ventilation; mainstream smoke; aromatic component; flavors

0 引言

减害降焦近年来已成为烟草行业研究的重要课题,高焦油卷烟将逐渐退出市场,研制和开发低焦油卷烟是烟草行业的重要目标之一.降低焦油势必导致卷烟吸食品质的下降,这对卷烟的加香技术提出了更高的要求.目前国内外采用的降低卷烟焦

油释放量的措施较多,其中通风技术是较有效的方法之一^[1-3],因此作为一项重要的物理降焦方式,接装纸打孔通风技术广泛应用于生产低焦油低危害的卷烟产品^[4-5].通风稀释率越高,烟支吸阻越低,卷烟焦油量也越低^[6-11].然而,滤嘴通风率过大,在一定程度上会影响卷烟的风格,使烟味变得平淡;而透气量小,对卷烟质量负面影响较大.因此如何

收稿日期:2014-06-02

作者简介:戴莉(1990—),女,江苏省姜堰市人,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为烟草化学与香精香料.

通信作者:张峻松(1971—),男,河南省项城市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为烟草化学.

有选择性地提高某些香味成分在烟气中的释放量,对提高卷烟品质至关重要.为了提高滤嘴通风的作用,以设计出稳定性最佳的滤嘴辅材规格,本文拟对滤嘴稀释度对卷烟主流烟气香味成分释放量影响的研究进行综述.

1 卷烟滤嘴通风技术

目前利用卷烟辅材设计改变滤嘴通风的研究已有较多的报道,国内的研究中,赵辉等^[5]考察了滤嘴通风影响下的卷烟主流烟气释放量,发现随着滤嘴通风度的增加,焦油,烟碱,CO,HCN,氨和苯并[a]芘的释放量都显著降低,对于多数气相成分和部分粒相成分具有较好的控制效果.国外的研究中,R. Dwyer等^[11]考察了香烟过滤嘴的上段和下段,认为卷烟滤嘴的稀释作用对烟气的过滤效率存在显著影响,其稀释作用越强,对烟气的过滤效率也越高.而滤嘴接装纸和成型纸对滤嘴稀释度影响的研究则相对较少.陈慧斌等^[12]研究了接装纸打孔对卷烟质量的影响,对接装纸的打孔透气度、排数、个数和距离进行正交试验,并采用SPSS软件对试验数据进行统计分析,对4个因素之间的相互作用以及对烟气指标和感官品质的影响进行了研究,研究表明:为了保证透气度的稳定性,透气度 < 250 CU时,适合在接装纸上打1排孔;透气度在 $300 \sim 500$ CU范围内,适合在接装纸上打2排孔;透气度 > 600 CU时,适合打3以上排孔.在接装纸和成型纸交互影响的研究中,翟玉俊等^[13]通过组合接装纸和成型纸透气度,研究了主流烟气中香味成分的转移规律:成型纸透气度对烟气中碱性香味成分影响较小,接装纸透气度对烟气中碱性香味成分影响显著.

以上研究表明,辅材规格对卷烟质量的影响中,接装纸打孔通风稀释对卷烟降焦有显著影响.接装纸的打孔透气度、排数、个数和距离证实对烟气指标的影响不存在交互作用,这4个因素是影响滤嘴通风稀释的主要因素.打孔距离对滤嘴通风率、烟气指标和感官品质影响显著,打孔排数则对其有一定影响.而且在一定的范围内,打孔位置越靠近卷烟吸食的滤嘴端,烟气的稀释率越大.在接装纸和成型纸的组合中,成型纸透气度对烟气中碱性香味成分影响较小,接装纸则影响显著.

2 滤嘴稀释度对卷烟烟叶自身香味成分释放量的影响

烟叶自身具有酸性、碱性及中性香味成分,其含量决定着卷烟的品质. T. A. Pedetti等^[14]研究了烟草中烟碱在卷烟主流烟气中的转移规律,通过烟碱在烟气中的转移率代表并确定其香味的释放量:随着通风度的增加,可以有效控制主流烟气中粒相成分的释放量.李炎强等^[15]进行了滤嘴辅材设计对香味释放量的影响研究,结果表明:随着滤嘴稀释度的增加,烟支的香气量、浓度都会出现一定的下降趋势;烟气的细腻程度、干燥感差异不大,而杂气、刺激性以及干净程度的得分甚至呈上升趋势;随着滤嘴通风度的增加,卷烟烟气中的空气比例亦明显增加,使刺激性和杂气显得降低,干净程度提升.滤嘴稀释度过高会降低卷烟的吸味品质,其中表现最明显的就是烟气浓度和香气量下降,因此采用滤嘴通风稀释技术后,要确保卷烟较好的吸味,必须相应调整卷烟的叶组配方及加香加料技术^[14-20].

2.1 滤嘴稀释度对烟叶自身酸性香味成分释放量的影响

羧酸对提升卷烟吸食品质和香气有积极作用,其中以3-甲基戊酸和异戊酸对卷烟品质的提升作用最为重要.李炎强等^[15]分析了卷烟主流烟气粒相物中的21种酸性香气成分的转移率,结果表明:滤嘴通风后可引起卷烟燃烧条件的改变,酸性成分散失到侧流烟气的量增加,进入主流烟气的量相应减少,导致通风稀释后卷烟主流烟气不同种类酸性成分减少的程度不同.

2.2 滤嘴稀释度对烟叶自身碱性香味成分释放量的影响

烟草中的碱性香味成分化合物对烟草的特征香味有重要作用.翟玉俊等^[13]通过组合不同透气度的接装纸和成型纸来改变滤嘴稀释度:增加接装纸和成型纸的透气度均会降低烟气中碱性香味成分释放量,且在成型纸和接装纸共同作用的情况下对碱性香味成分释放量有显著影响.滤嘴稀释度的改变同时影响卷烟主流烟气粒相物和主流烟气气相物中的碱性香气成分含量.洪华俏等^[18]使用气相色谱-质谱联用仪鉴定出的23种碱性香气成分,包括生物碱类2种、酮类1种、醇类1种、吡啶类12种、

吡嗪类3种、嘧啶类1种和喹啉类3种.其中在卷烟气粒相中均有分布为小分子量、低沸点的碱性香味成分,且卷烟气相中低沸点化合物吡啶和吡嗪的含量高于粒相,而气相中2-甲基吡嗪、2-乙基吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶和3-乙基吡啶等成分含量低于粒相;存在于烟气粒相物中的均为沸点高的碱性香味成分.

2.3 滤嘴稀释度对烟叶自身中性香味成分释放量的影响

作为烤烟型卷烟中重要的中性香气成分,糠醇、法呢醇、柠檬烯、糠醛、茄酮、巨豆三烯酮等对卷烟感官香味有较大的贡献.但不同滤嘴通风度对卷烟主流烟气中性香味成分释放量能带来不同程度的影响.蔡君兰^[21]考察了滤嘴通风度为0,10%,25%,40%,54%和64%这6种情况时,卷烟主流烟气常规成分和气粒相中32种香味成分的释放量.对比其在不同滤嘴通风度的影响,其中30种香味成分的总释放量随着滤嘴通风度的增加而降低;同一类化合物、低沸点化合物的总释放量降低率较低,高沸点化合物的总释放量降低率较高;30种香味成分单位焦油释放量与卷烟滤嘴通风度成负相关.说明滤嘴通风对卷烟主流烟气中香味成分中沸点较高的影响比沸点较低的影响显著.景延秋等^[22]研究发现,随着通风稀释度的增加,其减少的输送量的百分比相对较多.

以上研究表明,由于卷烟纸激光打孔后改变了滤嘴稀释度,各类化学性质香味成分的含量均出现不同程度的降低.分子量较小的香味成分因其沸点较低,容易从卷烟纸散失,导致侧流烟气的量增加,进入主流烟气的量减少;而高沸点的香味物质的转移率明显高于低沸点的香味物质,即分子量越小、沸点越低的香味物质减少越多,而分子量越大、沸点越高的香味物质减少越少;滤嘴稀释的规律还与其香味物质的极性有关.这为通过改变滤嘴通风度而有选择性地提升某些香味成分在卷烟主流烟气的释放量提供了理论基础.

3 滤嘴稀释度对卷烟外加香料转移率的影响

外加香料是提升卷烟品质和香韵丰富性的一种重要手段,国外从1960年代开始研究烟草成分以

及烟草添加剂在卷烟燃吸时的转移行为,研究对象为烟碱、薄荷醇、甘草酸和甘草次酸在卷烟主流烟气中的转移规律^[23-28].国内在1980年代末开始对外加香料单体在卷烟燃吸时的转移过程进行研究,主要局限于卷烟的主流烟气.国内的卷烟加香主要依据评吸打分的方式,而缺乏对香料单体在卷烟中的转移行为的研究.目前国内一些烟草化学家们也开始关注醛、酮、醇、酯以及脂肪酸类烟用香料在卷烟中的转移行为^[29-35].

3.1 滤嘴稀释度对酯类外加香料转移率的影响

滤嘴稀释度对外加香料的研究主要是通过分析卷烟中烟丝的持留率、主流烟气的转移率,以找出滤嘴稀释度对外加香料转移率的影响.周会舜等^[36]研究了滤嘴长度和通风度对一些酯类香料在卷烟中转移行为的影响,明确了滤嘴稀释度对酯类香料的不同作用.总体来说滤嘴稀释度与酯类香料在烟丝中的持留率相关性不显著,与滤嘴迁移率微弱正相关;稀释度与酯类香料主流烟气转移率呈显著负相关.宋瑜冰等^[37-39]发现香料单体的分子量和沸点对其在烟丝中的持留率、在抽吸后的主流粒相和滤嘴中的转移率存在显著影响.其中乙酸酯、乙醇羧酸酯和异戊酸酯类香料在烟丝中的持留率、在滤嘴中的转移率以及抽吸后的卷烟主流总粒相物大都随着分子量和沸点的增加而增加,在烟蒂中的转移率则普遍较低.

通过改变成型纸、滤嘴棒、接装纸等不同卷烟辅材参数可对卷烟烟气释放量酯类香味成分产生较大影响.李春一等^[40]在研究卷烟辅料设计参数对卷烟燃吸过程中酯类香料单体迁移率的影响时,将固定成型纸、滤嘴棒、接装纸、接装纸打孔距离作为卷烟辅材的4个影响因素,以卷烟纸参数的关系与香料单体的迁移率作为研究对象,得出结论:卷烟辅助材料接装纸、成型纸的透气度越大,香料的迁移率越小,其中接装纸透气度是影响香料的迁移率的高度显著因素,成型纸次之,因此可通过接装纸和成型纸的规格的设计改变香料在烟气中的迁移率,以提升卷烟品质和香韵的丰富性.

3.2 滤嘴稀释度对醇类外加香料转移率的影响

国外研究包括追踪过苯乙醇和薄荷醇香料单体在滤嘴、烟气中的分布规律,以及不同浓度梯度的薄荷醇在卷烟中的转移规律^[41-45],结果表明醇类在卷烟中的迁移率均与其分子结构和沸点有关.在

国内对外加香的醇类主要包括:戊醇到癸醇、十五醇、十六醇、苯甲醇、2-甲基苄醇,同分异构体的醇类包括反-2-己烯-1-醇、顺-3-己烯-1-醇、香叶醇、芳樟醇、橙花醇等。蔡君兰等^[46]研究了醇类香料在卷烟中的转移规律,结果表明:醇类同系物香料单体,分子量小、沸点低的,其烟丝持留率和主流烟气粒相转移率均相对较低,散失率则相对较高;而分子量大、沸点高的单体,其滤嘴迁移率和滤嘴截留率均相对较低;醇类同分异构香料单体的转移行为不完全相似,例:顺-3-己烯-1-醇和反-2-己烯-1-醇的散失率、滤嘴的迁移率、主流烟气粒相中的转移率和滤嘴截留率情况基本一致,而烟丝持留率差异稍大;同分异构体的芳樟醇、橙花醇和香叶醇,三者仅有主流烟气粒相转移率较接近;此外还发现香叶醇和橙花醇的烟丝持留率和散失率相近。这说明,即使均为同分异构体,其转移过程也存在显著差异。添加15种醇类香料单体的加香卷烟抽吸后,主流烟气粒相转移率为0~19.78%,其中戊醇因其较小分子量和较低沸点,在卷烟主流烟气粒相中未检测到,而转移进入主流烟气流相以及侧流烟气流中;醇类香料单体的分子量对滤嘴截留率的影响较大,为1.64%~53.42%。

3.3 滤嘴稀释度对醛酮类外加香料转移率的影响

刘强等^[47]研究发现:具有相同官能团的2-酮类同系物,随着其碳链的增加、分子量的增大和沸点的增高,卷烟的烟丝持留率和主流烟气粒相转移率均增加,散失率均减小;滤嘴截留率和滤嘴迁移率则是出现先增大后减小的趋势。低沸点香料因其具有较强的透发性,导致卷烟的主流烟气转移率显著低于高沸点香料;通风稀释作用下的低焦油卷烟,其外加香料在主流烟气粒相中的转移率显著低于普通卷烟中的转移率;外加香料的转移率降低幅度随香料沸点增大而减小,沸点越低的香料在主流烟气粒相中转移率降低的幅度就越显著,随着香料沸点的提高,其主流烟气粒相中转移率的降低幅度有所缓解。对比研究滤嘴稀释度对卷烟燃吸过程中醛酮类香料单体迁移率的影响,分析醛酮类香味化学成分在卷烟中的转移过程的差异后发现:醛类香料单体在加香卷烟中的主流烟气粒相中的分布与酮类相似;相同官能团的醛类,单体的分子量和沸点越大,香味的散失率越小,烟丝持留率和卷烟主流烟气粒相转移率越高;而滤嘴迁移率和滤嘴截留

率均是先上升后下降。在醛类加香过程中,可以与酮一致,对卷烟品质进行改进。

3.4 滤嘴稀释度对脂肪酸外加香料转移率的影响

烟草外加酸性成分不仅可以显著调节卷烟烟气的酸碱度,降低卷烟烟气的刺激性,而且可使卷烟制品吸味醇和。其中一些挥发性、半挥发性的酸性成分与卷烟产品的质量有着更加密切的关联,例:3-甲基戊酸对香料烟独特香味的发挥有着极其重要的作用。因此研究脂肪酸类单体香料在卷烟中的分布情况及其向滤嘴和卷烟主流烟气粒相物中的转移情况,对于维持卷烟品质有重要作用。蔡君兰等^[48]选取通风滤嘴的卷烟注射了 C_5-C_{14} 的10种脂肪酸类香料单体。在抽吸前,滤嘴迁移率为0.17%~1.50%,其卷烟中的脂肪酸类香料单体很少向滤嘴中迁移;烟丝持留率不高,稳定在30.34%~56.67%。10种脂肪酸向主流烟气粒相物中的转移率很低,因为沸点较低的原因,保持在0~17.26%的范围内,滤嘴截留率相对较低,为2.85%~13.87%。可以发现戊酸至十四酸等脂肪酸的同系物香料单体在主流烟气中的转移率均随着其分子量的增大而增大,但其滤嘴迁移率、散失率、烟丝持留率以及滤嘴截留率的变化表现为较差的规律性;戊酸和异戊酸、3-甲基戊酸和己酸,其烟丝持留率均是2个组中的异构酸比正构的低,而散失率、滤嘴迁移率、主流烟气转移率和滤嘴截留率均为异构酸比正构的高。脂肪酸在烟气中的转移规律与中性香味成分相比,其规律性没有那么明显。

以上研究结果表明,接装纸、成型纸透气度越大,各类香味成分的迁移率越小;接装纸透气度对香料的迁移率的高度显著,而成型纸次之。因此通过不同接装纸和成型纸组合的滤嘴在降焦减害的同时可改善香味成分在卷烟烟气的释放量,进而达到提升卷烟感官品质的目的。

4 结语

目前可通过提高滤嘴稀释度降低卷烟焦油量,但很难满足消费者对吸食品质和香韵的要求,因此在降低焦油的同时提升卷烟整体质量是未来卷烟发展的重点,这就对有针对性地提升香料物质在烟气中释放量提出了更高的技术要求。因此,在开发通风滤嘴时,将其各种滤嘴辅材设计与外加香料和卷烟自身香味成分的转移规律结合起来,加强对不

同稀释度影响下卷烟烟气中一些重要香味成分转移规律的研究,获取相关的支撑数据,才能为卷烟叶组配方以及加香加料提供一定的依据.通过对产品香精设计中单体香料的调配应用,使其与感官评吸结果趋势一致,开发出致香成分含量较原配方产品有一定提高的卷烟产品,这对于实现增加产品香气丰富性、改善产品质量特征、突出产品风格特点均具有十分重要的意义.

参考文献:

- [1] 于川芳,罗登山,王芳,等.卷烟“三纸一棒”对烟气特征及感官质量的影响(一)[J].中国烟草学报,2000(2):1.
- [2] 胡群.卷烟辅料研究[M].昆明:云南科技出版社,2001:161-172.
- [3] 连芬燕,黄朝章,郑捷琼,等.卷烟纸特性和滤嘴通风对卷烟烟气特征的影响[J].安徽农业科学,2012,40(1):122.
- [4] 王理珉,张强.滤嘴通风对卷烟烟气量的影响研究[J].安徽农业科学,2010,38(10):5108.
- [5] 赵辉,杨柳,张峻松.滤嘴通风对卷烟主流烟气释放量的影响[J].云南化工,2012,39(2):5.
- [6] Dube M F, Green C R. Methods of collection of smoke for analytical purposes[J]. Rec Adv Tob Sci, 1982, 8:422.
- [7] Parrish M E, Harward C N, Vilcins G. Simultaneous monitoring of filter ventilation and a gaseous component in whole cigarette smoke using tunable diode laser infrared spectroscopy[J]. Beitr Tabakforsch Int, 1986(13):1692.
- [8] Dong J Z, Glass J N, Moldoveanu S C. A simple GC 2MS technique for the analysis of vapor phase mainstream cigarette smoke[J]. J Microcolumn Sep, 2000, 12(3):1422.
- [9] Zeldes S G, Horton A D. Trapping and determination of labile compounds in the gas phase of cigarette smoke[J]. Anal Chem, 1978, 50:7792.
- [10] Baker R R. The effect of ventilation on cigarette combustion mechanism[J]. Rec Adv Tob Sci, 1984(10):882.
- [11] Dwyer R, Ihrig A M, Ireland M S, et al. The effect of tip dilution on the filtration efficiency of upstream and downstream segments of cigarette filter[J]. Beitr Tabakforsch Int, 1984(12):1782.
- [12] 陈慧斌,胡素霞,叶明樵,等.接装纸打孔对卷烟质量的影响研究[C]//中国烟草学会工业专业委员会烟草工艺学术研讨会论文集,青岛:[s. n.], 2010:227-233.
- [13] 翟玉俊,田虎,朱先约.接装纸和成型纸透气度对主流烟气中碱性香味成分的影响[J].烟草科技,2012(2):56.
- [14] Pedetti T A, Gordon B M, Coleman W M. Determination of the transfer efficiency of d-nicotine to mainstream smoke[J]. Beitr Tabakforsch Int, 2001(19):237.
- [15] 李炎强,宗永立.通风、加长滤嘴对卷烟主流烟气颗粒物中挥发性、半挥发性酸性成分释放量的影响[J].中国烟草学报,2011(3):7.
- [16] Robert W, Jenkins, Jr Richard, et al. Smoke distribution and mainstream pyrolytic composition of added 14C-Menthol[J]. Beitr Tabakforsch Int, 1970(12):299.
- [17] Houseman T H. Studies of cigarette smoke transfer using radio isotopically labeled tobacco constituents[J]. Beitr Tabakforsch Int, 1973(7):142.
- [18] 洪华俏,郭紫明.卷烟主流烟气的中性和碱性香气成分分析[J].湖南农业科学,2008(3):140.
- [19] 周正红,高孔荣,张水华,等.烟草中化学成分对卷烟色香味品质的影响及其研究进展[J].烟草科技,1997(2):22.
- [20] 刘丽.烤烟常规化学成分与物理特性和中性挥发性香味成分的关系分析[D].郑州:河南农业大学,2008.
- [21] 蔡君兰.滤嘴通风度对卷烟主流烟气中一些香味成分释放量的影响[J].烟草科技,2011(9):55.
- [22] 景延秋,洗可法.不同滤嘴稀释度对卷烟主流烟气中重要香味成分输送量的影响[J].中国烟草学报,1999(2):7.
- [23] Clark T J, Bunch J E. Qualitative and quantitative analysis of flavor additives on tobacco products using SPME-GC-Mass spectroscopy[J]. J Agric Food Chem, 1997, 45(3):844.
- [24] Merckel C, Pragst F, Ratzinger A, et al. Application of headspace solid phase microextraction to qualitative and quantitative analysis of tobacco additives in cigarettes[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1106:10.
- [25] Bass R T, Brown L E, Hassam S B, et al. Cigarette smoke transfer studies: Transfer of added (18. 14C) Octatriacontane[J]. Tob Chem Res Conf, 1987, 41:29.
- [26] Bozinki I M, Dolberg U, Lipp G. Research into the distribution of menthol in the tobacco, filter and smoke of menthol cigarettes[J]. Beitr Tabakforsch Int, 1972(6):124.
- [27] Darrall K G, Figgins J A, Brown R D. Determination of benzene and associated volatile compounds in mainstream cigarette smoke[J]. Analyst, 1998, 123:10952.
- [28] Bytd G D, Fowler K W, Hicks R D, et al. Isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry in the determination of benzene, toluene, styrene and acrylonitrile in main-

- stream cigarette smoke[J]. *J Chromatogr A*, 1990, 503: 3592.
- [29] 许宗保. 通风技术对卷烟内在质量的影响[J]. *中国烟草学报*, 2004, 6(2): 90.
- [30] 杨蕾. 红河卷烟产品香精配方设计中单体香料的应用[J]. *中国烟草学报*, 2011(2): 32.
- [31] 许建营. 烟草工艺与调香技术[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2007.
- [32] 黄致喜, 徐晓瑾. 烟用香料研究进展简介[J]. *香料香精化妆品*, 2003(2): 25.
- [33] 文福姬. 植物性天然香料的研究进展[J]. *现代化工*, 2005(4): 25.
- [34] 缪恩铭, 耿永勤, 杨叶昆, 等. 几种烟用香精香料热裂解产物挥发性成分的分析比较[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(14): 8205.
- [35] 魏立新. 酯类与酮类烟用香料的化学合成及加香应用探究[J]. *中国化工贸易*, 2013(1): 104.
- [36] 周会舜, 宗永立, 张杰, 等. 滤嘴长度和通风度对一些酯类香料在卷烟中转移率的影响[J]. *烟草科技*, 2010(8): 41.
- [37] 宋瑜冰, 宗永立, 李炎强, 等. 一些酯类香料在卷烟加香后散失率研究[J]. *中国烟草学报*, 2007(6): 126.
- [38] 宋瑜冰, 宗永立, 谢剑平, 等. 一些酯类香料在卷烟中的转移研究[J]. *烟草科技*, 2005(6): 222.
- [39] 宋瑜冰, 宗永立, 谢剑平, 等. 一些酯类香料单体在卷烟中转移率的测定[J]. *中国烟草学报*, 2005(3): 172.
- [40] 李春一, 向能军, 王涛, 等. 卷烟辅料设计参数对一些醛、酯类香料单体迁移率的影响研究[J]. *化工技术与开发*, 2010, 39(6): 11.
- [41] Lynn D. Radio tracer study of phenyl ethanol behavior in cigarettes[J]. *Tob Chem Res Conf*, 1987, 41: 32.
- [42] Bozinki I M, Dolberg U, Lipp G. Research into the distribution of mentol in the tobacco filter and smoke of menthol cigarettes[J]. *Betr Tabakforsch Int*, 1972(3): 124.
- [43] Hee J, Jang A. Study on menthol migration patterns in different mentholated cigarettes[J]. *Journal of the Korea Society of Tobacco Science*, 2001, 23(1): 77.
- [44] Wilson S. Theoretical aspects of menthol migration and transfer[J]. *Tob Chem Res Conf*, 1993, 51(1): 47.
- [45] Deutsch L J. Menthol behavior in the filter cigarette: The dependence of menthol migration and delivery on the site of application[C]//CORFSTA, 西安: [s. n.], 1990.
- [46] 蔡君兰, 张晓兵, 赵晓东, 等. 一些醇类香料单体在卷烟中的转移研究[J]. *中国烟草学报*, 2009(2): 6.
- [47] 刘强, 候春, 李海涛, 等. 低焦油卷烟加香后一些醛酮类香料转移行为[J]. *烟草科技*, 2008(3): 31.
- [48] 蔡君兰, 张晓兵, 赵晓东, 等. 一些脂肪酸类香料单体在卷烟中的转移[J]. *烟草科技*, 2008(10): 30.

烟用香精香料中3,4,5-三羟基苯甲酸的测定

邓梅忠, 陈笃建, 黄胜翰, 周跃飞

(福建中烟工业有限责任公司 技术中心, 福建 厦门 361012)

摘要:建立了高效液相色谱测定烟用香精香料中3,4,5-三羟基苯甲酸含量的方法:采用乙醇为萃取剂和稀释剂,样品经振荡提取后,以 C_{18} (100 mm×3.9 mm,5 μ m)为色谱柱,甲醇+0.05%磷酸水溶液(6:94)为流动相等度洗脱,用二极管阵列检测器测定,检测波长为272 nm.实验结果表明:3,4,5-三羟基苯甲酸在0.1~10.0 mg/L范围内线性相关系数为0.999 4,检出限为1.01 μ g/g,加标回收率为93.1%~103.2%, $RSD < 5\%$ ($n=5$).该方法具有灵敏度高、准确性好、操作简易等优点,适用于不同类型烟用香精香料中3,4,5-三羟基苯甲酸的含量测定.

关键词:高效液相色谱;烟用香精香料;3,4,5-三羟基苯甲酸

中图分类号:TS411.2 文献标志码:A DOI:10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.009

Determination of 3,4,5-trihydroxy benzoic acid in tobacco essence and flavor

DENG Mei-zhong, CHEN Du-jian, HUANG Sheng-han, ZHOU Yue-fei

(Technology Center of China Tobacco Fujian Industrial Co., Ltd., Xiamen 361012, China)

Abstract: A method for the detection of 3,4,5-trihydroxy benzoic acid in tobacco essence and flavor was developed by using high performance liquid chromatography. After oscillate-extraction by ethanol, the samples were separated by a C_{18} column (100 mm×3.9 mm,5 μ m), using methanol and 0.05% phosphoric acid (6:94) as mobile phases by isocratic elution, and detected by diode array detector with the wavelength of 272 nm. The experimental results showed that: within the range of 0.1~10.0 mg/L, the linear correlation coefficient for 3,4,5-trihydroxy benzoic acid was 0.999 4, the low detection limit was 1.01 μ g/g, the recovery was 93.1%~103.2%, the $RSD < 5\%$ ($n=5$). The method was sensitive, accurate and easy-controlled, and it was suitable for quantitative determination of 3,4,5-trihydroxy benzoic acid in different types of tobacco essence and flavor.

Key words: high performance liquid chromatography (HPLC); tobacco essence and flavor; 3,4,5-trihydroxy benzoic acid

0 引言

3,4,5-三羟基苯甲酸属于多酚类化合物,具有抗氧化、抗自由基等多种生物学活性^[1-2],该化合物与其衍生物常被用作食品抗氧化剂.烟草行业常采用天然植物提取物作为烟用香精香料,但提取物中的3,4,5-三羟基苯甲酸呈涩味,对人的眼睛、皮肤

有刺激性,因此会增加卷烟烟气的刺激感,对卷烟感官品质产生不良影响.

目前,对3,4,5-三羟基苯甲酸的分析方法主要有分光光度法、气相色谱法、毛细管电泳法和高效液相色谱法 HPLC (high performance liquid chromatography)^[3-6],其中以液相色谱法用于分析居多,但这些测试方法的应用主要集中在食品、医药等领

域,尚未拓展到烟用香精香料.由于基体的差异性和复杂性,以往的测试方法不能直接应用于分析烟用香精香料的3,4,5-三羟基苯甲酸.因此为了对烟用香精香料的品质进行有效监控,本实验拟建立HPLC测定烟用香精香料中3,4,5-三羟基苯甲酸含量的方法,旨在为控制卷烟3,4,5-三羟基苯甲酸含量、提高卷烟感官品质提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料:分析用标准品3,4,5-三羟基苯甲酸(CAS:149-91-7)(纯度98%),甲醇、乙醇(HPLC级),百灵威化学试剂有限责任公司产;磷酸(分析纯),上海国药集团产.

仪器:Waters Acquity液相色谱仪,配DAD检测器,Waters公司产;Luna HPLC C₁₈色谱柱(100 mm × 3.9 mm, 5 μm),菲罗门公司产;AG104电子天平(感量0.000 1 g),瑞士Mettler-Toledo仪器公司产;T660/H型超声波振荡器,德国ELMA公司产;Human型超纯水系统,Pgeneral公司产;0.45 μm微孔有机过滤膜,北京颇赛科技发展有限公司产.

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理 称取0.5 g烟用香精香料,置于50 mL锥形瓶中,加入10 mL乙醇,振荡萃取20 min

后静置3 min,取2 mL上层清液用0.45 μm滤膜过滤,对滤液进行HPLC分析.

1.2.2 高效液相色谱条件 进样体积10 μL;流动相为甲醇+0.05%磷酸水溶液(6:94);等度洗脱,流速0.5 mL/min;柱温30 ℃;检测器为DAD检测器,检测波长272 nm.

1.2.3 标准溶液的配制 准确称取3,4,5-三羟基苯甲酸标准品50 mg,用超纯水溶解后定容于100 mL棕色容量瓶中,制备成500.0 mg/L标准储备液;标准使用液的配制:量取上述储备液适量,配制成0.1 mg/L,0.5 mg/L,1.0 mg/L,5.0 mg/L和10.0 mg/L的标准使用液备用,按照上述色谱条件进行HPLC测定.

1.2.4 样品分析 在相同条件下,分别将标准液和样品萃取液注入HPLC分析仪中,采用标样加入和保留时间对照法定性,外标法定量.

2 结果与讨论

2.1 HPLC条件优化

参照文献[3-6],选择C₁₈柱作为分析柱,甲醇+0.05%磷酸水溶液作为流动相,并设定了高效液相色谱分析条件(1.2.2).在此条件下,标准样品及实际样品中的3,4,5-三羟基苯甲酸分离效果最佳,且响应值较高(见图1和图2).

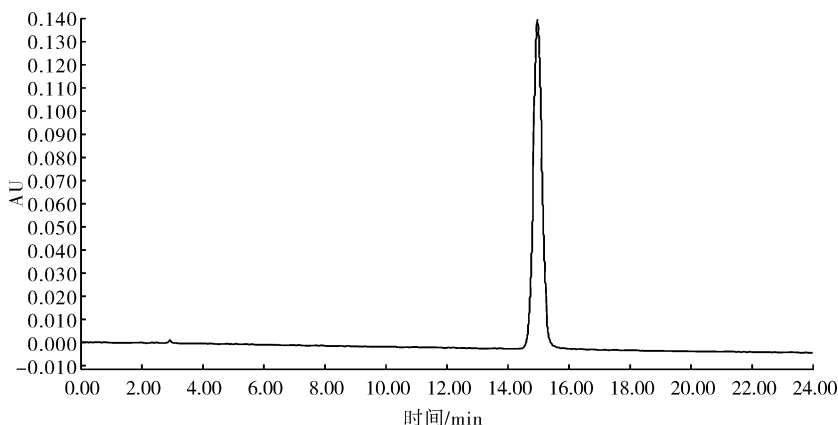


图1 3,4,5-三羟基苯甲酸标准品的色谱图

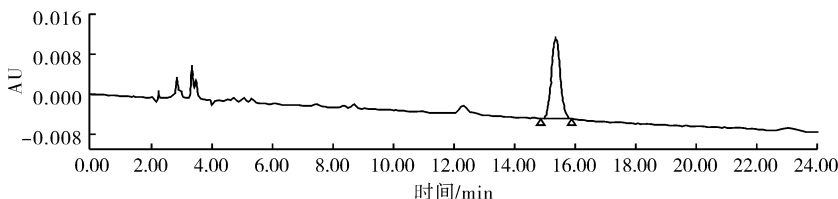


图2 实际样品中3,4,5-三羟基苯甲酸的色谱图

2.2 萃取条件的优化

2.2.1 溶剂的选择 商品化的烟用天然香精香料主要分为酞剂、浸膏和精油,其常用提取体系分别对应为乙醇、石油醚和水.由于3,4,5-三羟基苯甲酸为酸性物质,且在乙醇和水中的溶解度比其他溶剂大,因此实验考察了乙醇、水、10%醋酸和10%NaOH提取酞剂、浸膏和精油中3,4,5-三羟基苯甲酸的效果.从图3所示不同提取溶剂的效果比较可知,对于不同类型的天然香精香料,4种试剂提取效果不同:对于醇溶性的酞剂和水溶性的精油,4种试剂提取效率接近;对于浸膏,4种试剂提取效率有较大差异,其中浸膏能均一分散在乙醇中,故乙醇对其中的3,4,5-三羟基苯甲酸提取效果最好.在后续实验中,选择乙醇作为萃取剂和稀释剂.

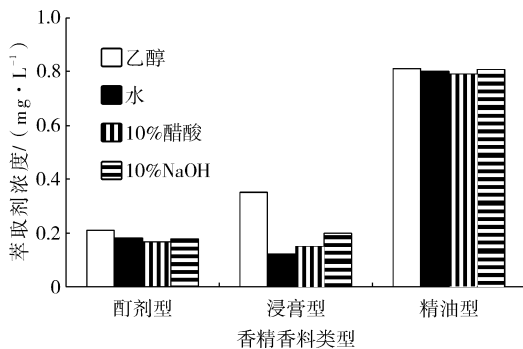


图3 不同提取溶剂的效果比较

2.2.2 萃取时间的优化 为了确定适宜的萃取时间,在其他条件不变的情况下,考察萃取时间(5~30 min)对3类烟用香精香料中3,4,5-三羟基苯甲酸提取效率的影响,结果见图4.由图4可知,萃取时间 ≥ 20 min,3类烟用香精香料中3,4,5-三羟基苯甲酸已完全提取,为节约时间和防止引入更多的干扰成分,选择20 min为最佳萃取时间.

2.2.3 萃取溶剂用量的选择 在萃取时间20 min和其他条件不变的情况下,考察5 mL,10 mL,15 mL,20 mL乙醇的提取效果(见表1).结果发现:随着萃取溶剂用量的增大,3,4,5-三羟基苯甲酸的测定值逐渐增大,当萃取剂用量为10 mL和15 mL时,3,4,5-三羟基苯甲酸的测定值基本一致,说明采用10 mL乙醇可以将烟用香精香料中的3,4,5-三羟基苯甲酸完全提取,因此实验采用萃取溶剂用量为10 mL.

2.3 工作曲线、检出限、重现性和回收率

将5级3,4,5-三羟基苯甲酸的标准工作溶液

经HPLC分析,对目标物的响应面积与其浓度进行回归分析,建立相应的工作曲线线性回归方程,见图5.由图5可知,在设定的浓度范围内,3,4,5-三羟基苯甲酸的响应与其浓度呈良好的线性关系($R^2 = 0.9994$).

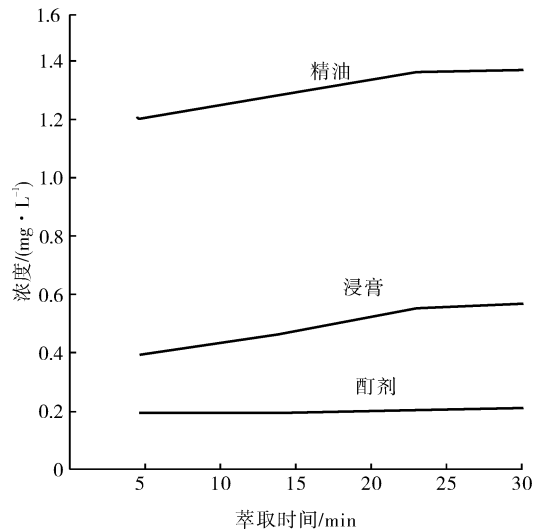


图4 萃取时间对提取效率的影响

表1 萃取溶剂用量的选择 mg/L

萃取体积	5 mL	10 mL	15 mL	20 mL
酞剂	4.0	4.3	4.2	4.3
浸膏	4.9	6.8	7.0	6.9
精油	13.2	16.4	16.2	16.5

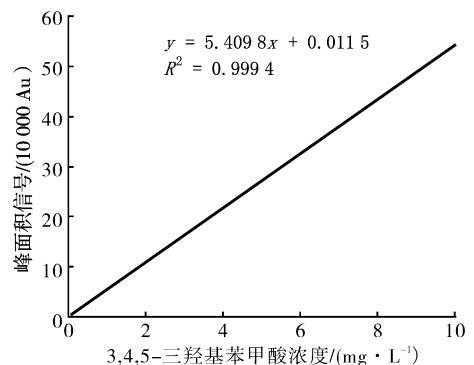


图5 3,4,5-三羟基苯甲酸系列标准溶液线性回归分析图

以在样品中所能测定的信噪比 $S/N = 3$ 和 $S/N = 10$ 计算出3,4,5-三羟基苯甲酸的测定方法检出限(LOD)和定量限(LOQ)分别为1.01 $\mu\text{g/g}$ 和3.04 $\mu\text{g/g}$.采用本方法分别重复测定同一类型香精香料5次,结果见表2.由表2可见,测定3,4,5-三羟基苯甲酸的相对标准偏差 $RSD < 5\%$,说明本方法重复性较好.

表2 本方法的重复测定同一类型

香精香料实验结果 $\mu\text{g/mL}$

香料类型	测定1	测定2	测定3	测定4	测定5	RSD/%
酊剂	0.20	0.21	0.22	0.20	0.20	4.3
浸膏	0.35	0.33	0.32	0.36	0.34	4.7
精油	0.81	0.85	0.79	0.82	0.80	2.8

以高、中、低不同浓度水平的标准溶液为萃取液,对同一样品进行加标回收率实验. 实验结果见表3. 由表3可知,平均回收率为93.1%~103.2%,说明本法可满足定量分析要求.

2.4 实际样品分析

采用本方法测定了10个烟用香精香料中3,4,5-三羟基苯甲酸的含量,实验结果见表4. 由表4可知:不同类型香精香料中3,4,5-三羟基苯甲酸含量有较大差异,范围为0~122.3 $\mu\text{g/g}$;7[#]—10[#]为茶类香原料,3,4,5-三羟基苯甲酸作为茶多酚的主要活性成分,在茶作物提取物中的含量高;因此茶类香原料中3,4,5-三羟基苯甲酸的含量高于其他类型香精香料.

表3 本方法的回收率实验结果

香料类型	本底值 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加标量 $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收率 /%
酊剂	4.2	2.0	100.7
		4.0	95.1
		8.0	98.5
浸膏	6.8	4.0	93.1
		8.0	94.6
		12.0	99.2
精油	16.2	10.0	93.9
		20.0	97.6
		40.0	103.2

3 结论

以乙醇为萃取剂,建立了一种分析烟用香精香料中3,4,5-三羟基苯甲酸含量的HPLC法;样品经振荡提取后,以 C_{18} (100 mm \times 3.9 mm, 5 μm)为色谱柱,甲醇+0.05%磷酸水溶液(6:94)为流动相等度洗脱,用二极管阵列检测器测定,检测波长为

表4 不同香精香料中3,4,5-

三羟基苯甲酸含量水平 $\mu\text{g/g}$

编号	香料类型	测定结果
1 [#]	酊剂	—
2 [#]	酊剂	4.2
3 [#]	浸膏	—
4 [#]	浸膏	6.8
5 [#]	精油	16.2
6 [#]	精油	3.7
7 [#]	酊剂	13.2
8 [#]	精油	20.4
9 [#]	精油	110.7
10 [#]	精油	122.3

注:—表示未检出.

272 nm. 实验结果表明:3,4,5-三羟基苯甲酸在0.1~10.0 mg/L范围内线性关系系数为0.9994,检出限为1.01 $\mu\text{g/g}$,加标回收率为93.1%~103.2%, $RSD < 5\%$ ($n = 5$). 该方法具有前处理简单、灵敏度高、重复性好、分析速度快等优点;将本法应用于分析不同类型烟用香精香料中3,4,5-三羟基苯甲酸的含量,取得了满意的结果.

参考文献:

- [1] 吕喆, 龚守良, 牛凤兰, 等. 3,4,5-三羟基苯甲酸对肿瘤细胞凋亡及细胞周期进程的影响[J]. 吉林大学学报:医学版, 2008, 34(1):90.
- [2] 赵文静, 牛凤兰, 刘作家. 3,4,5-三羟基苯甲酸对H22肝癌小鼠实体瘤的抑制作用及其机制[J]. 吉林大学学报:医学版, 2010, 36(1):79.
- [3] 李俊, 周彩霞, 周小波, 等. 高效液相色谱法测定丁香酸及其杂质含量[J]. 分析科学学报, 2000, 16(2):142.
- [4] 李刚, 杨晓虹, 王艳, 等. 分离和鉴定草本水杨梅中芳香类化合物[J]. 吉林大学学报:医学版, 2006, 32(2):196.
- [5] 郝艳丽, 马颖哲, 牛凤兰, 等. HPLC测定3,4,5-三羟基苯甲酸脂质体药物含量及包封率[J]. 中国药学杂志, 2010, 15(2):101.
- [6] 韩林涛, 黄芳. 高效液相色谱法测定克淋通分散片中没食子酸含量的方法学研究[J]. 湖北中医学院学报, 2008, 10(2):46.

卷烟条盒输送线堵塞报警装置设计及应用

王淑英^{1,2}, 黄玉彦², 乔茜华², 王永华²

(1. 河南中烟工业有限责任公司 新郑卷烟厂, 河南 郑州 451150;

2. 郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:为减少卷烟条盒输送线因堵塞造成的残次品数量和堵塞停机时间,设计了卷烟条盒输送线堵塞报警控制装置.在动力头区域安装堵塞检测装置,通过PLC和变频器切换接口,并安装LED大屏幕,来实现快速定位报警设置,当堵塞发生时可及时报警,并准确指示堵塞点.采用该装置后,每次堵塞发生时的残次品数量由原来的平均300条降低到10条以下,排除故障平均时间由原来的30 min缩短到5 min以内,提高了工作效率,降低了产品残次率.

关键词:卷烟条盒输送线;堵塞检测器;定位报警显示

中图分类号:TS411.1 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.010

Design and application of cigarette conveying line clogging alarm device

WANG Shu-ying^{1,2}, HUANG Yu-yan², QIAO Xi-hua², WANG Yong-hua²

(1. Xinzheng Cigarette Factory, He'nan Tobacco Industry Co., Ltd., Zhengzhou 451150, China;

2. College of Electric and Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: To reduce the number of defective products and the downtime caused by the blockage of cigarette conveying line, the alarm control unit was designed to solve blockage of cigarette conveying line. The jam detection device in power head area was installed. By PLC and inverter switch interface, and installation of LED large screen, rapid locating alarm position was achieved. It would alarm timely and indicate jam accurately when congestion occurred. The quantity of defective tobacco products could be controlled under ten compared to the previous situation when each congestion occurred and the average time of troubleshooting was shortened from thirty minutes to less than five minutes after the device was adopted. The device could improve work efficiency and reduce the rate of defective products.

Key words: cigarette conveying line; plugging detector; positioning alarm display

0 引言

随着卷烟物流自动化程度的提高,卷烟条盒输送线在卷烟企业得到广泛使用^[1-2].在使用过程中,

经常由于条盒包装质量问题和机械故障等原因造成输送线堵塞.因缺少堵塞报警和联动停机装置,每次堵塞都会造成整条输送线上大批条盒相互挤压而变成残次品.此外,堵塞后排除故障时间较长,

收稿日期:2013-11-21

作者简介:王淑英(1976—),女,河南省新郑市人,河南中烟工业有限责任公司新郑卷烟厂工程师、高级技师,主要研究方向为电气维修.

通信作者:王永华(1963—),男,河北省武安市人,郑州轻工业学院特聘教授,主要研究方向为先进工业自动化技术集成、信息化工业测控电器与系统、工业控制网络与系统.

严重影响了输送线有效作业率. 目前, 在卷烟生产企业中, 对解决条盒堵塞的方法缺乏相应的研究, 没有现成的例子可以借鉴.

本文拟在卷烟条盒输送线上设计并安装堵塞报警控制装置, 在输送线发生堵塞时发出报警, 以实现联动停机, 并准确显示堵塞点, 方便维护人员快速处理, 恢复输送线正常运行.

1 输送线组成与运行现状

1.1 输送线组成

卷烟条盒从包装机出来到装封成件, 需要经过条盒提升、条盒输送、横向收集到装箱机^[3]. 某卷烟厂输送线总共由 18 台提升机、3 条卷烟条盒输送线(输送线 A, B, C) 和 5 台横向收集机组成, 其中输送线 A 和 B 较长, 各由 3 台电机(俗称动力头)控制, 输送线 C 由 2 个动力头控制.

1) 提升机. 每组包装机对应 1 台提升机, 把条盒从包装出口提升到设定高度, 经机械自行转送入输送线, 提升机出口有堵塞检测装置, 提升机的数据信息通过 PROFIBUS 网络与输送线主柜中的 PLC 建立通信联系.

2) 动力头. 动力头控制电柜由变频器和报警灯组成, 驱动信号从系统主电控柜中的 PLC 输出, 经继电器分组控制各动力头的变频器. 如果运行中变频器和动力头发生故障, 则会通过变频故障继电器将信息发送到条盒主电柜中, 实现对相应输送线停机并报警.

3) 横向收集区. 横向收集区有 72 个滑道口, 在每个滑道口 0.3 m 处有一堵塞检测传感器. 输送线正常运行时, 滑道口条盒停留时间不能超过 15 s; 否则, 条盒主电柜中的 PLC 就认为滑道口堵塞并停止对应的输送线.

1.2 运行现状分析

卷烟条盒输送过程中, 一方面由于条盒包装质量问题, 如条盒走偏、透明纸没包好或无透明纸小盒烟散落在输送线上, 都会造成正常运行的条盒速度放慢, 使后面的条盒逐渐累积在动力头接口处, 造成堵塞; 另一方面由于链带断或链条脱轮等机械问题也会造成堵塞. 某卷烟厂 3 条卷烟条盒输送线 2012 年 1—6 月堵塞统计如表 1 所示. 堵塞情况分析如图 1 所示. 图 1 中 \rightarrow 表示链带运行方向, 否则表示链带断点堵塞部位.

表 1 某卷烟厂 2012 年 1—6 月

卷烟条盒输送线堵塞统计 条

输送线	1 月份	2 月份	3 月份	4 月份	5 月份	6 月份
A	300	300	500	400	550	500
B	600	500	400	500	450	650
C	100	200	100	150	100	200

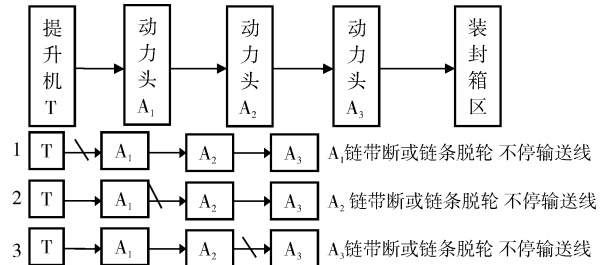


图 1 输送线 A 堵塞分析图

对输送线 A 分析如下: A_1 带断或链条脱轮会造成提升机频繁停机; A_2 带断或链条脱轮, A_1 条盒继续运行会造成 A_1 与 A_2 之间堵塞; A_3 带断或链条脱轮, A_2 条盒继续运行会造成 A_2 与 A_3 之间堵塞.

2 输送线堵塞原因分析

卷烟条盒经提升机提升到输送线, 要经过 2 个动力头接口才能到达横向收集区, 而动力头衔接口处有一定的间隙(见图 2). 当条盒走偏、透明纸没包好或者无透明纸小盒散落烟走到此处时, 容易造成堵塞. 而动力头衔接处缺少监测装置, 条盒主电柜控制装置不能监测到堵塞并控制输送线停机, 致使很多条盒变成废品. 因此要想减少输送中产生的堵塞数量, 必须在动力头区域安装堵塞检测装置.

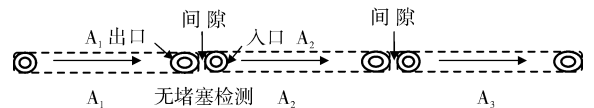


图 2 动力头衔接口结构图

3 输送线堵塞解决方案

3.1 检测器安装位置

选择安装位置以全面检测堵塞区域为目的, 缩小堵塞范围为原则, 经对现场反复考察分析, 检测器最佳安装区域定位在 2 段输送线衔接处的出口和入口处, 安装位置如图 3 所示, 无论哪一个检测器检测长时间有信号, 都会产生相对应的输送线停机信号.

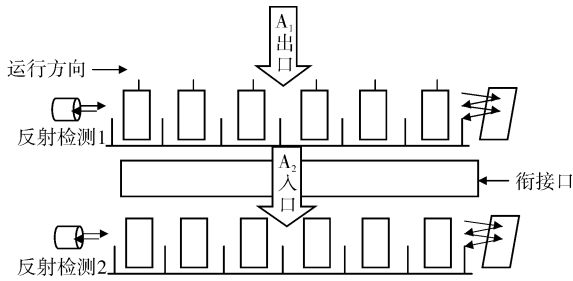


图3 检测器安装位置示意图

3.2 堵塞检测器选型

经实地测量,条盒输送线每排6条线总宽度为0.5 m,大于0.5 m范围反射式检测器即可满足要求.选择图尔克公司生产的BT18 - BP - VP6X - H1141偏振反射板传感器,有效检测距离为3.5 m,完全满足要求.

4 快速定位报警装置设计

4.1 控制输送线动力头改进方法

正常情况下,当按下条盒输送线主电柜的动力头启动按钮时,条盒输送线主电柜的PLC输出信号,动力头开始运行,相对应的输送线也开始运行;出现变频器故障时,故障信号会反馈到条盒输送线主电柜的PLC中,使对应的条盒输送线停止.由此可以用堵塞信号输出1个“变频器故障”假信号,同样会引起条盒输送线停止.

根据以上分析得出,用衔接口堵塞信号去控制输送线是可行的,但要达到有效控制和精确定位,装置宜采用三菱FXoN-40 PLC来处理堵塞信号.

4.2 变频器与PLC电气设计

变频器使能信号通过PLC输出驱动继电器,用

继电器KA01控制动力头变频器端子12,27与端子18闭合来实现.变频器故障信号由变频故障继电器(JK₂)1脚和3脚输出,控制3L₁到条盒输送线主柜PLC输入点来实现停机.为使堵塞不影响原有输送线性能,用变频器使能继电器(JK₁)和变频器故障继电器(JK₂)设计了PLC与变频器切换接口(见图4),目的是当出现堵塞报警停下输送线时,修改堵塞参数或维修时不影响输送线正常运行.

4.3 堵塞定位装置设计

在中间动力头即A₂处设计安装LED大屏幕,屏幕设计长1.20 m,宽0.65 m,屏幕由“堵塞区域”和“堵塞位置”固定文字信息组成,大屏幕驱动显示与堵塞共用一个PLC.LED显示屏能准确显示装箱区或输送线的堵塞信息,可以帮助维护人员快速定位堵塞位置,减少设备故障排查时间.

5 应用效果

经过反复研究和论证,为减少因卷烟条盒输送线堵塞造成的残次品数量和堵塞停机时间,达到对卷烟条盒输送线堵塞的有效控制,在动力头衔接口安装了堵塞报警控制装置,当堵塞发生时及时报警,并准确指示堵塞点.采用该装置后,每次堵塞发生时的残次品数量由原来的平均300条,降低到10条以下,排除故障平均时间由原来的30 min缩短到5 min以内;因输送线堵塞造成的残次品烟减少了85%,故障恢复时间缩短了85%.以B区A线3号机堵塞为例,堵塞停机检查有38条堵在一起,4条轻微变形,其余34条外观无明显变化,从排除故障到机器再次运行仅用了268 s.

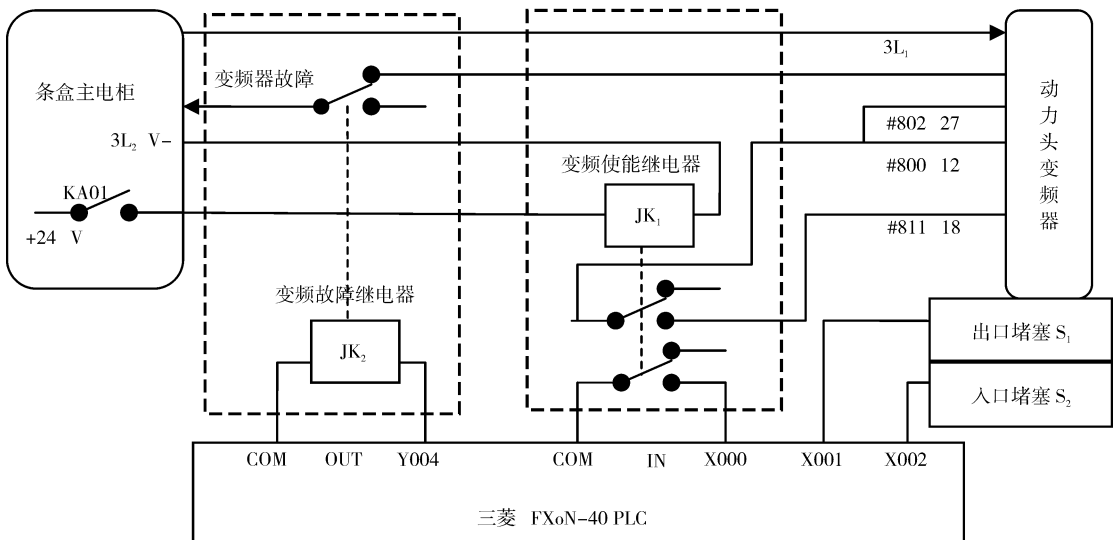


图4 变频器与PLC零切换接口

一种改进的永磁同步电机矢量控制 MRAS 方案

郑安平¹, 程福春², 张智强¹

(1. 郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002;

2. 河南省信息中心, 河南 郑州 450002)

摘要:针对传统控制方法在永磁同步电机矢量控制中存在的硬件要求高、低速运行时效果不好、没有考虑定子电阻变化等问题,在模型参考自适应系统(MRAS)基础上,设计了新的自适应律,对电机的转速和定子电阻进行实时辨识,并应用该算法建立了 Matlab 仿真平台,仿真结果表明,改进的 MRAS 模型在定子电阻变化时,电机运行正常,证明了该算法的有效性和优越性。

关键词:永磁同步电机;矢量控制;MRAS 模型;无传感器控制

中图分类号:TM341 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.011

An improved MRAS scheme of PMSM vector control

ZHENG An-ping¹, CHENG Fu-chun², ZHANG Zhi-qiang¹

(1. College of Electric and Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. The Information Center of Henan Province, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Aiming at the problem in the permanent magnet synchronous motor (PMSM) vector control with high demand of hardware, bad effect of low speed and no regard for changes of resistance, on the basis of model reference adaptation system (MRAS) model, a new adaptive law was designed to implement real-time identification of rotational speed of motor and stator resistance. A Matlab simulation platform was established by the application of this algorithm. The simulation results indicated that the improved MRAS model could operate when stator resistance had changed. Compared with the simulation result of the traditional MRAS model, the effectiveness and superiority of the algorithm were proved.

Key words: permanent magnet synchronous motor (PMSM); vector control; MRAS model; sensorless control

0 引言

在永磁同步电机 PMSM (permanent magnet synchronous motor) 的控制中,为了实现高精度、高动态性能的速度及位置控制,目前普遍采用磁场定向矢量控制或直接转矩控制,而在 PMSM 控制中,对转子位置和速度的准确测量是保证高性能控制的前提。但机械式传感器由于自身的电缆连接、传感器故障等问题,使 PMSM 控制系统的可靠性得不到应

有的保障^[1-4]。无位置传感器技术的发展,很好地弥补了机械式传感器的不足。PMSM 无位置传感器矢量控制是利用直接计算、参数辨识、状态估计、间接测量等方法,从易于测量的量中提取出与位置有关的信息,从而得到转子位置,并将其应用到转速反馈调节控制系统中^[5]。无传感器控制策略已成为电机控制领域的研究热点之一。

模型参考自适应系统 MRAS (model reference adaptive system) 具有算法简单、抗干扰性能好等优

收稿日期:2014-03-12

基金项目:河南省科技计划基础研究项目(112300410146)

作者简介:郑安平(1964—),男,河北省承德市人,郑州轻工业学院教授,主要研究方向为现代测控技术。

点,已经被应用于无传感器 PMSM 控制领域中,文献[6]利用神经网络算法设计的自适应律代替了传统的 PI 自适应律,该算法的设计比较复杂,现实应用中对硬件的高要求难以满足.文献[7]参考模型采用的是降维的全观测器,通过估算反电势来辨识转速,因为估计的是反电势,所以在低速下效果不理想.文献[8-12]采用了不同的速度辨识方案,由于没有考虑定子电阻变化的影响,在低速情况下,定子电阻的误差会造成反电动势产生较大的偏差,进而造成速度辨识准确度的降低.

本文拟在研究 MRAS 控制理论的基础上,研究一种改进型 MRAS 方案,以期在传统 MRAS 自适应律基础上,对定子电阻阻值进行估计辨识,提高 PMSM 低速运行时速度辨识的准确性,并用仿真结果证明该方案的有效性和可行性.

1 基于改进的 MRAS 的速度辨识方案

在同步旋转坐标系中,PMSM 的定子电流模型为

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} i_d + \frac{\varphi_f}{L_s} \\ i_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{R_s}{L_s} & \omega_r \\ -\omega_r & -\frac{R_s}{L_s} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i_d + \frac{\varphi_f}{L_s} \\ i_q \end{bmatrix} + \frac{1}{L_s} \begin{bmatrix} u_d + \frac{R_s \varphi_f}{L_s} \\ u_q \end{bmatrix} \quad (1)$$

令

$$\begin{cases} i'_d = i_d + \frac{\varphi_f}{L_s} \\ i'_q = i_q \\ u'_d = u_d + \frac{R_s \varphi_f}{L_s} \\ u'_q = u_q \end{cases}$$

其中, u_d, u_q 是定子 d 轴, q 轴电压; i_d, i_q 是定子 d 轴, q 轴电流; R_s, L_s 是定子电阻、电感; ω_r 是转子角速度.

由式①可得

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} i'_d \\ i'_q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{R_s}{L_s} & \omega_r \\ -\omega_r & -\frac{R_s}{L_s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i'_d \\ i'_q \end{pmatrix} + \frac{1}{L_s} \begin{pmatrix} u'_d \\ u'_q \end{pmatrix} \quad (2)$$

构造参数可调的估算模型为

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \hat{i}'_d \\ \hat{i}'_q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\hat{R}_s}{L_s} & \hat{\omega}_r \\ -\hat{\omega}_r & -\frac{\hat{R}_s}{L_s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{i}'_d \\ \hat{i}'_q \end{pmatrix} + \frac{1}{L_s} \begin{pmatrix} u'_d \\ u'_q \end{pmatrix} \quad (3)$$

定义广义误差为

$$e = i'_s - \hat{i}'_s$$

式③和式②相减得

$$\begin{pmatrix} \frac{de_d}{dt} \\ \frac{de_q}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{R_s}{L_s} & \omega_r \\ -\omega_r & -\frac{R_s}{L_s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_d \\ e_q \end{pmatrix} - J(\omega_r - \hat{\omega}_r) \begin{pmatrix} \hat{i}'_d \\ \hat{i}'_q \end{pmatrix} \quad (4)$$

式中, $e_d = i'_d - \hat{i}'_d, e_q = i'_q - \hat{i}'_q, J = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$.

故④式可以写为

$$\frac{de}{dt} = A_e e - W$$

式中, $A_e = \begin{pmatrix} -\frac{R_s}{L_s} & \omega_r \\ -\omega_r & -\frac{R_s}{L_s} \end{pmatrix}, W = (\omega_r - \hat{\omega}_r) J \hat{i}'_s$.

根据文献[7]所采用的 Popov 超稳定理论可得转速辨识算法和 \hat{R}_s 的自适应律为

$$\hat{\omega}_r = \int_0^t K_i \left[i_d \hat{i}_q - i_q \hat{i}_d - \frac{\varphi_f}{L_s} (i_q - \hat{i}_q) \right] d\tau + K_p \left[i_d \hat{i}_q - i_q \hat{i}_d - \frac{\varphi_f}{L_s} (i_q - \hat{i}_q) \right] + \hat{\omega}_r(0) \quad (5)$$

$$\hat{R}_s = - \left(K_p + \frac{K_i}{p} \right) \left[(i_q - \hat{i}_q) \hat{i}_q + (i_d - \hat{i}_d) \hat{i}_d \right] \quad (6)$$

为了使得转速估计结果更加精确,对 MRAS 的自适应律进行了改进,增加了对定子电阻阻值的实时估计辨识,基于改进的 MRAS 转速辨识算法的结构框图如图 1 所示.

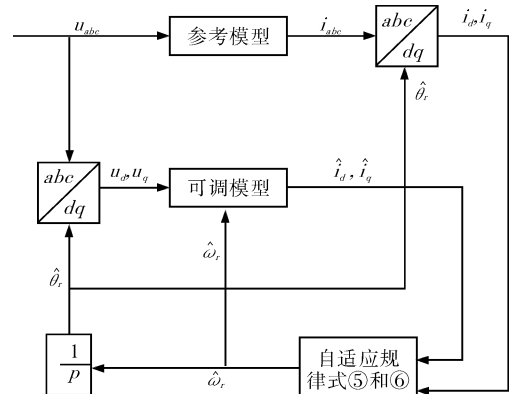


图 1 基于改进的 MRAS 转速辨识框图

2 仿真结果与分析

为了验证本文提出的基于改进的 MRAS 的 PMSM 无传感器辨识算法的有效性,笔者用 Matlab 进行仿真验证. 电机参数如下:额定电压 300 V, 额定转速 3 250 r/min, 额定转矩 3.2 N·m, 定子每相电阻 1.8 Ω, d 轴和 q 轴电感均为 0.006 432 H, 极对数为 4, 在 MRAS 模块中, $K_i = 1, K_p = 80$. 由公式⑤⑥可得自适应模块如图 2 所示, 图 3 是自适应律改

进后搭建的 Matlab 仿真模型.

图 4 和图 5 是定子电阻变化时, 有定子电阻辨识和无定子电阻辨识的仿真运行结果, $\omega = 80 \text{ rad/s}$, 在 $t = 0.2 \text{ s}$ 时, 定子电阻由 1.8 Ω 突变为 2.6 Ω.

由图 5 和图 4 的对比可以看出, 加入实时定子电阻辨识的 MRAS 模型, 定子电阻阻值的突变对实际转速基本上没有影响, 依然能够保证 PMSM 的正常运行, 而无实时定子电阻辨识的 MRAS 模型, 在电阻突变时实际转速变化很大. 可见, 定子电阻实时

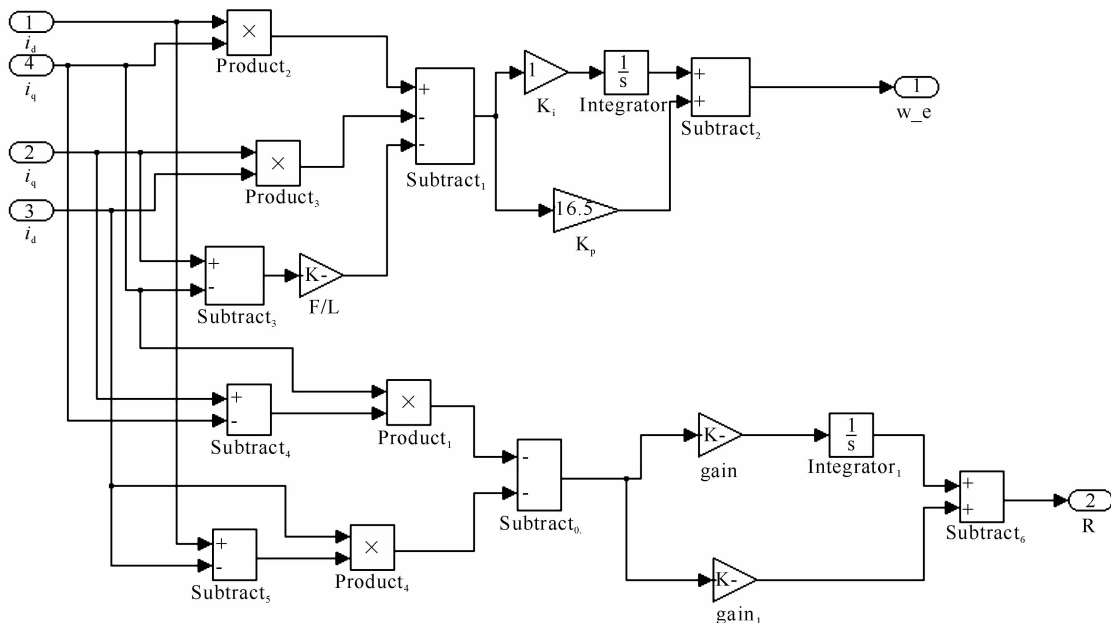


图 2 改进的自适应模块

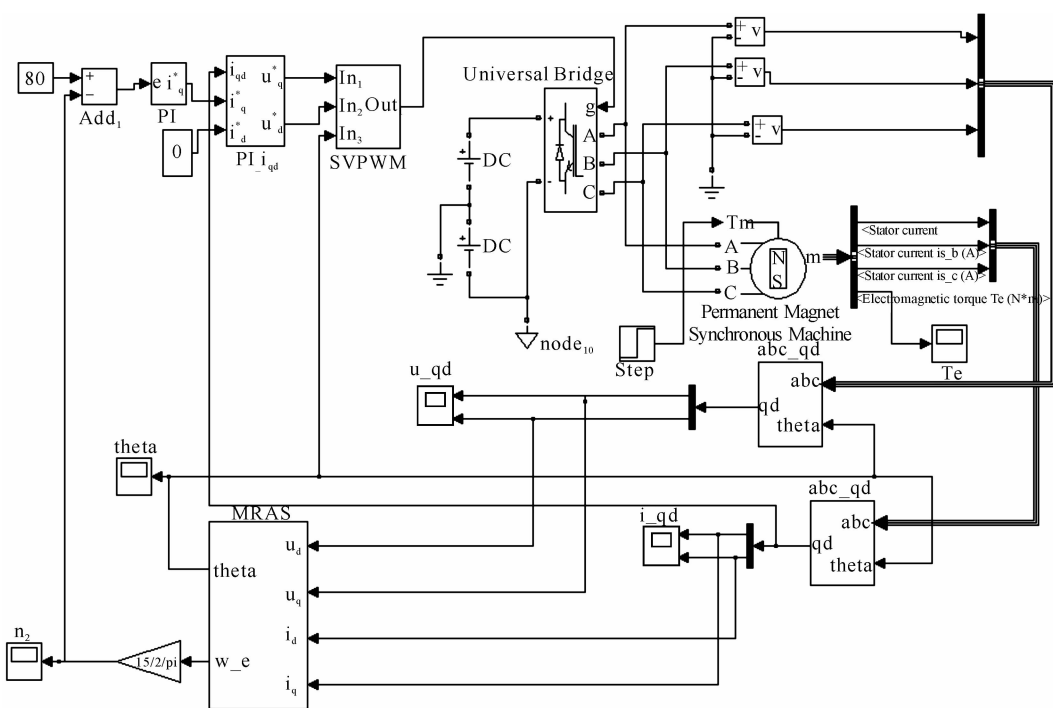


图 3 改进的 MRAS Matlab 仿真模型

辨识对于电阻变化时的电机无传感器控制是很有必要的. 在现实中, 电阻的变化一般是缓慢的, 很少有突变的情况, 所以改进的 MRAS 模型可以很好地满足实际需要.

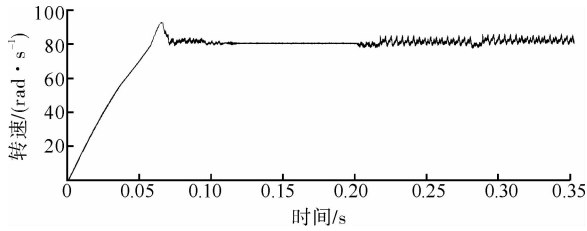


图4 无实时定子电阻辨识的实际转速

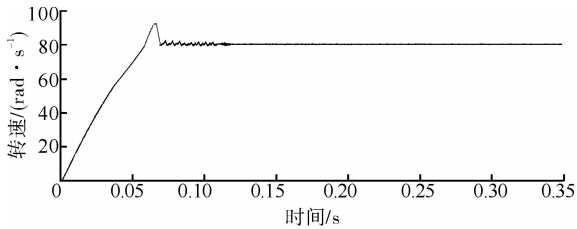


图5 有实时定子电阻辨识的实际转速

3 结论

为了降低永磁同步电机无传感器控制时针对定子电阻的敏感性, 本文在传统的 MRAS 基础上, 提出了一种基于改进的 MRAS 的永磁同步电机控制方案. 该方案同时对转速和定子电阻进行辨识, 由传统 MRAS 模型仿真和改进后的 MRAS 模型仿真结果对比可以看出, 改进后的 MRAS 模型在定子电阻变化时, 电机运行正常, 证明了本文所提出控制策略的有效性和准确性.

参考文献:

[1] 刘志龙, 谢宋和, 李淑君. 基于 TMS320L240x DSP 的无

刷电机控制器的设计[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2003, 18(2): 22.

- [2] 齐放, 邓智泉, 仇志坚, 等. 一种永磁同步电机无速度传感器的矢量控制[J]. 电工技术学报, 2007(10): 52.
- [3] Xu Z G, Shao C, Feng D J. An MRAS method for sensorless control of induction motor over a wide speed range [J]. Journal of Control Theory and Applications, 2011, 9(2): 203.
- [4] Dumnic B, Katic V, Vasic V, et al. An improved MRAS based sensorless vector control method for wind power generator[J]. Journal of Applied Research and Technology, 2012, 10(1): 687.
- [5] 王继强, 李国华, 佟宁泽. 高速永磁同步电动机无速度传感器矢量控制[J]. 微特电机, 2012(1): 35.
- [6] 田明秀, 王丽梅, 郑建芬. 永磁同步电机无传感器转速和位置控制方案[J]. 沈阳工业大学学报, 2005, 27(5): 518.
- [7] Kim Y S, Kim S K, Kwon Y A. MRAS based sensorless control of permanent magnet synchronous motor[J]. SICE 2003 Annual Conference, 2003(2): 1632.
- [8] Lei D, Li Y D, Liao X Z. Novel speed sensorless vector control with adaptive rotor flux identification of induction motors[J]. IEEE Trans Ind Applicat, 2003, 29(3): 1691.
- [9] Kim Y R. Speed sensorless vector control of an induction motor using an extended Kalman filter[J]. IEEE Trans on Indus-try Applications, 1994, 30(5): 1225.
- [10] Pydiraju G, Daivaasirvadani M. Sensorless speed control of induction motor using MRAS[J]. International Journal of Recent Technology and Engineering, 2012, 1(5): 31.
- [11] Heredia J R. Sensorless control of induction motors by artificial neural networks[J]. IEEE Trans on Industrial Electronics, 2001, 48(5): 1038.
- [12] 王丙元, 冯辉. 基于定子电流的模型参考自适应感应电机转速估计[J]. 电机与控制学报, 2013(9): 48.

网络控制系统时延分布分析与建模

李健勇¹, 罗永平², 黄道颖¹, 李建春¹

(1. 郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001;
2. 郑州大学 电气工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:针对网络控制系统中随机时延的建模问题,在对网络时延产生原因和构成进行分析的基础上,通过搭建网络时延采集平台获得真实网络系统的随机时延数据,根据试验结果建立了网络时延数学模型.该模型能够更加准确地描述网络时延的特征,可用于网络时延预测和高性能时延补偿控制研究.

关键词:网络控制系统;随机时延;时延采集;时延模型

中图分类号:TP273 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.012

Time delay distribution analysis and modeling of network control system

LI Jian-yong¹, LUO Yong-ping², HUANG Dao-ying¹, LI Jian-chun¹

(1. College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. School of Electrical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Aiming at the problem of the modelling of stochastic time delay in network control system (NCS), a time delay dynamic model was put forward based on the experimental data by analyzing the cause and construction of the time delay in NCS and constructing an experimental platform to acquire the real time stochastic delay data. The proposed model could describe the characteristics of the network time delay more accurately and be used in time delay prediction and high performance time-delay compensation controller design of NCS.

Key words: network control system; stochastic time delay; time-delay data acquisition; time delay modelling

0 引言

网络控制系统是通过计算机网络形成的闭环控制系统^[1].系统中传感器、控制器、执行器等通过网络进行连接,控制信号或数据也通过网络进行传输和交换,从而实现远程操作和资源共享.此外,网络控制系统能够避免传统控制系统中点对点专线的

的铺设,降低前期投入和后期维护费用,提高系统的灵活性和可靠性.目前,网络控制系统已在汽车制造、火炮系统^[2-4]等复杂控制系统中得到成功应用.

相对于传统控制系统,通信网络的引入使得网络控制系统的分析与设计变得更加复杂^[1].特别地,通信网络的带宽不仅有限且为网络中所有节点

收稿日期:2014-03-10

基金项目:国家自然科学基金项目(60974005,61473265);河南省教育厅科学技术研究重点项目(13A520379)

作者简介:李健勇(1969—),男,河南省孟州市人,郑州轻工业学院副教授,硕士,主要研究方向为网络控制与计算机网络.

共享,当传感器、控制器和执行器节点之间通过网络相互通信时,因为网络拥塞、数据碰撞和丢失等原因,不可避免地会造成不确定传输时延、时序错乱和数据丢包,导致网络控制系统失去定常性、完整性、因果性和确定性,从而使其动态性能大大降低,甚至变得不稳定。

为了提高网络控制系统的动态性能,需要对网络时延进行建模和补偿。目前对网络时延的分析和建模已经取得了研究成果。J. B. Nilsson^[5]提出了网络时延的 Markov 模型,并基于随机性理论对网络控制系统进行了分析。文献[6]建立了网络控制系统长时延随机模型。文献[7]根据试验数据建立了网络控制系统的平均时延模型并进行了预测控制研究。王天宝等^[8]研究了包含丢包情形的非均匀网络控制系统离散数学模型。目前,在网络控制系统研究中常见的网络时延建模方法主要有 2 种:一是在节点处添加缓冲区,将网络随机时延转变成定值,但这种方法会人为造成系统时延的增加;二是假定时延的分布符合某种已知的分布,但网络时延具有典型的随机性和不确定性,该假设不符合实际随机时延的分布情况,基于这种时延模型所设计的控制器在实际系统中往往难以取得良好的控制效果。

本文在对网络随机时延产生的原因和时延的主要组成进行分析的基础上搭建网络时延采集试验平台,通过试验获取真实网络系统的随机时延数据并研究其分布情况,进而根据采样的网络时延的分布建立时延的数学模型,以期对网络时延预测和补偿控制研究提供参考。

1 网络时延分析

图 1 所示为典型的网络控制系统结构图。

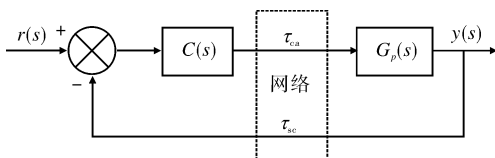


图 1 网络控制系统结构图

网络控制系统中数据和信号通过通信网络传输时不可避免地存在时延,网络时延主要包括节点执行时延和数据传输时延。假设控制器、执行器和传感器节点的执行时延分别为 τ_c, τ_a, τ_s , 从传感器到控制器的传输时延为 τ_{sc} , 从控制器到执行器的传

输时延为 τ_{ca} , 网络控制系统的总时延可以表示为

$$\tau = \tau_{ca} + \tau_{sc} + \tau_c + \tau_a + \tau_s$$

如果软件、硬件选择合适,则传感器和执行器节点的执行时延较小,在网络时延分析过程中可以忽略不计。控制器节点的执行时延 τ_c 与控制算法的复杂程度以及对网络的实时性要求有关。如果控制算法复杂且系统实时性要求较高,则需要考虑计算控制器时延 τ_c 的影响;如果时延 τ_c 较小而传输时延很大时,可忽略不计。

显然,传输时延是网络控制系统时延的主要组成部分且具有很强的随机性。为了定量分析网络时延的组成,考虑图 2 所示第 k 个采样周期网络节点的数据传输过程,其中 t_k^{sc} 为传感器节点发送数据包的时间, t_k^{cs} 为控制器节点收到传感器节点发送的数据包的时间, t_k^{cf} 是控制器节点将控制信号发出的时间, t_k^{as} 是执行器节点接收到控制信号的时间。

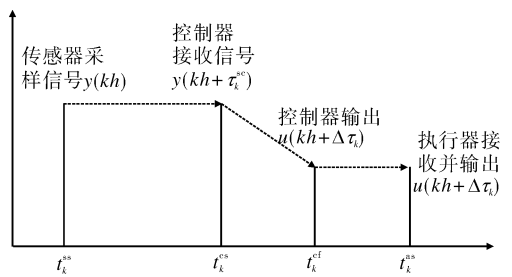


图 2 网络控制系统中第 k 个采样周期节点数据传输时序

由图 2 可知,在 1 个周期内,有

$$\tau_k^{sc} = t_k^{cs} - t_k^{ss}$$

$$\tau_k^{ca} = t_k^{as} - t_k^{cf}$$

$$\tau_k^c = t_k^{cf} - t_k^{cs}$$

如果网络系统中各节点同步,理论上可以根据数据包的时间戳数据得到系统在 k 时刻 $t_k^{ss}, t_k^{cs}, t_k^{cf}, t_k^{as}$ 的值。但实际上 τ_k^{ca} 对于控制器来说是即将发生的时延,在本采样周期内不可测量,所以影响网络控制系统动态性能和稳定性的主要因素是 τ_k^{ca} 。在实际系统控制中,往往采用预测方法来近似地估计 τ_k^{ca} 的大小。

2 传统时延分布模型

为了准确地估计和预测网络时延,研究时延对网络控制系统的影响,需要建立网络时延的分布模型。显然,通信协议、节点调度策略、系统中所采用的设备等都影响时延分布,因此,常见的网络时延

模型主要有固定时延模型、相互独立的随机时延模型和 Markov 时延模型。

2.1 固定时延模型

固定时延模型是对网络系统的随机时延进行分析和建模中最简单的模型。它将一定范围内不断变化的时延转化为一个定值,该定值一般为有界随机时延的上界。考虑到实际网络控制系统中时延具有典型的随机性,要将随机时延转化为固定时延,就需要在网络控制系统各节点中添加数据缓存,当数据缓存的长度大于最差情况下的时延,就可以将网络系统的传输时延转换成固定时延。固定时延建模方法可以将时变非线性网络控制系统转化为具有固定时滞的线性系统,能有效降低网络控制系统分析和设计的难度。但是数据缓存的引入会增大网络时延,降低系统的实时性。

2.2 相互独立的随机时延模型

网络控制系统中造成网络时延的因素很多,比如网络通信状态是否空闲、网络中数据传输是否成功,传输失败后是否重发,重发时若 2 个以上的节点同时发送数据就会造成数据冲突,发生冲突时哪个节点等待、等待多少时间等,这些问题都会导致网络时延的随机性。在建立网络时延模型时,一般假设网络时延符合某种概率分布,但每个采样周期的时延是相互独立的。

2.3 Markov 时延模型

在假设时延分布互相关时可以建立 Markov 时延模型,该模型中每个采样周期的传输时延都与以前时刻的时延相关,其概率关系用 Markov 链表示。具体地,设网络控制系统时延的 Markov 序列为 $\{r_k\}$,有

$$P(r_{k+1} | r_k, r_{k-1}, \dots, r_1) = P(r_{k+1} | r_k)$$

其中, $P(r_{k+1} | r_k)$ 为转移概率, r_k 为 Markov 状态, r_k 在有界范围内取值,令

$$r_k \in \{1, 2, \dots, s\}$$

$$q_{ij} = P(r_{k+1} = j | r_k = i)$$

则 q_{ij} 满足

$$\sum_{j=1}^s q_{ij} = 1 \quad q_{ij} \geq 0$$

Markov 概率分布向量的概率分布为

$$\begin{cases} \alpha(k) = [\alpha_1(k), \alpha_2(k), \dots, \alpha_s(k)] \\ \alpha_i(k) = P(r_k = i) \\ \alpha(k+1) = \alpha(k)Q \end{cases}$$

其中 Q 为概率转移矩阵。

3 网络时延试验测试及建模

为了验证传统时延分布模型的有效性,笔者搭建试验平台对网络传输时延进行测试和分析,并以实际测试数据为基础提出新的网络时延分布模型。

3.1 时延分布试验测试

时延分布试验测试平台结构如图 3 所示。

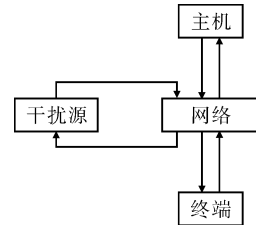


图3 网络时延分布试验测试结构图

其中互相通信的 2 个网络节点分别为主机和终端,主机节点采用时间驱动方式,终端节点采用事件驱动方式,通信采用 CSMA/CD 通信协议,速率为 80 000 b/s。当终端节点收到主机节点发送的数据时,不对数据进行操作,直接转发给主机,主机节点根据时间戳计算出信息往返传递的实际通信时延。在数据传输过程中加入干扰源,干扰源节点会随机地向通信网络发送数据占用信道,从而模拟真实网络控制系统的通信状态。

试验测试网络时延分布结果如图 4 所示。采集的时延数据为 100 组,图中网络时延为 0,表示该时刻数据发生丢包。具体时延数据如表 1 所示。

由表 1 可以看出:网络控制系统的随机时延是有限的随机数,采用固定时延模型显然不能表征时延特性;时延随着通信距离的增加而增加,网络时延之间具有一定的相关性;数据在通信过程中会发生丢包,通信距离越远,同一时刻访问终端的节点越多,数据丢包越严重。但是在 Markov 时延模型中难以表征丢包特性。

根据时延分布试验测试结果,在对网络时延建模时,需要将其表达为有界、随机、时延之间互相关且符合某种未知分布的、存在一定丢包概率的模型,从而更加准确地描述真实时延的分布情况。

3.2 网络时延建模

根据试验测得的实际网络系统时延分布情况,假定网络时延是有界的,时延之间具有某种未知关系的模型,可以建立网络系统的随机时延模型如下:

$$\tau(k+1) = \text{sat}(x, \tau_{\max}) = \begin{cases} \tau_{\max}, & x > \tau_{\max} \\ x, & \tau_{\max} \geq x \geq \tau_{\min} \end{cases}$$

$$x = \varphi(m)\tau(k)$$

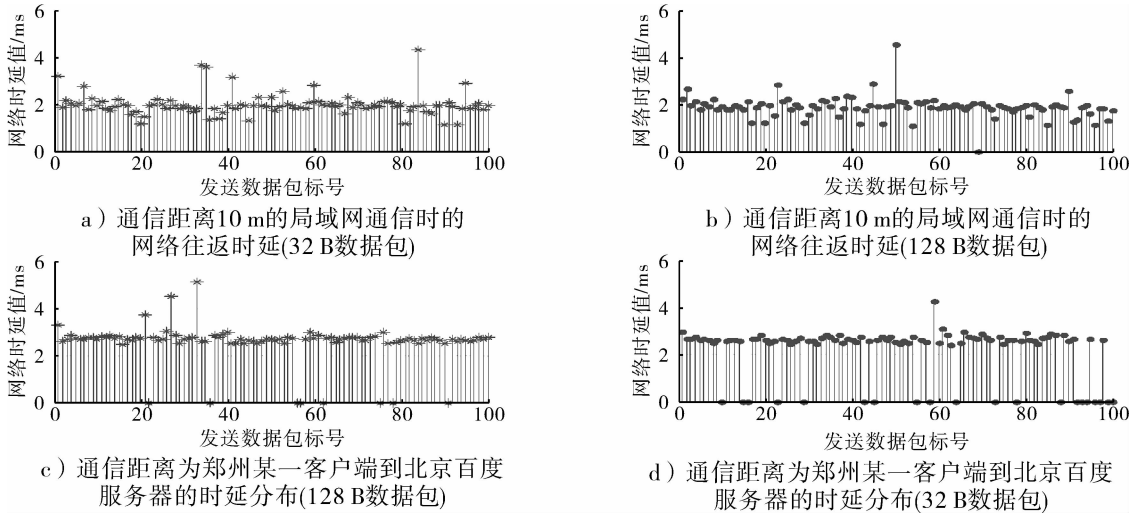


图4 试验测试网络时延分布结果

表1 4种条件下网络时延数据统计表

组号	主机地址	终端地址	网络类型	数据包尺寸/B	最小时延/ms	最大时延/ms	平均时延/ms	时延方差	丢包率/%
1	172.21.2.139	172.21.2.156	LAN	32	1.085	4.311	1.974	0.477	0
2	172.21.2.139	172.21.2.156	LAN	128	1.078	4.545	1.893	0.427	1
3	172.21.2.139	119.75.217.56	WAN	128	12.279	25.516	13.805	1.758	8
4	172.21.2.139	119.75.217.56	WAN	32	12.012	21.218	13.374	1.107	20

其中, $\tau(k+1)$ 为下一时刻的时延值, $\varphi(m)$ 为时延之间的关系矩阵, m 为阶数, τ_{\min} 和 τ_{\max} 分别表示网络时延的最小值和最大值. 基于该模型, 当时延值大于 τ_{\max} 时, 认为系统发生丢包, 将当前时刻的时延值设为 τ_{\max} . 关系矩阵 $\varphi(m)$ 可以根据网络控制系统结构和特性以及所采用的时延预测算法进行动态调整.

4 结论

本文针对网络系统随机时延产生的原因和组成进行了讨论, 分析了目前随机时延常见模型以及各建模方法的利弊. 通过搭建试验平台测试网络时延的实际分布情况, 并在此数据基础上建立了网络时延的模型, 该模型能够更为完整地表述实际网络时延的特征, 为网络时延预测和补偿控制器设计提供参考.

参考文献:

[1] You K Y, Xie L H. Survey of recent progress in networked

control systems [J]. Acta Automatica Sinica, 2013, 39 (2) 101.

[2] 南金瑞, 孙逢春, 王建群. 纯电动汽车电池管理系统的设计及应用[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2007, 47 (S2): 1831.

[3] 焦晓伟, 刘志远, 麻亮. 车身网络控制系统开发的模块化设计方法[J]. 控制工程, 2009, 16(S1): 67.

[4] 范志国, 李菊香, 刘琮敏, 等. 大口径自行火炮弹药自动装填控制系统网络化设计[J]. 火炮发射与控制学报, 2012(3): 41.

[5] Nilsson J B, Wittenmark B. Stochastic analysis and control of real time systems with random time delays [J]. Automatica, 1998, 34(1): 57.

[6] 樊卫华, 蔡骅, 陈庆伟, 等. 时延网络控制系统的稳定性[J]. 控制理论与应用, 2004, 21(6): 880.

[7] 王国敬, 穆志纯. 基于网络控制系统平均时延的模糊控制器设计[J]. 控制与决策, 2009, 24(8): 1214.

[8] 王天宝, 吴成东, 张云洲, 等. 具有丢包和非均匀分布时延的网络控制器设计[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2012, 33(8): 1084.

基于软开关技术的交流调速 系统逆变电路控制的改进

王宏, 吴艳敏, 王子成, 张宁, 戚博文

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:以异步电机为被控对象,设计了一种基于辅助二极管谐振极逆变器(ADRPI)的新型软开关三相逆变器及其驱动控制电路,并在实验基础上对设计的逆变电路及驱动控制电路提出了改进措施,即采用新型的软开关逆变电路及对驱动控制电路中元器件参数进行选优.实验结果证明,ADRPI软开关逆变电路输出波形中的尖峰脉冲得到了有效抑制,改善了逆变电路的输出特性,提高了输出电流的质量.

关键词:软开关技术;辅助二极管谐振极逆变器;交流调速系统;电流质量;逆变电路

中图分类号:TM464 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.013

Research on improvement of the AC drive system inverter circuit control based on soft-switching technology

WANG Hong, WU Yan-min, WANG Zi-cheng, ZHANG Ning, QI Bo-wen

(College of Electric and Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Using an asynchronous motor as controlled object, the new ADRPI soft-switch three-phase inverter circuit and the actuation control circuit diagram of inverter electric circuit were designed, and based on many experiments for inverter circuit design and driving control circuit the concrete improvement measures were proposed, using the new type of soft switch inverter circuit and the selection and design of the drive control circuit component parameters. The experimental results showed that pinnacle impulse from the inverter circuit output signals of ADRPI soft-switch inverter circuit was restrained and the inverter circuits output characteristic was improved, so the quality of output current of inverter has been obviously improved.

Key words: soft-switch technology; auxiliary diode resonant pole inverter(ADRPI); AC drive system; electric current quality; inverter circuit

0 引言

当前,电力电子技术及其器件制造技术不断发

展,先进的控制理论与技术不断推出.与此同时,电力传动领域的主体也发生了变化,交流传、动已经取代直流调速.虽然矢量控制、直接转矩控制 DTC

收稿日期:2014-02-19

基金项目:国家自然科学基金项目(U1304620);河南省教育厅科学技术研究重点项目资助计划项目(14A413002)

作者简介:王宏(1977—),男,河南省平顶山市人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为计算机控制及自动化检测.

(direct torque control) 控制等先进控制技术已经应用到电动机特别是交流电动机的实际控制中,但其控制核心都是通过系统电路中反馈的电流信号以及电压信号来计算转矩、磁链和磁链角等参数,所以,要实现对电机的高性能控制,提高系统电路中逆变器或者逆变电路的输出电流信号和电压信号的质量非常重要.然而,目前在交流调速系统中使用较多的是电压型逆变器,该逆变器通用性强、性价比高、易于控制,但也存在电子器件开关频率低、电流谐波分量、噪声污染严重等问题.随着微电子技术的飞速发展,电力电子电路越来越倾向于高频化,特别是在适用于中小功率场合的交流调速系统逆变电路中,开关器件特别是以金属-氧化层半导体场效应晶体管 MOSFET (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) 为代表的一些全控型器件,由于自身存在输入阻抗高且含有寄生电容等特性,在开关管快速开关时往往会对其逆变电路的输出电压和电流质量产生较大影响.此外,逆变电路设计合理与否以及实际采取控制方式的不同也会对其输出特性产生影响^[1].所以在当前开关频率较高的情况下,为了改善传统逆变电路电流的输出波形,即抑制输出电流的尖峰脉冲,应提高电流的输出质量,真正实现对电动机的高性能控制.本文以异步电机为被控对象,通过对交流调速中影响逆变器输出特性成因的研究和分析,将 ADRPI 软开关技术应用到逆变电路的设计中,并对交流调速系统的逆变电路及其驱动控制电路进行改进,以期使逆变电路的输出特性得到有效改善,达到预期效果.

1 逆变电路电流质量及其输出特性分析

1.1 影响电流质量的原因分析

实际环境中,逆变电路在交流电机调速系统中占有重要的地位,其性能直接决定输出电流的质量,而逆变电路输出电流往往又影响对交流电机的控制,即对交流电机的调速.因此,分析交流调速中影响逆变器输出电流质量的原因,有助于提高逆变器输出电流的质量,实现对电机的高性能控制.实际应用中多采用图 1 所示的逆变电路来实现对电机的高性能控制^[2].

由图 1 可以看出,在电动机控制系统中,需要从逆变输出电路采集电流信号,然后通过 CPU 控制电子器件的开关时间,从而实现对电动机的控制.因此,逆变器输出电流质量的好坏将直接影响到电动

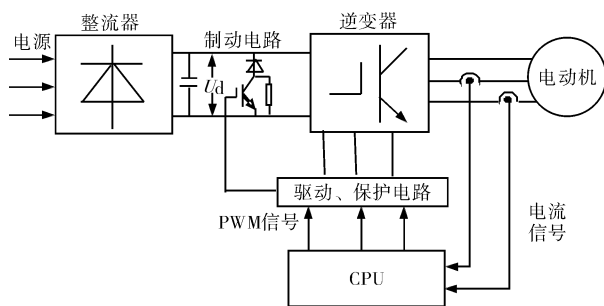


图 1 电动机控制逆变电路结构图

机的控制效果.但是,实际输出的电流往往含有尖峰脉冲和噪声污染,此外,导致逆变电路输出电流质量不高的因素还有很多^[3]:

- 1) 由于电力电子器件内寄生电容的存在,往往容易产生开关噪声;
- 2) 周围设备或装置出现的浪涌电压对逆变电路工作的影响;
- 3) 电机内存在寄生电容、电感以及电路中相互之间的耦合作用;
- 4) 逆变电路死区可能引起交越失真等现象;
- 5) 设计逆变电路时,拓扑结构、开关器件的选型,开关特性、驱动控制电路和控制策略的不同,以及电路耦合作用等,都可能导致逆变电路输出电流波形的差异.

1.2 三相逆变电路输出特性分析

近年来,在现代高性能交流调速系统中,电压型逆变器是非常普通也是应用较为广泛的一种逆变器,但是其性价比却是较低的;另外,在实际应用时,这种逆变器也存在工作频率不高、容易产生谐波和噪声等问题.

为了使研究结果具有代表性和普遍性,更适用于中小型逆变调速系统,笔者以 4 kW 普通三相异步电机为被控对象进行相关实验,开关器件选用 MOSFET 管,连接方式为星形连接,其拓扑结构如图 2 所示^[4].

在使用电力电子开关器件的逆变电路中,器件

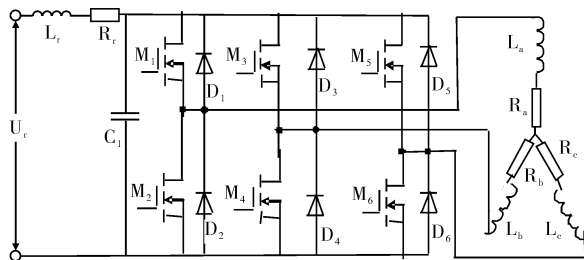


图 2 基于 MOSFET 管的电压型逆变电路拓扑结构

的开关瞬间往往容易对电路产生较大的影响,特别是对逆变电路输出电流影响较大.按图2所示结构对三相逆变电路进行实验,并依次采用6阶梯波、正弦脉冲宽度调制SPWM(sinusoidal pulse width modulation)波和DTC下的控制信号,实际测得的逆变电路输出电流波形如图3所示,通过图3中3种输出电流波形的对比可以发现^[5]:在图a)中,伴随着开关器件的每一次开通和关断,其输出电流也随之产生一些尖峰脉冲,尖峰脉冲的幅值往往可以达到正常值的几倍;与此同时,随着器件的快速切换,产生尖峰脉冲的数量也在不断增加.在图b)中,其开关切换的频率明显比图a)的切换频率高得多,所以其产生的电流尖峰脉冲也远多于图a).在图c)中,很明显可以看出其器件的开关切换也是较为频繁的.所以,从以上实验结果可知:伴随着器件的开通和关断,输出电流往往会随之产生一个尖峰脉冲,且两者是成正比的关系,与此同时,与电感的耦合作用产生的电流尖峰脉冲也会引起电流的波动.

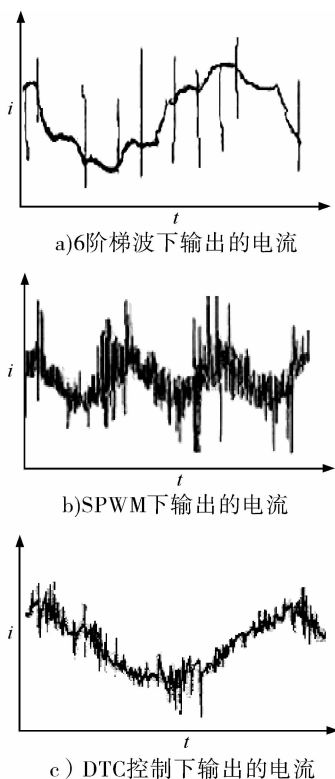


图3 普通三相逆变电路实验波形

2 基于ADRPI的软开关三相逆变器及其驱动控制电路设计

2.1 ADRPI 拓扑结构

如图4所示为ADRPI一条变换桥臂的拓扑结

构示意图,其拓扑结构中包括双极性晶体管 VT_1 、 VT_2 和反并联二极管 VD_1 、 VD_2 ,以及由电感 L 和电容 C_3 、 C_4 组成的具有谐振和储能作用的LC谐振电路.另外,起到钳位作用的二极管 VD_3 和起续流作用的二极管 VD_4 分别与 C_3 、 C_4 并联,电容 C_1 、 C_2 为 VT_1 、 VT_2 实现无损耗关断缓冲的功能^[6].

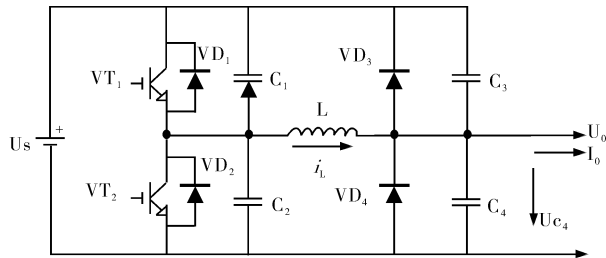


图4 ADRPI 拓扑结构图

ADRPI作为软开关逆变器当中的典型,不仅其拓扑结构简单,而且本身具有的3个桥臂还可以单独进行各种操控,此外还具有电压应力不高等显著优点.故本文基于ADRPI进行软开关三相逆变器及其驱动控制电路的设计.

2.2 软开关三相逆变器设计^[7]

在具体设计软开关逆变电路时,选用性价比比较高且适合逆变电路的开关器件十分重要.结合本研究的目标和内容,且为了保持与之前普通三相逆变电路选择的开关器件一致,笔者选择使用MOSFET管(型号为IRFP460)作为开关器件.该管属于电场控制型、单极型导电方式,具有输入阻抗高、抗辐射能力强、体积小、噪声低、热稳定性好、可靠性高、便于集成等优点.

此外,为了保证开关管 VT_1 和 VT_2 实现零电压或零电流软开关操作的可靠性,零电压操作必须要检测电容电压.本设计采用CHV-100型电压传感器,该电压传感器是一种原副边电路绝缘的传感器,其主要特点是可精确测量直流电压、交流电压,以及脉动电压或者小电流.

图5所示为基于ADRPI的软开关三相逆变电路的电路图.

2.3 驱动控制电路的设计

开关器件的开关特性往往会对逆变电路的输出电流产生影响,这与器件自身特性有关,还与开关管的驱动控制电路有关,所以选用和设计性能较好的驱动控制电路有助于提高器件的开关特性,进而改善逆变电路的输出特性,提高系统的工作效率和可靠性.目前,适用于MOSFET管的驱动控制电路较多,如图6所示是比较典型的3种^[8].其中,

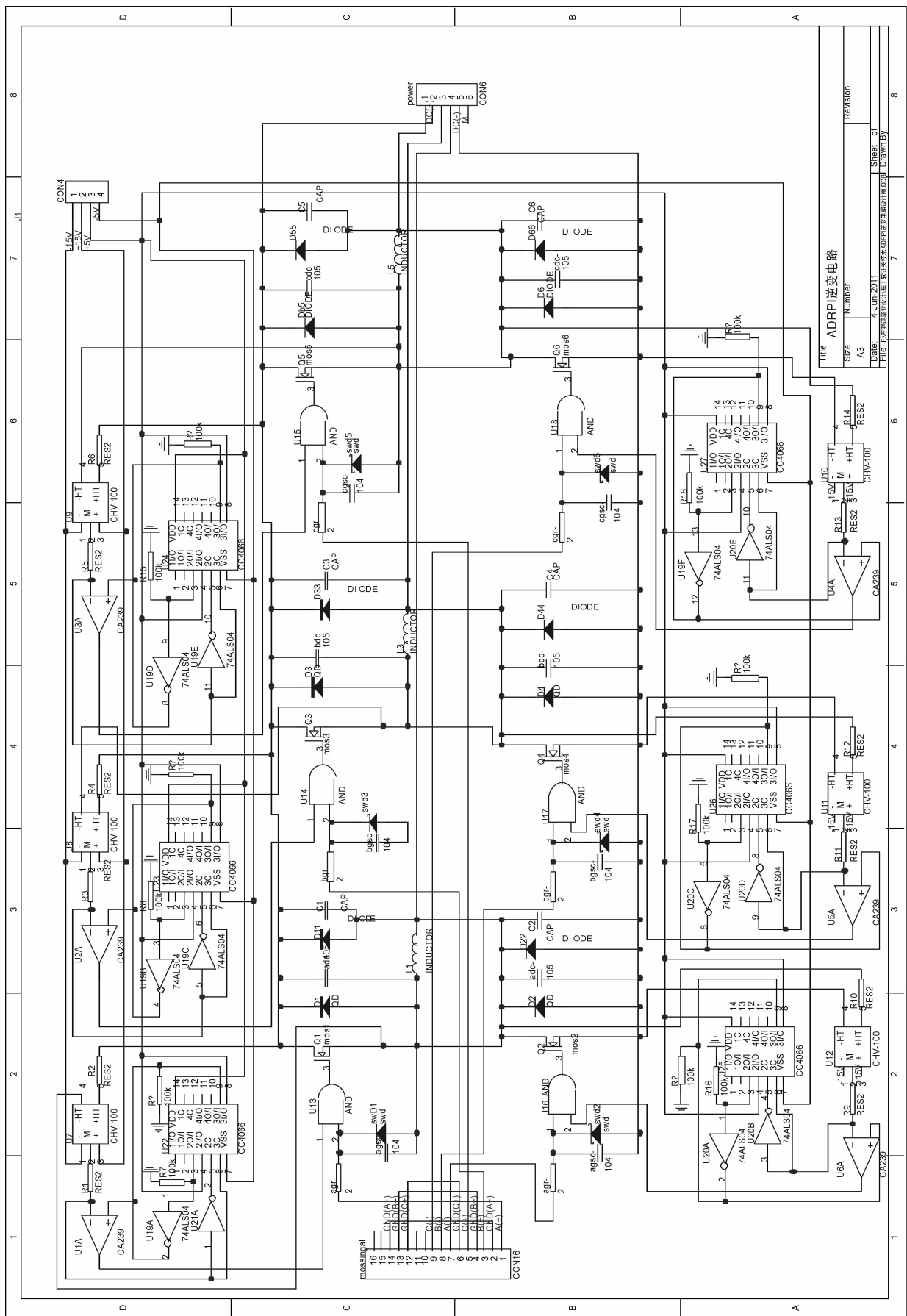


图5 基于ADRP7的软开关逆变电路图

图 a) 是采用推拉式的驱动电路, VT_1 和 VT_2 的组合方式有助于减小开关的关断时间, 适用于功率较大的场合, 但这种电路结构也存在易受外界干扰以及容易损坏的不足. 图 b) 是采用光电隔离的驱动控制电路, 其中光耦器件的作用是隔离驱动电路和控制电路, 该电路不但结构比较简单而且不易受外界干扰, 工作可靠性较高, 比较适合于中小功率的场合. 图 c) 是由推拉式与光电隔离式复合而成的驱动控制电路, 实际工作时则是通过 T_1 对 MOSFET 管进行驱动和控制, 该电路工作可靠性较高, 开关管的开关时间不长, 但电路结构比较复杂且不适合于小功率的场合^[6]. 所以, 本设计采用图 b) 所示的驱动控制电路.

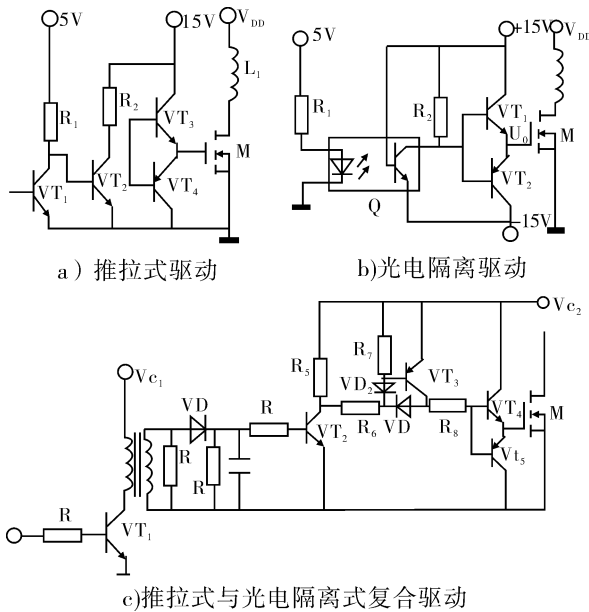


图 6 典型的 MOSFET 管驱动控制电路

图 7 所示为基于 ADRPI 的软开关逆变器驱动控制电路图^[9].

3 ADRPI 软开关逆变电路的输出特性

在开关频率较高的情况下, 设计和采用的逆变电路、驱动电路、控制方式和开关器件是否合理, 以及使用开关器件时是否考虑开关特性及其与逆变电路的耦合作用, 都将影响逆变电路输出电流的质量^[10]. 为了改善逆变电路输出电流的质量, 在多次实验的基础上, 笔者对驱动控制电路和逆变回路进行了改进并最终设计完成了基于 ADRPI 的软开关三相逆变电路及其驱动控制电路, 主要的改进措施见表 1.

表 1 逆变电路及其驱动控制电路主要改进措施

具体改进措施	改进的效果
栅极串接防振电阻(2 Ω)	MOSFET 管的开关特性提高(减小寄生振荡的负面影响)
栅源极之间接中和电容(0.1 μF)	使过流脉冲电压上升变缓, 提高输出电流的质量
栅源极之间接快速稳压二极管(15 V)	进一步减小了开关管的尖峰电压
漏源极之间接一电阻(20 Ω)和一电容(1 μF)	起到浪涌吸收器的作用, 有效降低峰值漏极电压
漏源极之间接齐纳二极管	截去冲击峰值电压地并吸收电感储存的能量, 有效地吸收漏源电压暂态引起的电压脉冲

为了保持一致, 在对相关电路进行具体改进之后, 所采用的驱动控制信号还为上述 3 种控制信号, 在这 3 种信号作用下进行的 ADRPI 逆变电路实验得到的输出电流波形如图 8 所示. 通过图 8 与图 3 的对比可以发现: 采用新型的 ADRPI 软开关逆变电路替代传统的逆变电路, 特别是在软开关逆变电路以及其驱动控制电路中使用的 MOSFET 开关管栅极、漏极, 以及在源极 3 个极之间添加相应的电阻、电容等元器件后, 在开关切换时刻的电流尖峰脉冲得到了明显的抑制, 也更接近正弦波, 输出电流质量有较大提高, 输入波形基本可以被采集并作为控制电机的信号使用, 为研究交流调速的实际应用提供了很好的参考^[11].

4 结语

本文在对比分析影响逆变电路输出特性原因特别是针对普通逆变电路在不同控制波形下表现出的不同输出特性的基础上, 设计完成了基于 ADRPI 软开关技术的交流调速系统逆变电路及其驱动控制电路, 并在多次实验的基础上对逆变电路进行了改进. 实验结果表明, 在开关频率较高的情况下, 基于 ADRPI 软开关的逆变电路不但工作可靠, 控制方便, 还能有效抑制输出电流波形中的尖峰脉冲, 提高输出电流的质量, 进而实现对交流调速系统电动机的高性能控制.

参考文献:

[1] 黄莉, 杨建红, 黄宜坚. 基于关联维数的交流接触器故障噪声起因分析[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2012, 27(2): 36.
 [2] 张恕远, 丁电宽, 黎亚元. 改善逆变器电流检测质量的

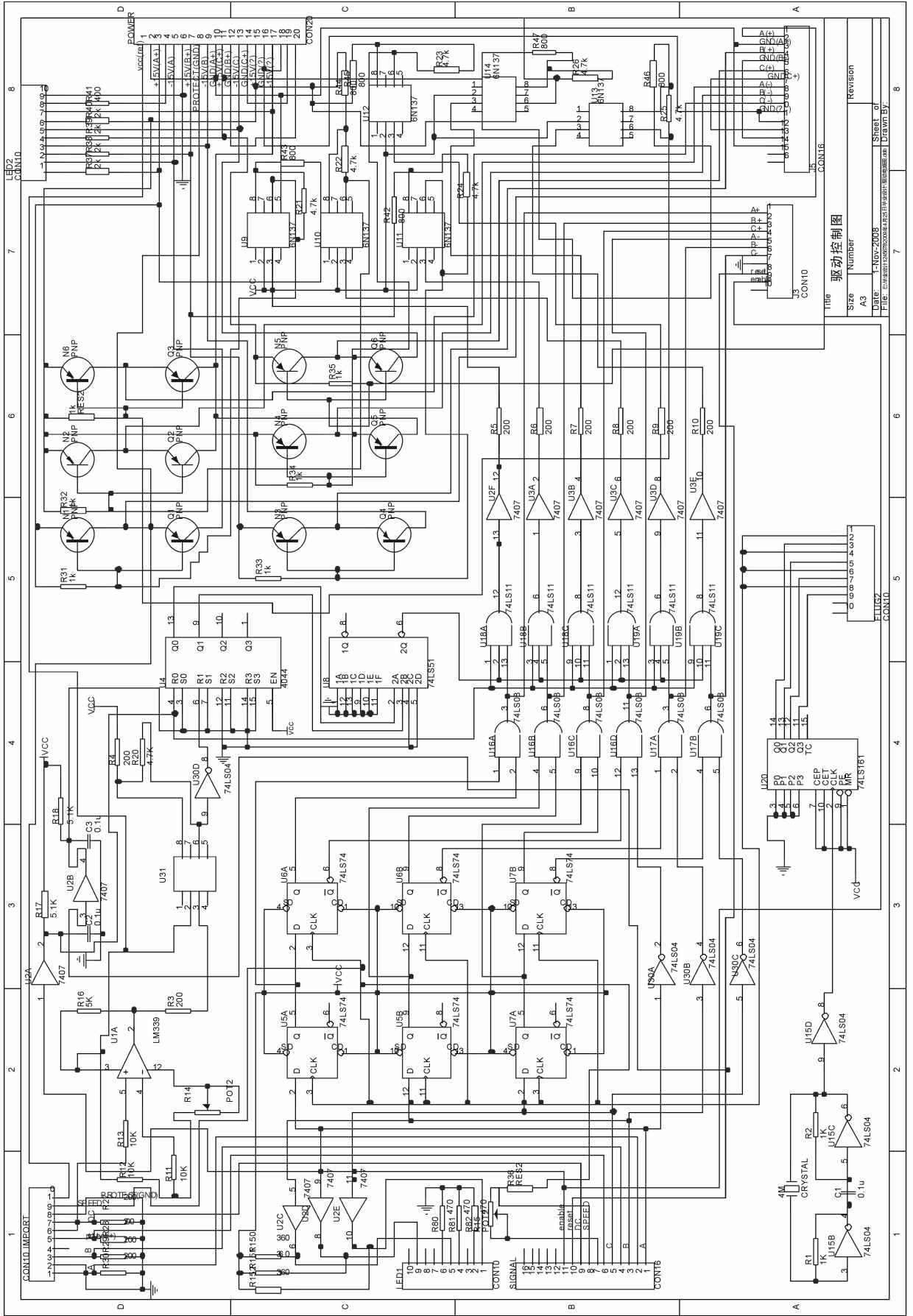


图7 基于ADPPI的软开关逆变电路驱动控制电路图

驱动控制图

Title	Revision
Size	Number
A3	
Date	Sheet of
1-Nov-2009	8
File: E:\asrc\2009\200911\paper\temp\asrc1 Drawn by:	

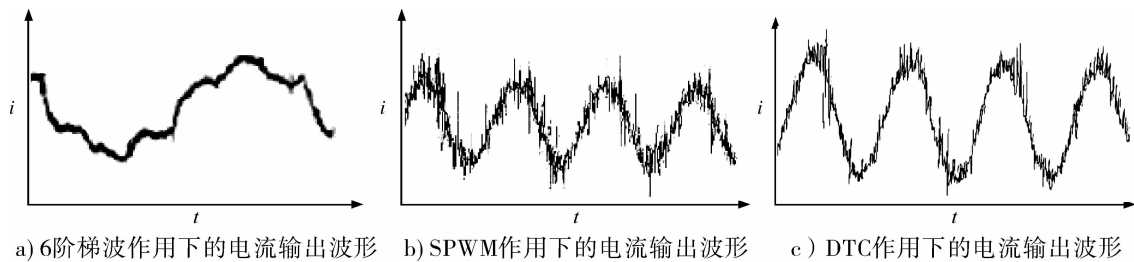


图8 改进后的三相逆变电路输出的电流波形

研究[J]. 电机与控制学报, 2006, 10(1): 40.

- [3] 丁电宽, 黎亚元. 基于 MOSFET 管的电压型逆变器电流质量的改进研究[J]. 电工技术杂志, 2004(3): 56.
- [4] 戴巨川, 吴新开, 文丽. 电压型逆变器电流实时检测质量改善研究[J]. 电力电子技术, 2008, 42(2): 60.
- [5] 贾满满. EPS 的相位超前补偿及模糊自适应 PID 控制[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2013, 28(5): 93.
- [6] 秦森, 张恕远, 陈小静. 辅助二极管谐振极逆变器中零电压检测问题的研究[J]. 电测与仪表, 2010, 47(531): 70.
- [7] 王宏. 基于软开关技术的交流调速系统逆变电路的研

究[D]. 成都: 西华大学, 2007.

- [8] 王金梅, 贾周, 师洪涛. 辅助谐振软开关逆变电路的设计与实现[J]. 武汉大学学报: 理工版, 2010, 56(6): 667.
- [9] Thou thong P, Real S, Davit B. Control algorithm of fuel cell and batteries for distributed generation system[J]. IEEE Trans on Energy Converse, 2008(23): 111.
- [10] 丁电宽, 许树玲, 黎亚元, 等. 基于 MOSFET 管的电压型逆变器开关特性研究[J]. 陕西理工学院学报, 2006, 22(1): 22.
- [11] 李刚, 李佳. 一种改变逆变器输出电流波形的新方法研究[J]. 电力电子技术, 2010, 44(9): 36.

(上接第 45 页)

经过 3 a 的实际运行, 卷烟条盒输送线条盒堵塞数量明显降低, 原来每次堵塞平均使 300 条烟形成残烟, 现在按每月少堵塞 2 次, 减少 600 条残烟计算, 每年可减少堵塞 7 200 条卷烟, 节约产生的经济效益达到 300 000 元. 该装置的使用也缩短了维修时间, 极大提高了生产效率.

参考文献:

- [1] 江志凌. 基于 ControlNet 的条包自动化输送线的设计与实现[J]. 计算机与数字工程, 2005, 33(12): 158.
- [2] 李学军, 张宝. 条烟输送线分道部件的改进设置[J]. 西南科技大学学报, 2013, 26(2): 61.
- [3] 黄德良, 杨文雷, 刘蔚业. ZB25 型包装机[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2001.

新型复合参数循环冷却水智能加药系统设计

黄春, 姚莉娜, 方洁, 吴艳敏, 崔光照

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:针对国内火电厂循环冷却自动加药装置普遍存在参数单一、无法实时监测等问题,设计了多参数监测的新型循环冷却水智能加药系统:在传统检测参数的基础上,通过动态模拟实验,提出表征水质的新型核心参数 pH 值、电导率和 ORP,并建立相关数学模型;设计模拟换热装置,优化模糊自适应控制算法,建立专家诊断系统.实际运行结果表明:本方案工作速度快、智能化程度高,可以根据系统的水质特点和运行状况,给出最佳加药方案,与传统加药装置相比,可减少药剂成本 25%,节约水资源 31%,降低能耗 20%,大大提高了电厂的经济效益.

关键词:循环冷却水;复合参数;模糊自适应;专家诊断系统

中图分类号:TH89 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.014

Design of the new intelligent dosing system for circulating cooling water based on multi-parameter

HUANG Chun, YAO Li-na, FANG Jie, WU Yan-min, CUI Guang-zhao

(College of Electric and Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Aiming at the common problems that automatic dosing device for circulating cooling water in the field of heat-engine plant in China had a single parameter and was unable to real-time monitoring, a new intelligent dosing system for circulating cooling water basis on multi-parameters was designed. A group of new core parameters were proposed by the dynamic simulation experiments on the basis of traditional detection parameters, such as pH, electrical conductivity, and ORP, and at the same time, the mathematical model was established. The simulated-heat-exchanger was designed which could optimize the self-adapted fuzzy control algorithm and establish the expert diagnosis system. The result of running this system showed that it had high efficiency and intelligence, and could give the optical dosing scheme according to water quality and operation status compared with traditional dosing system, it could reduce the drug cost 25%, save water 31%, and reduce the energy consumption 20%, which improved the economic benefit greatly.

Key words: circulating cooling water; multi-parameter; self-adapted fuzzy; expert diagnosis system

收稿日期:2014-04-23

基金项目:国家自然科学基金项目(60773122)

作者简介:黄春(1979—),女,回族,河南省新乡市人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为控制系统分析与设计、仪器仪表的研制.

0 引言

循环冷却水是火力发电厂重要的冷却介质,如果使用管理不当,会导致沉积物附着、设备腐蚀和微生物的大量滋生,严重威胁和破坏电厂运行的安全性,同时也造成水资源的巨大浪费.传统的循环冷却水水质管理需要人工定时投加缓释阻垢剂和杀菌剂,手工间断取样分析,不但化验程序复杂繁琐,而且当水质发生变化时,关键参数(硬度、碱度、浓缩倍率、氯离子浓度、浊度、药剂浓度等)的监测结果不能及时直接地反应结垢、腐蚀和微生物滋生的程度,不利于在线监测.目前,国内也有少数电厂采用国外自动加药装置,该设备仅以药剂浓度为控制参数,不考虑水质变化程度,而药剂添加浓度已恒定,这样不仅浪费大量的药剂,对水冷凝汽器结垢的管理也无直接监控的参数.因此,研究开发拥有我国自主知识产权的经济、环保型循环冷却水自动加药装置意义重大^[1-7].

基于监控系统阻垢、缓蚀和杀菌的主要任务,在研究传统监测参数的基础上,本文提出表征水质的新型核心参数:pH值、电导率和氧化-还原电位ORP(oxidation-reduction potential),并建立相关数学模型,建立专家诊断系统,远程监管检测数据,实时评估结垢趋势和微生物抑制程度,以使循环冷却水加药装置始终处于最佳加药状态,从而节约药剂,减少污染,解除电厂安全运行的潜在忧患.

1 系统方案设计和工作原理

本文拟设计的新型加药系统为循环冷却水智能加药系统,其工艺流程如图1所示.循环水蓄水池有一定的容量要求,当液面低于下限,补充水阀自动打开,而液面高于上限则自动关闭;由于冷却塔、蓄水池露天敞开,灰尘杂物较多,为便于采样检测,笔者在仪表设备前端均加上多层过滤网,提高设备检测精度,延长设备的使用寿命;模拟换热器用来实时采集循环水温度、流量、蒸汽温度、清洁管热阻,并将这些数据实时传输给计算机,自动计算其污垢热阻,从而评估冷凝器的结垢程度.水质监测部分主要包括循环水的pH值、电导率和ORP的测量,根据预先建立的数学模型,推纳出循环水投放药剂(水质稳定剂和杀菌剂)的浓度和需要的剂量,并由计算机发出指令启动变频器工作,准确高效地

将药剂投入循环水蓄水池.

2 水质关键参数数学建模

目前,循环冷却水的工艺监控有多种标准规范,依据不同的标准规范,设计的水质监测参数也不完全相同,归纳起来主要有碱度、硬度、钙离子浓度、浓缩倍率、氯离子浓度、悬浮物、细菌总数、浊度等,参数多、化验过程繁琐复杂,而且大部分不能够实现在线监测.本文在传统监测参数研究的基础上,通过动态模拟实验,提取出表征水质的新型核心参数:pH值,电导率和ORP,并建立相关数学模型,以实现循环冷却水加药系统的实时智能控制.

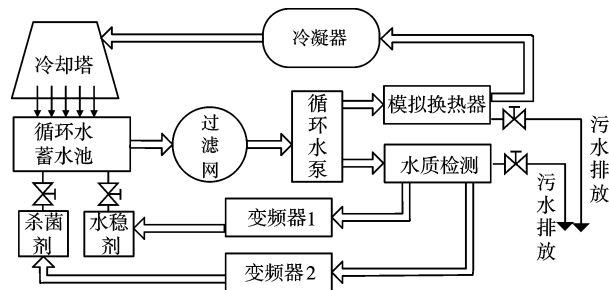
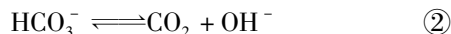


图1 循环冷却水智能加药系统工艺流程

2.1 结垢趋势与pH值的关系

火电厂循环冷却水的结垢成分以碳酸盐为主,传统的监测参数主要以碱度和硬度来表征结垢趋势,本文通过模拟动态实验推导出pH值与硬度、碱度的函数关系.

循环冷却水中碳酸根离子水解反应原理为



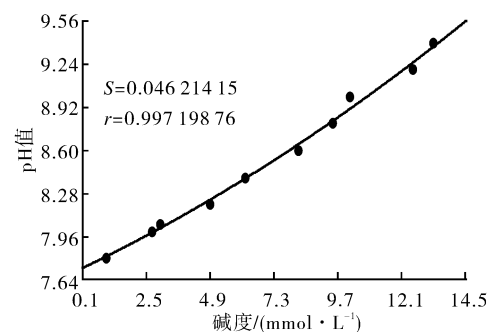
根据溶液中pH值的化学反应机理,可推导得

$$\lg C_1 = \alpha * C + \lg C_2 + \beta \quad (3)$$

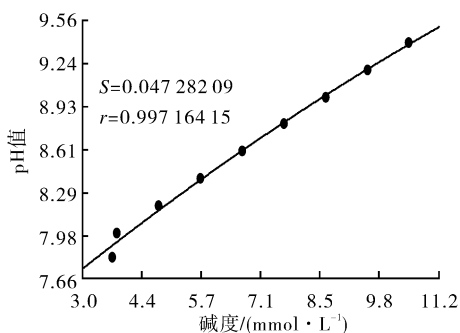
式中, C_1 表示循环水中 CO_3^{2-} 的浓度, C_2 表示循环水中 CO_2 和大气中 CO_2 达到动态平衡时的浓度, α 和 β 为公式推导过程的固定常数, C 为pH值.由③可见,循环冷却水系统中的pH值与 CO_3^{2-} 的浓度成函数关系,与结垢趋势有一定的关联,完全可以取代传统的硬度监测.

通过取样不同品质的3组水样(硬度、碱度、含盐量、pH值均不同),当改变浓缩倍率后,pH值与碱度之间呈函数关系变化,采用CurveExpert进行二次曲线拟合,结果见图2.由图2可知,相关系数均达到99%以上,所以用pH值代替碱度也是合理的.

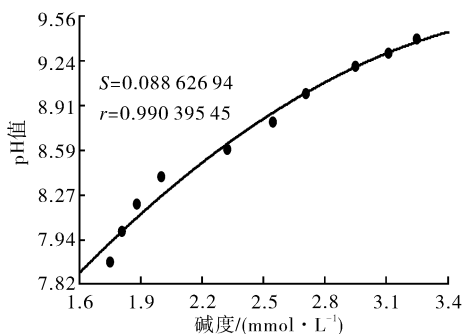
图2a)中高硬度、中等碱度、高含盐量、高pH值水质中pH值与碱度的关系为 $y = 7.717\ 809\ 6 + 0.094\ 602\ 601x + 0.002\ 229\ 237\ 6x^2$;图2b)中等硬度、中等碱度、中等含盐量、中等pH值水质中pH值与碱度的关系为 $y = 6.935\ 538\ 2 + 0.279\ 250\ 54x - 0.004\ 390\ 832\ 4x^2$;图2c)中低硬度、低碱度、低含盐量、中等pH值水质中pH值与碱度的关系为 $y = 5.543\ 127 + 2.522\ 912\ 4x - 0.425\ 285\ 44x^2$.



a)高硬度、中等碱度、高含盐量、高pH



b)中等硬度、中等碱度、中等含盐量、中等pH



c)低硬度、低碱度、低含盐量、中等pH

图2 不同水样pH值与碱度的拟合曲线

2.2 电导率与浓缩倍率的关系

循环冷却水中含盐量越高,导电能力越强,水的电导率也就越高.由于循环冷却水系统水源固定,水中各类成分的比例基本不变,因此,根据水的电导率可以确定水的含盐量.循环冷却水的浓缩倍率是指在该体系中钾离子浓度或氯离子浓度与补充水中该物质的浓度之比,这些物质有较好的稳定

性,当浓缩倍率发生变化时,其他参数随之成比例变化,显然,电导率也跟着变化,通过研究发现,循环水中含盐量的变化规律可以反映电导率的变化规律.选取火电厂常用的水系:长江水、黄河水、水库水、地下水做实验研究,分别测出不同水系的浓缩倍率、含盐量和电导率,采用CurveExpert进行二次曲线拟合,发现电导率与浓缩倍率呈较好的函数关系,如图3所示.图3a)中黄河水电导率与浓缩倍率的关系为 $y = 143.023\ 91 + 798.202\ 58x - 37.947\ 2x^2$;图3b)中长江水电导率与浓缩倍率的关系为 $y = -14.145\ 178 + 367.592\ 75x - 17.243\ 127x^2$;图3c)中水库水电导率与浓缩倍率的关系为 $y = 158.812\ 8 + 175.654\ 11x + 44.405\ 299x^2$;图3d)中地下水电导率与浓缩倍率的关系为 $y = -69.475\ 622 + 942.000\ 92x - 66.777\ 08x^2$.因此,在循环冷却水系统用电导率表征浓缩倍率,既合理又便捷,可为系统最佳加药方案提供科学数据.

2.3 ORP 表征灭菌状况

由于火电厂循环冷却水系统敞开,易受空气中的细菌和微生物污染,加之补充水源中微生物的存在,如不加杀菌剂控制,会影响循环水冷却系统的冷却效果,加快设备的腐蚀,对安全运行带来隐患.传统测量参数为悬浮物、细菌总数等.本项目通过研究ORP与杀菌剂的关系,发现ORP总值可以反映系统灭菌状况.加入药剂NaClO后,当药剂存留时间不同,细菌与ORP有阶段性对应关系,若控制ORP在合适的范围就可以保证良好的杀菌效果.

3 系统控制方案设计

为了合理有效地管理循环冷却水自动加药系统,智能监控部分采用模块化设计思想,将整个系统分为5个模块,即数据采集、智能策略、数据管理、专家诊断、远程传输.数据采集主要指水质参数pH、电导率、ORP的在线监测,以及对模拟换热器污垢热阻的实时监测,并将采集到的数据通过光纤远距离传输到操控室的上位机.由于循环冷却水系统水容积较大,加入药剂后参数变化不会太明显,属于大滞后现象,所以控制策略优先选取模糊自适应原理^[8-9],控制原理如图4所示.图中知识库表征循环冷却水被测参数的目标值,以及调试时的经验值,经过模糊推理和解模糊化的过程,得出PID控制器中比例、积分、微分的参变量,从而自动控制交流变频器,使计量泵达到一定的计量值,实时地给蓄水池补充水和添加药量.经实践运行,系统响应速度

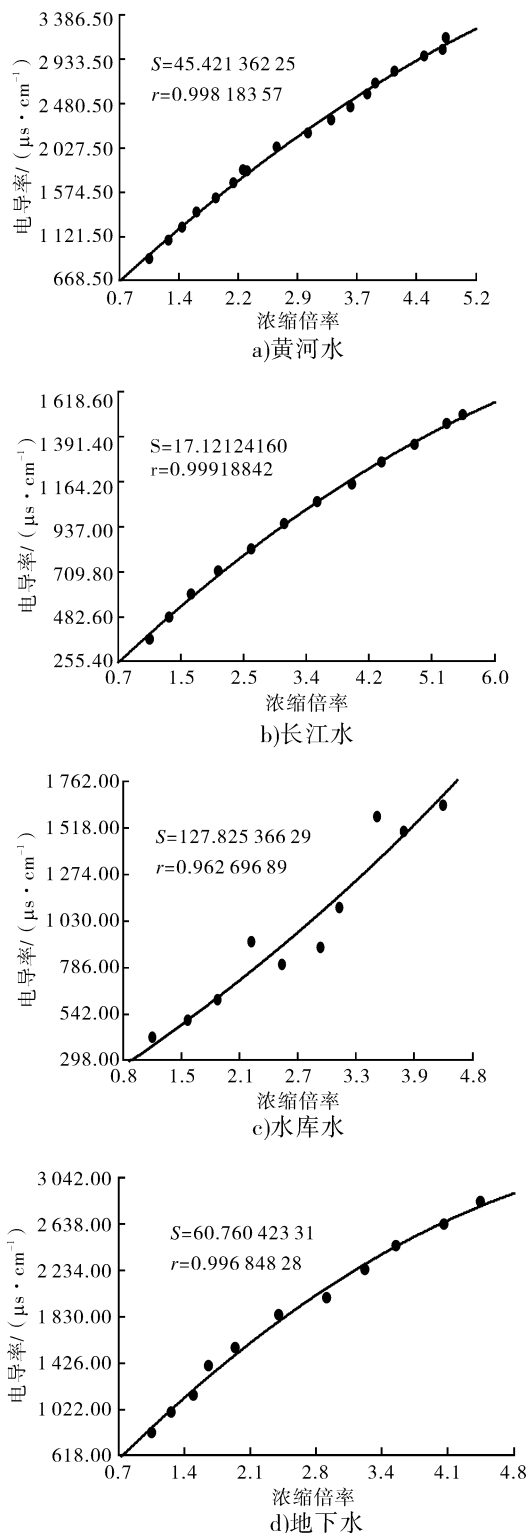


图3 不同水样电导率与浓缩倍率的拟合曲线

快,鲁棒性好。

专家诊断系统主要用于判断循环冷却水系统的故障状况,比如结垢趋势、腐蚀倾向、药剂效果,并给出诊断方案或者报警,给操作者带来方便的同时也为火电厂的安全运行提供保障。另外,系统还

具有实时数据显示、历史数据查询、报表、打印等功能,远程监控中心可以实时查看系统运行情况,并且调取关键数据,给系统或者管理者发送操作命令,数据传输速率每2 min 1次。主控界面如图5所示。

4 系统性能测试与分析

参照国标 50050—1995《工业循环冷却水处理设计规范》,以某电厂1号机组(容量220 MW)为试验点,系统补充水为深井水,阻垢剂用硫酸进行酸化处理,腐蚀试验材质选取 TP316,杀菌剂用 NaClO。运行循环冷却水自动加药系统,通过现场监测,循环水浓缩倍率运行在 2.8~4.3 倍不结垢;pH=8.4~8.7;电导率 $\leq 2\ 215\ \mu\text{s}/\text{cm}$;ORP控制在330~450 mV时,细菌总数呈下降趋势;腐蚀速率 $<0.006\ \text{mm}/\text{a}$,未见超标现象。此外,对该配方下排放的污水进行监测,完全符合《污水综合排放标准》,具有较好的环保性。

本方案可以根据循环冷却水系统的水质特征和运行状况,给出最佳加药方案,工作速度快,智能化程度高,与传统的加药方法相比,可使药剂费用下降25%,能耗降低20%,水资源节约31%。如果某火电厂每年发电 $2 \times 10^6\ \text{kW}$,那么每年关于循环水处理的药剂成本便将近900万元,若药剂费用下降25%,则每年可节省225万元,经济效益显著。

5 结论

本文研制的新型循环冷却水智能加药系统,在传统监测参数的基础上,通过动态模拟实验室,找出适合监测的核心参数:pH值、电导率和ORP,并通过数学建模,找出它们与结垢、腐蚀、微生物滋生状况的关系;同时,根据系统特点设计模糊自适应控制算法优化控制系统。此外,系统具有更为人性化的设计,具有专家诊断、远程监控等功能,方便了系统管理,简化了操作流程,减少了药剂成本,节约了水资源,降低了污水排放量,提高了电厂的经济效益,具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- [2] 张春雷. 循环冷却水处理核心控制的研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2008.
- [3] 叶建军. 自动化装置在循环水处理方案中的应用[J].

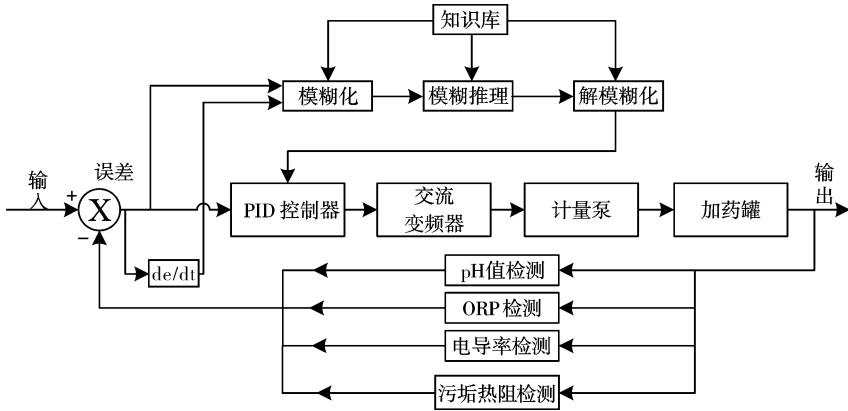


图4 循环冷却水系统控制策略原理图

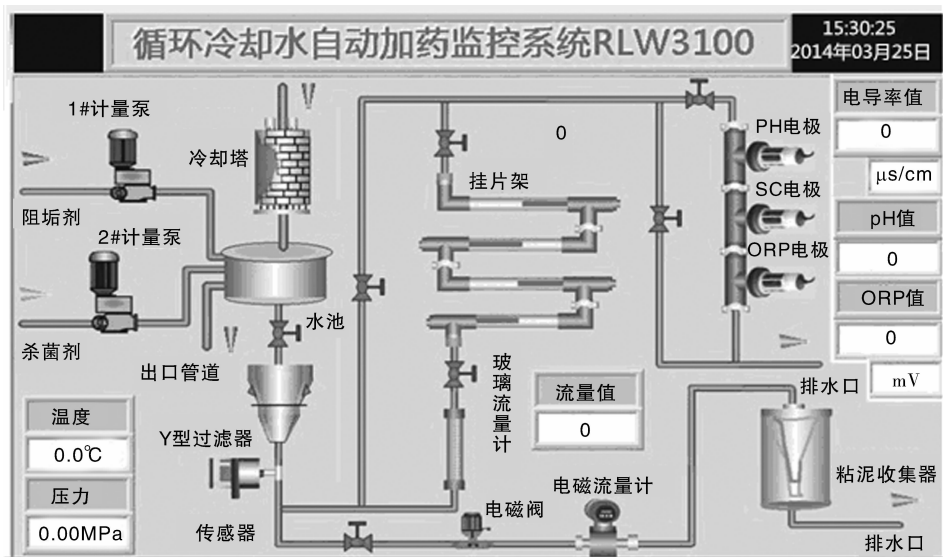


图5 循环冷却水主控界面

工业水处理,2001,21(9):33.

- [4] 曹生现. 冷却水污垢对策评价与预测方法及装置研究[D]. 保定:华北电力大学,2009.
- [5] 田微,戴长虹,玉维友,等. 循环冷却水综合在线监控记录系统[J]. 传感器与微系统,2012,31(4):111.
- [6] 龙荷云. 循环冷却水处理[M]. 南京:江苏科学技术出版社,2001:120-189.
- [7] 侯立刚,许忠仁,王坤明,等. 循环冷却水自动加药控

制系统[J]. 电子质量,2002,15(9):56.

- [8] 路康,闫文科. 模糊PID在真空干燥箱温度控制系统中的应用[J]. 郑州轻工业学院学报:自然科学版,2008,23(2):50.
- [9] 孙君曼,谢泽会,李莉萍,等. 基于生物质锅炉的模糊自适应PID控制系统仿真研究[J]. 锅炉技术,2010(1):9.

基于 ARM + FPGA 的多参数水质监测仪的设计

黄智勇, 张孝强, 严丽, 王启志

(华侨大学 机电及自动化学院, 福建 厦门 361021)

摘要:针对现有水质监测仪测量参数相对单一、实时性差、测量准确度低等问题,设计了一种基于 ARM + FPGA 的多参数测量的水质实时监测仪.该设计采用 ARM 与 FPGA 相结合的方法、利用FPGA 的并行工作方式,同时对水质进行多路信号采集及存储,然后通过 ARM 处理器进行处理分析.测试结果表明,该设计测量精度高,实时性好,性能稳定可靠,各项测量指标均能够达到设计要求.

关键词:多参数水质监测仪;ARM;FPGA

中图分类号:TP391 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.015

Design of multi-parameter water quality monitoring instrument based on ARM + FPGA

HUANG Zhi-yong, ZHANG Xiao-qiang, YAN Li, WANG Qi-zhi

(College of Mechanical Engineering and Automation, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Aiming at the problems that the existing water quality monitoring instrument measurement parameters are relatively single, poor real-time, low accuracy of measurement degree, a multi-parameter water quality real-time monitor instrument was designed based on ARM + FPGA. Adopting the method of multiplexed signal acquisition and storage on water quality. This instrument used the parallel working mode of FPGA to conduct, and processed by the ARM processor. The experimental results showed that: the water quality monitor parameters had high measurement accuracy, good real-time, stable and reliable performance, the measurement indexes could meet the design requirements.

Key words: multi-parameter water quality monitor; ARM; FPGA

0 引言

随着我国经济社会的高速发展,城镇化、工业化进程不断加速,城市产生的大量生活污水和工业废水排入江河、湖泊和水库中,造成地下水的严重污染^[1-2].日益严重的水污染问题,对水质监测工作提出更高的要求.然而,目前国内市场普遍使用的水质监测仪虽有较高的测量精度,但测量参数单一,不利于快速分析多参数的综合水质问题;少数具备若干参数监测能力的设备,其数据显示实时性

也较差、测量准确度也较低^[3-5].针对上述问题,本文拟设计一种基于 ARM + FPGA 的多参数实时水质监测仪,以满足系统对多参数实时并行数据采集的要求,提高系统的实时性.

1 总体设计思路

1.1 需求分析

为了简化系统设计,本设计以水温、pH 值、DO (水中溶解氧)值、电导率等参数为检测对象,在实际应用中可以进一步扩展.该多参数监测仪应具有

测量精度高、能够同时对多参数进行采集、实时性高、可对数据进行分析处理等特征和功能。

1.2 整体结构

根据需求分析,本设计的多参数水质实时监测仪的总体结构如图 1 所示。

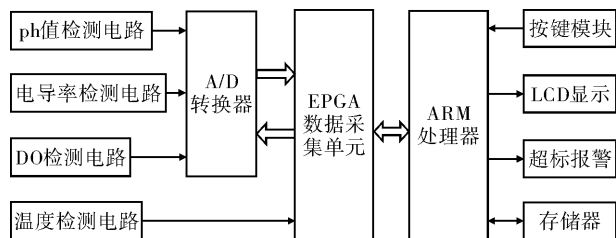


图 1 多参数水质实时监测仪总体结构

本设计将 ARM 与 FPGA 相结合^[6],采集主控制逻辑由 FPGA 来实现,ARM 用来实现采集数据的分析处理。其基本工作原理是:首先通过传感器来采集数据,通过调整电路将信号送入 A/D 转换器进行模数转换,FPGA 对数据并行采集并缓存,ARM 处理器对数据进行处理、存储、显示,当某参数指标超标时,系统自动报警。

2 硬件设计

2.1 传感器检测单元

本监测系统只对水质参数中较为重要的温度、pH 值、DO 值、电导率 4 个参数进行检测,因此需采用能把其信号转换为电信号的传感器。

温度检测采用 DS18B20 数字温度传感器^[7],DS18B20 是一款单总线可编程智能温度传感器,测量温度范围为 $-55 \sim +125\text{ }^{\circ}\text{C}$,精度为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,其输出为数字信号,可直接与 FPGA 相连接。

pH 值检测选用美国 Globalwater 公司的 WQ201 型 pH 值传感器,它采用玻璃复合电极原理制造,pH 测量范围 $0 \sim 14$,精度可达 ± 0.1 ,且具有温度补偿功能。其中,信号调节采用双运放差分电路,其检测电路原理如图 2 所示。

DO 值检测选用美国 Globalwater 公司的 WQ401 型溶解氧传感器,其测量范围为 $0 \sim 15\text{ mg}$,精度为 $\pm 0.1\text{ mg}$,工作温度为 $-40 \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$,具有温度补偿等功能。其信号调理电路与 pH 值检测电路基本一致。

电导率采用比值法测量方式,无极式电导率传感器等效为一个纯电阻 R_{15} ,被测信号通过一个由电导率传感器和已知电阻 R_{16} 构成的反相放大电路

后输出,其检测电路原理如图 3 所示。

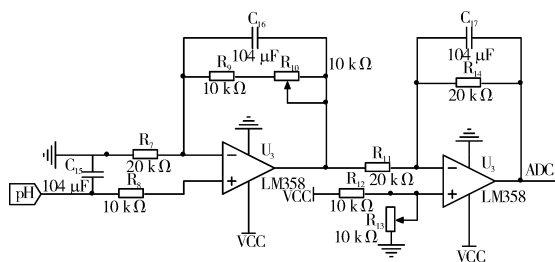


图 2 pH 值检测电路原理图

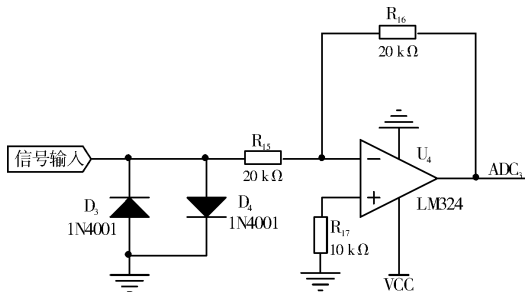


图 3 电导率检测电路原理图

2.2 A/D 转换单元

A/D 转换单元需要在 FPGA 的逻辑控制下进行高速的多通道数据转换,因此采用 AD7492 作为 A/D 转换单元。AD7492 是 AD 公司推出的 12 位高速、低功耗、逐次逼近式 AD 转换器,其工作电压为 $2.7 \sim 5.25\text{ V}$,数据通过率高达 1 MS/s ,且内部集成了一个低噪声、宽频带的跟踪/保持放大器,可以处理高达 10 MHz 的宽频信号,同时带有高速并行输出接口,可满足系统并行采集的要求。

2.3 FPGA 数据采集单元

各检测电路的信号直接或经 A/D 转换后被 FPGA 采集、存储。FPGA 的主要作用是一方面对 A/D 转换时序进行控制,另一方面把转换好的数据进行缓存,供 ARM 处理分析调用。因此,利用 FPGA 的并行采集特性,可以方便地将监测仪的检测单元进行扩展。本设计选用 Altera 公司的 Cyclone II 系列 EP2C5 器件作为数据采集单元。EP2C5 器件提供 4 608 个逻辑单元(LES),26 个 M4K RAM 模块,2 个锁相环以及多达 142 个 I/O 口,而且稳定性很高,可以满足系统采集逻辑的控制需求。

2.4 ARM 数据处理单元

数据处理单元以 ARM 处理器为核心,并配备了外围应用电路,主要有人机交互界面模块、超标报警模块、存储器模块等。本设计选用 ST 公司的 STM32 系列 STM32F103VBT6 芯片。该芯片最高工

作频率可达到 72 MHz,片内 Flash 为 512 KB,片内 SRAM 为 64 KB,具备 26 位地址线和 16 位数据宽度.同时芯片还集成了许多常用的外围设备及接口电路,包含丰富的增强 I/O 端口、IIC 接口、SPI 接口等,丰富的片上资源可有效简化系统硬件设计,而且具有高性能、低成本、低功耗和开发简易等优点^[8].

3 软件设计

本监测仪要求 FPGA 能够按顺序依次采集 A/D 转换器的 3 个转换通道和温度检测电路,同时将采集到的数据暂存在片内双口 RAM 中,ARM 通过并行总线读取双口 RAM 中的数据,并进行数据分析处理.因此,系统软件设计主要包括 FPGA 的逻辑设计和 ARM 的程序设计.

3.1 FPGA 的逻辑设计

FPGA 的逻辑设计是基于 QUARTUS_II 9.0 软件开发的,采用 VERILOG HDL 硬件描述语言进行编程,其编程语言与 C 语言类似,容易掌握.主程序采用原理图顶层设计方案,各子程序采用模块化设计,便于调试和后期的移植^[9].主程序主要包括时钟模块、采集模块、存储模块,其结构原理如图 4 所示.

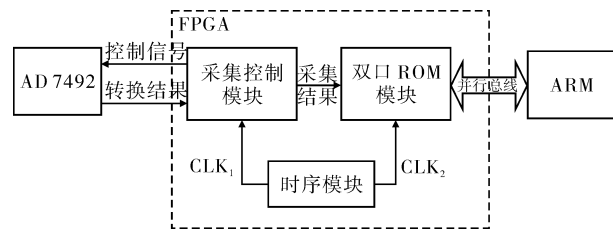


图 4 FPGA 逻辑结构原理图

时钟模块主要负责为各模块提供工作时钟.本设计 FPGA 芯片的外部输入时钟为 16.384 MHz,由于各个模块工作时钟不同,所以对时钟的占空比、周期、延时和抖动提出了较高的要求.为此本设计采用 Altera 公司自带的 PLL IP 实现时钟模块的功能,可以通过 QUARTUS_II 软件对 IP 核进行参数配置,满足各个模块对时钟的需求.

采集模块主要根据 A/D 芯片的转换时序图对其芯片引脚作出相应的时序控制,完成 A/D 转换器的启动、参数配置、数据读取等操作.本设计将 A/D 芯片的 12 位数据总线和所有 A/D 控制信号汇总成相应的 A/D 数据总线和 A/D 控制总线,然后与

FPGA 相连.

存储模块主要负责对采集数据的缓存.本设计采用双口 RAM 进行数据缓存,一方面存储 A/D 芯片转换的数据,另一方面供 ARM 读取数据做进一步的分析处理.该双口 RAM 模块是通过调用 Altera 公司自带的 IP 核实现的,它可以同时对其进行数据存、取操作,并且 2 个端口具有相互独立的控制线、地址线和数据线,实现了真正的双端口操作.

3.2 ARM 的程序设计

ARM 的程序设计基于 C 语言,软件开发工具为 KEIL4. ARM 处理器程序流程图如图 5 所示,完成系统软硬件的初始化后,ARM 每隔 0.01 s 读取 RAM 中的数据,判断数据是否超标,若超标进行报警,最后对数据进行分析处理.

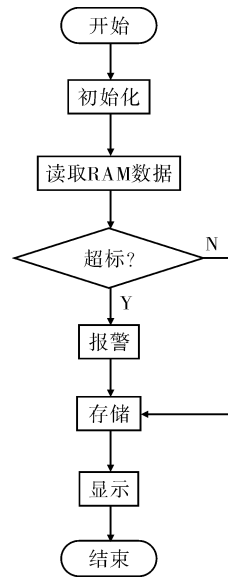


图 5 ARM 处理器程序流程图

4 测试结果与分析

为了验证多参数水质监测仪的信号实时采集和测量精度,采用单参数的水质检测仪与本系统对同一水样进行测试,并对测试结果进行对比分析.

1) 温度的测试:选取了 3 种不同温度的水进行测试,与标准水银温度计测量比较结果见表 1.

2) pH 值的测试:选取了矿泉水、绿茶、可乐进行采样测试,与笔式 pH 计 SX-620 的测量比较结果见表 2.

3) DO 值的测试:使溶液保持一定的流速,分别对其进行 3 次测量,与笔式 DO 仪 SX716 测量比较结果见表 3.

4)电导率的测试:采用对同一样品进行测量的方法,通过添加食用盐来改变样品的电导率,与笔式电导仪 SX650 测量比较结果见表 4.

表 1 水温测量比较 $^{\circ}\text{C}$

杯号	监测仪测量值	水温计测量值	误差
杯 1	14.5	14.3	0.2
杯 2	22.2	22.0	0.2
杯 3	30.6	30.5	0.1

表 2 pH 值测量比较

溶液	监测仪测量值	pH 计测量值	误差
矿泉水	5.8	6.0	0.2
绿茶	6.0	6.2	0.2
可乐	2.5	2.6	0.1

表 3 DO 值测量比较 mg/L

测试点	监测仪测量值	DO 计测量值	误差
测试 1	9.55	9.60	0.05
测试 2	9.64	9.66	0.02
测试 3	9.60	9.62	0.02

表 4 电导率测量比较

样品	监测仪测量值	TDS 计测量值	误差
样品 1	0.130 2	0.130 0	0.000 2
样品 2	0.140 6	0.140 4	0.000 2
样品 3	0.160 5	0.160 4	0.000 1

由表 1—4 可知,多参数水质监测仪的测试结果与单参数水质检测仪的检测结果显示在某些参数上有一定差异,但均在允许范围内,符合监测仪的设计需求.

5 结论

本文针对现有水质监测仪测量参数相对单一、

实时性差、测量准确度低等问题,设计了一种基于 ARM + FPGA 架构的多参数测量的水质实时监测仪.设计采用 FPGA 与 ARM 相结合的方法(其中 FPGA 用来实现采集的逻辑控制逻辑和数据存储,ARM 处理器作为系统的处理核心),采用高精度的 16 位 AD 转换芯片,并利用 FPGA 的并行工作方式同时对多项指标进行多路信号采集.测试结果表明:该多参数水质监测仪测量精度高,实时性好,性能稳定可靠,各项测量指标均能够达到设计要求.

参考文献:

- [1] 易继坤.便携式多参数水质检测仪的信号采集及传输系统设计与实验[D].重庆:重庆大学,2009:1-3.
- [2] 吴宇.小型移动水质监测系统研究[D].杭州:浙江大学,2013:1-6.
- [3] 刘园园.智能化便携式水质检测仪的设计[J].电子技术,2013,26(11):135.
- [4] 熊田忠,孙承志,杨正理,等.基于 LPC2378 的 pH 水质分析仪的研制[J].仪表技术与传感器,2012(12):26.
- [5] 李振刚.多功能、多参数水质监测仪研究及应用[D].青岛:青岛大学,2007:5-22.
- [6] 马宗骥,李佩玥,章明朝,等.基于 FPGA + ARM 的数据采集系统设计[J].化工自动化及仪表,2012(9):1187.
- [7] 王俊杰,曹卫锋.DS18B20 在粮仓测温系统上的应用[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2007,22(5):83.
- [8] 丁红斌,秦会斌.基于 STM32 的虚拟示波器的设计与实现[J].电子器件,2009,32(6):1007.
- [9] 程燕胜,宗群,吴宏硕.基于 ARM + FPGA 的微陀螺仪数据采集处理系统设计[J].传感器与微系统,2013,32(8):75.

基于 QNX 的时分互补色三维视频编码方法

李海涛

(商丘师范学院 计算机与信息技术学院, 河南 商丘 476000)

摘要:针对传统立体视频编码技术压缩率低、稳定性差、色彩失真度高等问题,提出一种基于 QNX 的新型三维视频编码技术方法.该方法采用可伸缩性视频编码技术,设计场频时分互补色编码原型,经倍频场垂直分辨率处理后,按场分时传送互补色视频信号.实验结果表明:该方法不仅能平滑逼真地渲染左右视点图帧,而且有效提升了立体视频的沉浸感.

关键词:立体视频;编码算法;倍频场;时分互补色

中图分类号:TP3 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.016

Time-division and anaglyph encoding method of three-dimensional video based on the QNX

LI Hai-tao

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

Abstract: Aiming at the problem that the traditional stereoscopic video coding technology had lower compression rate, poor stability, higher color distortion, a new three-division video encoding technical method was proposed based on QNX. The scalable video encoding algorithm was used, field frequency division complementary color encoding prototype was designed. Video signal which was processed by the vertical frequency of the octave field was transmitted by sharing complementary color field. The experiments showed that this method could not only render picture frames smoothly to the left-right viewpoint, but also enhance the sense of immersion of stereoscopic television effectively.

Key words: stereo video; encoding algorithm; octave field; time-division and anaglyph

0 引言

随着现代广播电视技术的飞速发展,三维立体播放技术越来越受到观众的青睐.目前,三维编码技术主要包括光分法、时分法和色分法.由于传统主流方法会产生闪烁、串色等影响图像逼真度的现象,且缺乏灵活性,因而极大抑制了三维立体编码技术的发展^[1-2].针对这些问题,徐彬^[3]提出了一种

立体视频错误隐藏方法,充分利用宏块间的运动特征,较好地隐藏信道传输失真导致的图象错误.王知嘉^[4]设计了一种基于 Bumblebee2 双目摄像机的立体视频采集和显示系统,将采集的视频以分色或分时方式显示在普通的 CRT 显示器上,用户可根据不同需求欣赏到具有深度感的立体视频.黎之乐等^[5]以 FPGA 为平台,实现了一套立体视频合成系统.但以上三维电视编码技术只是在传统方法上的

收稿日期:2014-05-19

基金项目:河南省基础与前沿技术研究计划项目(132300410385)

作者简介:李海涛(1978—),男,河南省长垣县人,商丘师范学院副教授,硕士,主要研究方向为物联网、车载信息娱乐系统和云计算及安全.

横向扩展,涉及的相关核心技术仍存在很多缺陷,离真正的实践应用尚存一定距离。

鉴于此,本文拟提出一种基于 QNX 的时分互补色三维视频编码技术方法:采用可伸缩性视频编码技术,以场频时分编码原理为基础,经倍频场垂直分辨率处理后,融入互补色来增强图形显示的平滑感和逼真性,以期有效提升立体视频的图像品质。

1 时分互补色编码方法

1.1 可伸缩性视频编码

本方法采用新型的可伸缩性视频编码技术,对立体视频进行时分互补色编码计算。

所谓可伸缩性视频编码计算,主要是将视频信号分层编码,根据带宽大小来选择传输基本层码流和增强层码流,进而提高视频的解码质量。针对相同立体视频内容,进行立体空间多分辨率码流的压缩,每一个维度的视角支持一种空间层次的分辨率,并根据视频流的复杂度进行分级编码,逐级嵌入不同复杂度的三维视频流到不同层次。另外,同一数据流可以被不同复杂度的解码器进行解码,从而得到不同分辨率的抽象视频信号。整体分级编码架构如图 1 所示。

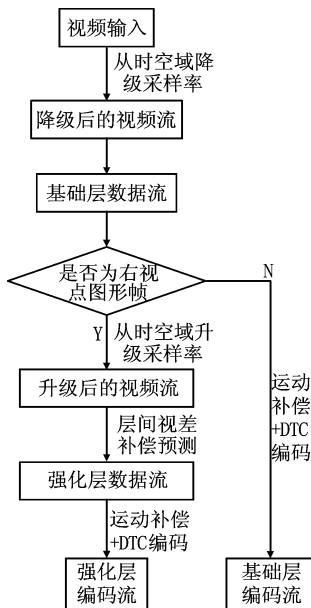


图 1 分级编码架构图

由图 1 可见,整个分级编码架构包含基础层和强化层,其核心处理流程如下:首先,从时间和空间角度降低三维视频采样率,进而使采样视频的清晰度降级;其次,将降级后的采样视频流编码为低码率的基础层数据流,然后将该数据流进行升级,以

实现对原始视频信号的预测,并将预测误差编码成一个强化层数据流;最后,根据图像质量需求,将基础层和强化层视频流同时解码或只解码一种流。

另外,针对不同时间和空间域分辨率的系统,本架构可对左右眼视频流信号进行实时帧抽取。对于低时间域的系统,将原始码流分解成低分辨率的比特流,并在基础层进行编码;对于高时间域的系统,将原始码流分解成高分辨率的比特流,并在强化层进行编码^[6]。

综上,该架构方案不仅从视频编码核心层保证码流的兼容性和稳定性,而且采用时空分级互补色技术,使三维视频信号的清晰度和逼真度处于可控状态,更好地满足了当前消费者对三维视频交互控制的需求。

1.2 时分互补色编码设计及实现

本研究权衡时分法和色分法这 2 种编码算法的优劣,提出一种基于 QNX 的时分互补色三维视频编码技术方法,采用倍频场的时分互补色策略,其核心思想为:将 1 个视频帧图像文件分解为奇场和偶场 2 个视频帧文件,再将这 2 个视频帧分别分解成奇偶 2 个场进行分时传输,对应传输的视频帧信号为红色和青色;然后,经过互补色算法分别处理 2 个场的图像信号;最后,红色和青色信号经过倍频场垂直分辨率处理,抽取出来进行立体图像合成。其处理流程如图 2 所示。

研究采用 SSAD 立体匹配算法^[7],通过差分误差衡量匹配块,高效找到 2 个视点中的同名点。其核心算法为

$$DIF(x, y) = f(x, y) - g(x + u, y + v) \quad (1)$$

$$SSAD = \sum_{x=1}^m \sum_{y=1}^n |DIF(x, y)| \quad (2)$$

其中, u, v 代表当前帧模块与参考帧预测模块在水平和垂直方向的偏移; x, y 代表窗口内某像素的水平和垂直坐标; $f(x, y)$ 表示窗口内某像素的亮度值; $g(x, y)$ 表示窗口内某像素亮度的均值。

编码软件核心处理函数为 `FrameStereoCode()`, 首先将一帧图像的 YUV 文件分解为奇场和偶场的 2 个 YUV 文件,分割后的 YUV 文件排列格式按帧顺序依次存放 Y, Cb, Cr 信息。然后 2 个 YUV 文件经过 BMP 转换器,去处掉指定分量。最后奇偶场图像经倍频化处理,合成 YUV 格式图像序列。

实现伪代码如下:

```

void FrameStereoCode ( )
{

```

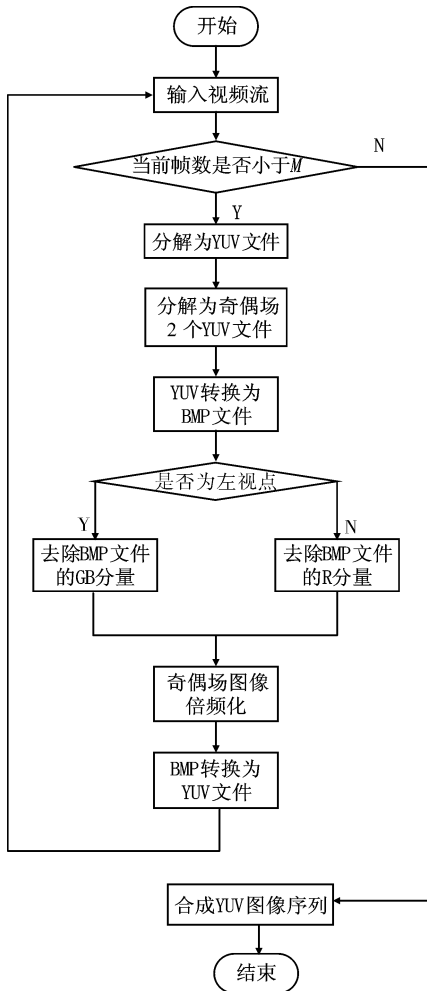


图2 时分编码技术处理流程

```

Break ;
}
Close( fd ); //关闭文件
Free( Frame ); //释放空间
}

```

2 实验结果与分析

实验采用德州仪器双核处理器 OMAP4470 作为立体电视编解码主处理芯片,主要技术参数如下:Cortex - A9 双核,1.5 GHz 主频,384 MHz PowerVR SGX544 图形核心,支持 DirectX, OpenGL ES 2.0, OpenVG 1.1, OpenCL 1.1, 硬件图像合成引擎,独立的 GPU 立体图形运算处理核心,支持最高 3 屏高清输出,最大 QXGA(2 048 × 1 536)分辨率,HDMI 3D 立体支持双通道,LPDDR2 466 MHz 内存.软件平台选用实时性和稳定性较高的 QNX 系统,并采用配套的代码编辑调试软件 IDE 6.0.

针对所研究算法的特性,与参考文献[7]提出一种基于扫描线的立体匹配算法进行实验对比.

在同样硬件环境下,实验选用 YUV 格式的文件作为立体视频流,视频分辨率为 720 × 480 × 30,采样模式为 4 : 2 : 0,长度为 349 帧,文献[7]和本研究的算法的实验对比效果如图 3 所示.

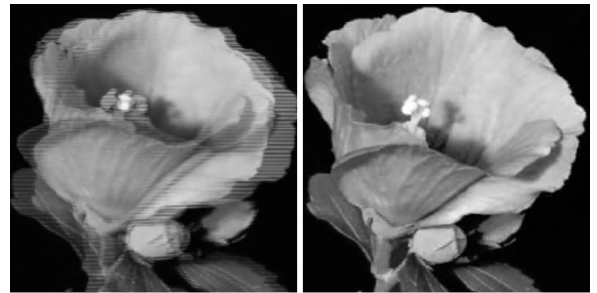


图3 本算法与文献算法实验效果对比

测试效果表明,由于算法采用基于交叉的代价聚合,虽在初始提高了匹配的效率,但水平和垂直交叉扫描算法复杂,且占用大量系统资源,严重依赖硬件性能.文献[7]在硬件性能不足的情况下,会出现重影等现象,严重影响视觉效果,而本方法采用色分法剔除奇行的 G, B 分量,同时采用互补色法将一帧图像分解成奇偶场图像,然后对奇偶场图像进行互补色处理,在达到较好优化效果的同时尽可能降低优化算法的复杂度.本方法不仅从同名

(下转第 87 页)

```

frame[ i ] = ( char * ) malloc( size ); //申请内存空间
//输入视频流
fd = fopen( "输入的视频文件名", "rb" );
for ( j : 0 → nframes )
{
If( curFrameNum < M )
{
Seprate2Filed(); //分解为 2 个 YUV 场文件
Yuv2Bmp(); //将 YUV 文件转换为 BMP 文件
ExcludeComponent(); //剔除左右视频的对应分量
MultyFrame(); //奇偶场倍频化
DBmp2Yuv(); //bmp 格式转换为 YUV
}
Else
{
CompositYUV(); //合成 YUV 图像序列
}
}

```


QR 码图像矫正的应用研究

胡智宏, 李军涛, 李凯

(郑州轻工业学院 电气信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:针对摄像头采集 QR 码图像时,往往出现 QR 码图像倾斜、畸变等问题,提出了利用 QR 码特征与图像旋转、图像映射矫正相结合的矫正方法.该方法在对条码图像做常规预处理和行程编码后,通过位置探测图形的位置关系来判断 QR 码图像倾斜畸变情况,依据倾斜畸变情况选取矫正方法,矫正后直接利用采样网格和统计方法提取信息.经测试,该方法实现简单,可提高 QR 码的有效识别率;浮点运算量较小,可应用于嵌入式系统.

关键词:QR 码;图像预处理;图像矫正;嵌入式系统

中图分类号:TM391.4 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.017

The application research of QR code image correction

HU Zhi-hong, LI Jun-tao, LI Kai

(College of Electric and Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: When collecting the QR code image, the inclined or geometric distortion often occurred. To solve this problem, a correction method combined the QR code feature, image rotation and image maps was proposed. This method, firstly, used the position detection patterns to detect tilt aberration after conventional image pre-processing and run length encoding; Secondly, selected the appropriate method by tilt aberration to correct the image; Thirdly, used grid and statistical methods to extract information and complete the decoding. The results showed that the method was simple and had a high rate of recognition. The computation of floating-point was small, so it could be used in embedded system.

Key words: QR code; image preprocessing; image correction; embedded system

0 引言

QR 码是 1994 年 9 月日本 Denso-Wave 公司发明的一种矩阵式二维码符号,也称快速响应矩阵^[1].我国于 2000 年 12 月 28 日发布 QR 码国家标准,次年 7 月投入实施^[2].QR 码除具有信息容量大、可靠性高、可表示汉字及图像、保密防伪性强等优点外,还可全方位识别和高速识别,目前已在物流、仓储管理、商品销售、生产制造等领域得到了广

泛的应用^[1].在 QR 码识别过程中,由于拍摄角度、二维码褶皱等原因,摄像头采集到的 QR 码图像往往出现平面倾斜、几何畸变等问题,得到的 QR 码图像可能会是任意四边形,而非标准的正方形^[2].这种图像倾斜和畸变将严重影响 QR 码的正确识别,需采用适当的方法对图像处理并矫正.国内外科研人员对此做了深入研究,取得了丰硕的成果,但现有方法的浮点运算量仍然很大,效率低,总体性能不佳.鉴于此,本文拟提出一种利用 QR 码特征与旋

收稿日期:2014-02-27

作者简介:胡智宏(1974—),男,甘肃省天水市人,郑州轻工业学院副教授,硕士,主要研究方向为电子信息及嵌入式系统应用.

转矫正、图像映射矫正相结合的矫正方法,以期减少浮点运算量,提高有效识别率。

1 QR 码基本结构特征

QR 码符号^[3]是一个由黑白正方形模块组成的正方形阵列,包括编码区和功能图形,符号四周由 4 个模块宽的空白区环绕,如图 1 所示。功能图形包括位置探测图形、位置探测图形分隔符、定位图形和校正图形。

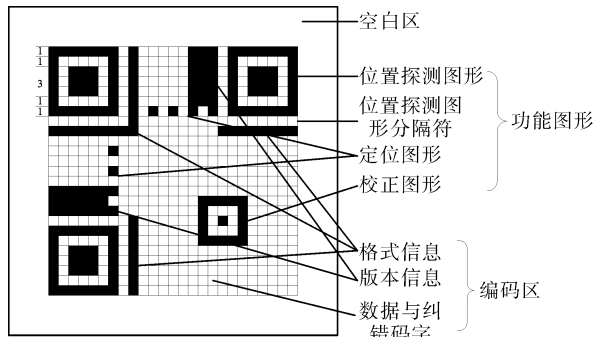


图 1 QR 码基本结构

1) 位置探测图形可看成 3 个重叠的同心正方形,由外到内依次为 7×7 个黑色模块、 5×5 个白色模块和 3×3 个黑色模块;位置探测图形的黑白模块宽度比为 $1:1:3:1:1$,QR 码图像中几乎不可能出现其他类似比例特征,因此识别过程中可通过搜索左上角、左下角和右上角 3 个位置探测图形,来确定 QR 码在图像中的位置和方向。

2) 分隔符位于位置探测图形和编码区域之间,由宽度为 1 个模块的白色模块组成。

3) 定位图形由 1 行或 1 列黑白模块交替组成,以黑色模块开始和结束。水平定位图形位于上部的 2 个位置探测图形之间、QR 码的第 6 行;垂直定位图形位于左侧的 2 个位置探测图形之间、QR 码的第 6 列。

4) 校正图形可看成是 3 个重叠的同心正方形,由外到内依次为 5×5 个黑色模块、 3×3 个白色模块和 1 个黑色模块;版本 2 及以上的 QR 码均拥有校正图形,其数量视版本不同而不同。

5) 编码区域包括表示数据码字、纠错码字、格式信息和版本信息的符号字符。QR 码共有 40 个版本,分别是版本 1—40;版本 1 由 21×21 个模块构成,每个版本依次比前一个版本每边增加 4 个模块,依此递推,直到版本 40。

2 QR 码图像倾斜畸变检测

首先搜索 QR 码的 3 个位置探测图形的中心点,判断 3 个中心点连成的三角形是否属于等腰直角三角形;若不是,则 QR 码图像存在几何畸变,做畸变矫正后解码;若是,则说明 QR 码没有发生几何畸变。之后,进一步判断是否产生平面倾斜;若无平面倾斜,直接解码处理;若存在平面倾斜,则做旋转矫正后解码。

2.1 位置探测图形搜索

位置探测图形搜索的主要目的是确定位置探测图形的中心点,基本步骤是通过扫描线提取图像数据,做行程编码,然后搜索 QR 码位置探测图形的特征 $1:1:3:1:1$ 。

行程编码^[4]是一种靠统计并存储连续相同颜色像素点总数的图像编码方式。图像二值化后,图像中只含有 0(代表白)和 1(代表黑)。为了表示黑白模块的宽度,对扫描线提取到的二值化图像数据做行程编码,黑模块用正数表示,白模块用负数表示。行程编码后,QR 码位置探测图形的特征为 $1:-1:3:-1:1$ 。

对 QR 码图像做行扫描,扫描线与位置探测图形的关系存在 3 种情况,见图 2。其中,图 2a) 和图 2c) 是 2 种极限情况。图 2a) 表示只有 1 条扫描线出现 $1:-1:3:-1:1$,而图 2b) 和图 2c) 在扫描线 S_1 和 S_2 之间所有扫描线都会得到 $1:-1:3:-1:1$ 。

根据含有 $1:-1:3:-1:1$ 特征的扫描线的情况可以做出判断,若为图 2a),则 AB 中点即为探测图形中心点;若为图 2b) 或图 2c),则可得到 A, B, C, D 4 个点;由于 $ABCD$ 为规则四边形,根据 4 点坐标可求出探测图形中心点 A_0 ,同理可得到其他 2 个位置探测图形的中心点 B_0, C_0 。利用位置探测图形搜索方法,根据校正图形特征,同样可完成校正图形的搜索。

2.2 QR 码倾斜畸变判断

将得到的 3 个位置探测图形中心点连线,构成三角形。构成的三角形存在 3 种情况: 1) 等腰直角三角形,直角顶点在左上方,两直角边分别处于水平和竖直方向,如图 3a) 所示; 2) 等腰直角三角形,但不满足条件 1),如图 3b) 所示; 3) 三角形为钝角三角形(或锐角三角形),如图 3c) 所示。

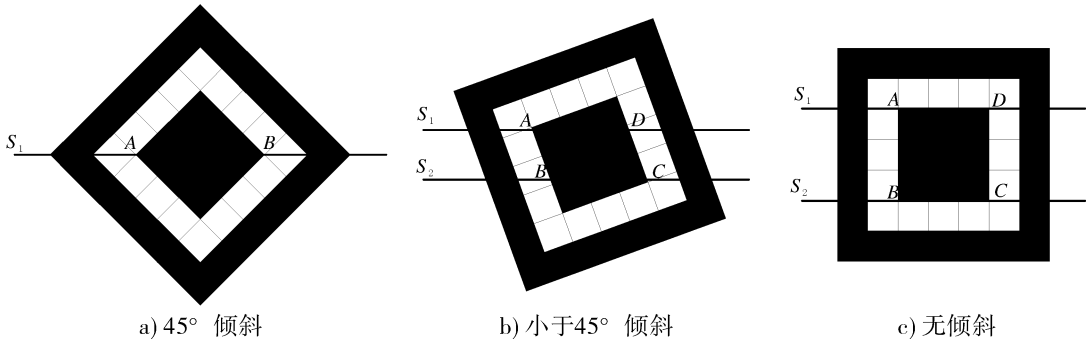


图2 位置探测图形中心点搜索

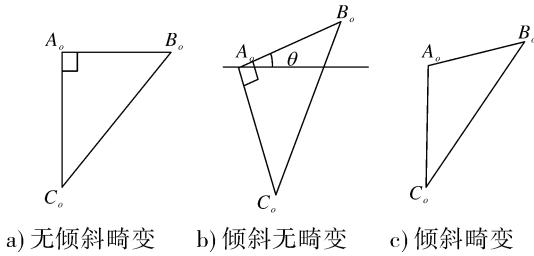


图3 位置探测图形中心点构成三角形

利用三角形3点坐标和几何定理对三角形形状和位置作出判断,若为上述情况1),则无倾斜、无畸变,可直接提取信息解码;若为情况2),则QR码只出现平面倾斜,没有发生畸变,旋转矫正后提取信息解码;若为情况3),则QR码发生了畸变,需要做畸变矫正后解码。

3 QR 码矫正

矫正前,首先搜索QR码的4个顶点,根据4个顶点坐标将QR码图像部分提取出来,以减少需要处理的图像数据量,进而减少运算量。

3.1 QR 码顶点搜索^[5]

利用3个位置探测图形的中心点,搜索QR码的4个顶点A,B,C,D。首先根据位置探测图形中心点A₀,B₀,C₀的坐标判断三点方位;假设A₀,B₀和C₀分别位于左上方、右上方和左下方,以A₀为中心向左扫描,像素点变化将为黑白黑白,第2个黑块和第2个白块的临界点便是QR码的1个边界点;以该边界点为起点向左取列扫描线,再向上(若边界点下面为黑像素点则向下)扫描,当只有1个黑像素点时,此黑点即为顶点A。采用同样的方法,利用左下和右上探测图形中心点可得到顶点B和C。

利用直线BD和CD确定顶点D坐标。根据位置探测图形1:1:3:1:1的特征可得到位置探测

图形右侧的2个边界点,可确定直线BD。同理,可得到下边界直线CD,2条边界线的交点即可认定为QR码的右下角顶点D。

3.2 QR 码平面倾斜矫正

根据探测图形中心点组成的三角形,可计算出倾斜QR码需要旋转的角度θ(见图3b))。

假设点A(x,y)顺时针旋转角度θ后为点A'(x',y'),点A可表示为 $\begin{cases} x = r\cos\alpha \\ y = r\sin\alpha \end{cases}$,那么,点A旋转角度θ后为

$$\begin{cases} x' = r\cos(\alpha - \theta) = r\cos\alpha\cos\theta + r\sin\alpha\sin\theta \\ y' = r\sin(\alpha - \theta) = r\sin\alpha\cos\theta - r\cos\alpha\sin\theta \end{cases}$$

$$\text{即} \begin{cases} x' = x\cos\theta + y\sin\theta \\ y' = y\cos\theta - x\sin\theta \end{cases}$$

将经过二值化后的图像按照上面公式逐点计算后,即完成平面倾斜校正。

3.3 QR 码畸变矫正

利用图像映射^[2]可以将不规则四边形按照一定的映射关系转变为标准正方形。如图4所示,将畸变QR码的4点坐标A,B,C,D,按照映射关系式 $F(x',y') = G(x,y) = G(ax + by + cxy + d, mx + ny + pxy + q)$ 分别映射为A',B',C',D'。

将输入图像顶点A,B,C,D4点坐标代入映射关系式的右边,矫正后输出图像的顶点A',B',C',D'4点坐标代入映射关系式左边则有

$$\begin{cases} x_{A'} = ax_A + by_A + cx_Ay_A + d \\ x_{B'} = ax_B + by_B + cx_By_B + d \\ x_{C'} = ax_C + by_C + cx_Cy_C + d \\ x_{D'} = ax_D + by_D + cx_Dy_D + d \\ y_{A'} = mx_A + ny_A + px_Ay_A + q \\ y_{B'} = mx_B + ny_B + px_By_B + q \\ y_{C'} = mx_C + ny_C + px_Cy_C + q \\ y_{D'} = mx_D + ny_D + px_Dy_D + q \end{cases}$$

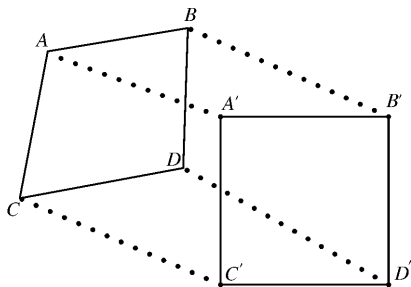


图4 图像映射畸变矫正

QR码矫正前4个顶点 A, B, C, D 已知,映射后QR码为正方形,以位置探测图形中心点组成三角形的短边为正方形边长,确定映射后QR码4点坐标 A', B', C', D' ,代入化简可求出 a, b, c, d, m, n, p, q ,即得到矫正的映射关系;根据映射关系将QR码图像做畸变矫正处理。

4 条码信息提取

条码信息的准确提取是QR码被正确识别的关键。在处理器处理旋转矫正和畸变矫正过程中,将会出现浮点数据,由于坐标为整数,所以要做四舍五入取整处理。取整处理会使矫正后的图像边界出现毛刺、模块出现噪点,这给准确提取码字信息带来了困难。传统方法是做线性插值,然后提取条码信息^[6]。考虑到模块的整体信息没有受到太大的影响,通过采样网格和网格像素的统计来提取条码信息;与传统网格交点提取信息相比,本方法无需做图像插值处理,减小了浮点运算且准确率高。

将矫正后的图像根据校正图形进行QR码分区,以图5所示版本2的QR码为例,其存在一个校正图形,所以可将QR码划分为左上、左下、右上、右下4个区,然后按照每个区再具体设定模块网格,版本2以上版本方法类同。合理利用校正图形,分区后分别布置网格可提高网格准确度,提高条码信息提取准确率。

网格布置完成后,如图5所示。统计每个网格的黑白像素点数,计算黑像素点占模块像素点总数的比例,超过比例阈值(一般选50%)则模块为黑,没有超过则认定模块为白。依次完成所有模块的处理,完成条码码字信息的提取,最后进行解码处理。

5 样品QR码测试

样品QR码测试平台的CPU为AMD Athlon(tm) 64 X2 3600+,主频为1.91 GHz,内存为1 GB。分别采集320像素×240像素,640像素×480像素,1280像素×1024像素的QR码图像各100个,

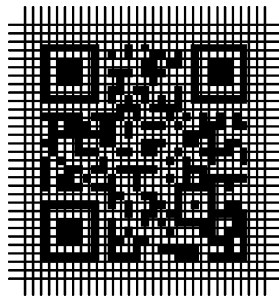


图5 条码信息提取

按本文方法和传统方法分别进行测试。传统方法指在矫正处理后做双线性插值等处理。测试结果见表1。

表1 样品QR码测试情况

图像分辨率/ (像素×像素)	识别率%		平均耗时/ms	
	传统方法	本文方法	传统方法	本文方法
320×240	80	78	122	86
640×480	92	91	516	211
1280×1024	95	96	1720	875

由表1中的测试数据可知,2种方法在有效识别率上比较接近,但在处理速度上,本文方法明显优于传统方法。

6 结论

本文提出了利用QR码特征与图像旋转、图像映射矫正相结合的矫正方法。该方法在对条码图像做常规预处理和行程编码后,通过位置探测图形的位置关系来判断QR码图像倾斜畸变情况,依据倾斜畸变情况选取矫正方法,矫正后直接利用采样网格和统计方法提取信息。测试结果表明,该方法能实现QR码图像倾斜和畸变矫正,有效识别率和识别效率高,具有一定的推广应用价值。

参考文献:

- [1] 中国物品编码中心. 二维条码技术与应用[M]. 北京: 中国计量出版社, 2007.
- [2] 肖翔, 刘晓明, 王云柯. QR码图像的矫正与定位方法研究[J]. 计算机科学, 2007, 34(11): 217.
- [3] 付裕, 黄雅萍, 刘晓强, 等. QR码抗倾斜识别方法的研究与应用[J]. 计算机应用与软件, 2011, 28(10): 100.
- [4] 邓泽峰, 熊有伦, 黄小鹏. 图像式一维条码识别的三重编码方法[J]. 光电工程, 2010, 37(3): 133.
- [5] 张民, 郑建立. 基于符号特征的QR码识别算法[J]. 计算机工程, 2011, 37(4): 278.
- [6] 何伟, 黄丹灵, 张玲, 等. 适用于嵌入式系统的QR码识别算法[J]. 计算机应用, 2009, 29(3): 774.

情景感知的显著性检测

何志良

(河南财经政法大学 计算机与信息工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:针对传统显著性检测旨在对区域精确定位和提取而忽视图像当中语义背景的问题,提出了一种基于情景感知的显著性检测方法.该方法通过局部、全局的单尺度方法对显著区域进行提取,再利用多尺度对显著区域进行增强.鉴于该方法提取的内容更符合人的视觉特征,所以能够很好地对图像表达的意思进行描述,但计算复杂度较高.

关键词:显著性检测;情景感知;图像分割

中图分类号:TP391.4 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.018

Saliency extraction of scene awareness

HE Zhi-Liang

(College of Computer and Information Engineering, He'nan University of Economics and Law, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Aiming at the problem that traditional saliency detection only consider regional precise positioning and extraction, while ignoring semantic background among the image, a significant detection method based on situational awareness was presented. This method used the local-global single-scale to extract the saliency and then multi-scale to enhance saliency. In view of the method which could extract the contents more conforming the characteristic of human vision, it could express the meaning of the image better. But the computing complexity was higher.

Key words: saliency extraction; scene awareness; image segmentation

0 引言

计算机视觉中的一项重大挑战是检测图像的显著性区域^[1-2]. L. Itti 等^[3]提出了利用局部特征的算法,该算法通过对纹理、强度、颜色等图像特征选取进行计算.显著性检测主要是检测一个图像当中受关注程度高的对象,比如一张图像当中的人物,要求比较精确,但是正因为如此,提取分割到的对象也相对更单一孤立,比较适合用来对物体进行检测与分割,却缺少了能够描述图像当中场景的本质信息^[4-8]. 还有些传统的算法^[9-11]则是集中检测图像的单个显性对象,比如, X. Hou 等^[10]提出的频谱分析的方法,只对全局特征进行了考虑,而显著点

的检测却受到了图像尺度的影响.

在众多的显著性检测应用当中^[12-15],不难发现,图像中比较重要的不仅仅是占主导地位的对象,还有能够表明意义的背景部分,如图像分类、缩略图、一张图片集的概要和重定向^[13-14,16-17]. 鉴于此,本文在传统算法的基础上提出了一种新的特征类型——情景感知的显著性检测,以去除图像当中非感兴趣的部分,提取图像当中能够很好描述图像的区域,从而不仅能检测出来主要的对象,而且能检测出背景独特的部分.

1 情景显著性原则

本文的情景感知的显著性,遵循已被证明的人

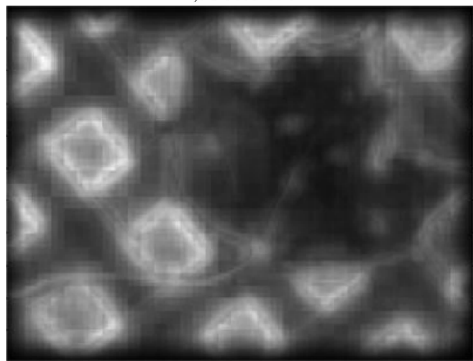
类视觉注意的4个基本原则^[18-21]: 1) 局部底层的考虑因素, 包括对比度和颜色; 2) 全局考虑, 保持偏离准则的同时抑制住频繁出现的特征; 3) 视觉组织法则, 即视觉形式具有1个或几个重心的形式组织; 4) 高层因素, 如人类的面孔。

传统的算法通常只遵循其中一些原则, 并不能得到想要的结果. 对于传统的算法^[3-8]主要是基于原则1, 因此在图1b)中, 检测到的大多在栅栏的交叉点上. 对于另外一些算法^[9-10]主要基于原则2, 因此在图1c)中, 检测到的绝大部分是落叶上的水滴。

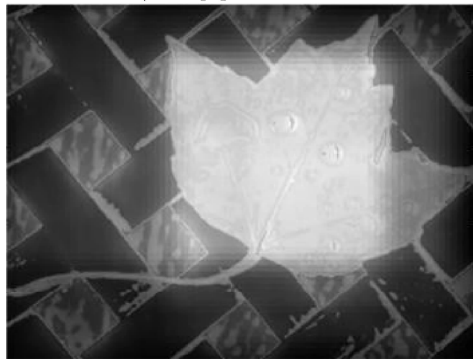
我们希望能够提取出显著的对象和对象周围的部分, 把目标放在图像当中有意义的部分. 为了能够提取出显著对象并且将对象周围的部分用来表



a)原始图片



b)文献[4]中传统算法



c)文献[10]中传统算法

图1 不同算法的显著性比较

示图像, 提出了一种实现这4个基本原则的新方法. 该方法定义了一个新的独特的措施用来结合原则1—3, 原则4作为后处理。

2 情景感知的显著性检测算法

本算法的基本步骤是: 首先在原则1—3的基础上定义单尺度局部与全局的显著性, 其次利用多尺度来进一步提高显著性, 再进一步修改显著性以适应原则3。

2.1 局部、全局单尺度特征提取

在定义本文所说的特征当中存在2方面的问题, 第一是如何区别局部与全局的不同, 第二是如何提取有用的信息。

由原则1和2可知, 当认为一个像素点是显著点的时候, 主要观察以它为中心的像素块跟图像当中其他像素块之间的差异. 如果以像素点*i*为中心的区域*p_i*和其他任意块都不一样的话, 则认为像素点*i*是显著的。

在CIE L*a*b的颜色空间内设 $d_{color}(p_i, p_j)$ 为像素块*p_i*和*p_j*之间颜色值之间的差异度, 表示为:

$$d_{color}(p_i, p_j) = \|color(p_i) - color(p_j)\|$$

归一化的范围[0,1]. 当*i*和任意*j*之间的 $d_{color}(p_i, p_j)$ 都很大时, 则认为像素点*i*是显著的。

根据原则3, 块与块之间的实际物理距离是一个很重要的因素, 显著点往往是聚集在一起的. 这就意味着, 一个块*p_i*与其相似的块之间的距离特别近, 则*p_i*是显著的; 相反当相似的块距离较远的时, 则*p_i*是不显著的。

设*p_i*和*p_j*之间的欧氏距离

$$d_{position}(p_i, p_j) = \|position(p_i) - position(p_j)\|$$

并且采用较大的尺寸进行归一化. 基于以上的分析, 在块与块之间定义相异的尺寸

$$d(p_i, p_j) = \frac{d_{color}(p_i, p_j)}{1 + c \times d_{position}(p_i, p_j)} \quad c = 3 \quad \textcircled{1}$$

与颜色之间的差异成正比, 与块之间的距离成反比. 当以像素点*i*为中心的块*p_i*和任意*p_j*之间的 $d(p_i, p_j)$ 很大时, 则认为像素点*i*是显著的。

在计算像素块*p_i*的显著程度高低时, 只需要考虑*K*个与其最相似的块即可(如果最相似的块和*p_i*之间的差异度都很大的话, 那么可以清楚地知道所有的块均与*p_i*之间有很大的差异度). 因此, 根据公式 $\textcircled{1}$ 对于每一块*p_i*, 在图像当中选择最相似的*K*个 $\{q_k\}_{k=1}^K$ 作为参考集. 像素点*i*在尺度为*r*(即像素块

的大小)的显著性特征值定义为

$$S_i^r = 1 - \exp\left\{-\frac{1}{K} \sum_{k=1}^K d(p_i^r, q_k^r)\right\} \quad K = 64 \quad (2)$$

2.2 多尺度的显著性增强

由于背景像素块在多尺度的情况下可能有许多类似的块,例如大面积均匀或模糊的区域,而更突出的像素块,只在几个尺度上表现出相似性.因此,须引进多尺度来进一步减少背景像素的显著性,以提高显著性和非显著性之间的对比程度.

根据公式①,找到 K 个最相似的块,并且用来计算显著性.因此公式②可以改写为

$$S_i^r = 1 - \exp\left\{-\frac{1}{K} \sum_{k=1}^K d(p_i^r, q_k^r)\right\} \quad r_k \in R_q$$

以每个像素为中心来设置多尺度的块.设 $R = \{r_1, r_2, \dots, r_m\}$ 用来表示像素块 p_i 周围的块大小(其中 r_m 为不同尺度大小).像素块 p_i 的显著度为它在不同尺度下的均值:

$$\bar{S}_i = \frac{1}{M} \sum_{r \in R} S_i^r \quad (3)$$

\bar{S}_i 越大像素点 i 就越显著,越能区别于其他的块.

2.3 区域显著值修正

根据格式塔原则,视觉形式可能具有1个或几个重心的形式组织^[20](原则3).这表明,应该对接近注意焦点的区域比远离注意焦点的区域做更多的探讨.当用含有焦点附近的区域来表达图像的内容的时候,它们更能够很好的说明整个图像的语义.

通过2个步骤来说明这种视觉语境的效果.

1) 最受关注的局部区域由显著度根据公式③来提取.当一个像素点的显著值超过固定的阈值时就被提取出来(在本文所示的例子中 $\bar{S}_i > 0.8$).

2) 对每个像素点根据它到与其之外的像素点的欧氏距离进行加权.因此,像素点的显著度可以重新被定义成:

$$\hat{S}_i = \bar{S}_i (1 - d_{foci}(i)) \quad (4)$$

其中 $d_{foci}(i)$ 为像素点 i 和离 i 最近邻的焦点之间的距离,归一化到 $[0, 1]$ 之间,因为公式③占有主导地位,不是感兴趣的区域仍然保持很低的状态,如模糊或者均匀的区域.而对于显著性周围感兴趣的背景,则会由公式④来很好地加强.

3 实验结果与分析

3.1 显著性检测结果

在实验中,以网格上的鸟为例,采用重叠50%的

7×7 大小的窗口,使用4个尺度: $R = \{100\%, 80\%, 50\%, 30\%\}$.首先在原则1—3的基础上定义单尺度局部与全局的显著性,其次利用多尺度来提高显著性,再进一步修改显著性以适应原则3.图2中图b)和c)在不同尺度上得到的显著图,在小尺度下检测到了所有的细节,包括背景,在大尺度下检测到的主要是鸟本身.

3.2 本文算法与传统算法的比较

图3—图5将本文的结果与文献[4]的局部算法和文献[10]全局算法得到的结果做了比较.

图3说明了单个显著的对象在不感兴趣的背景之上的情况.对于这样的图像,我们希望只有对象的部分才被认为是显著的.

图4当中所包含的图像说明对象本身是显著的并且其周围的环境也是显著的情况.从图上可以看出,本文的算法能够很好地捕获到显著性周围含有我们感兴趣的背景部分.

图5是包括复杂场景的图像,它展示了一辆汽车在一个火场附近的情景和一张2个人在高山湖泊前欢呼的场景.很明显能够看出本文的算法能够很好地检测出汽车和背景当中的火场和欢呼的人及背后的一部分高山和湖泊.

很明显,在文献[4]的算法当中,即使没有考虑全局的特征,但还是检测出了很多没有用的背景.在文献[10]的算法当中,即使没有考虑局部的特征,但还是对局部突显的对象造成了加强.本文的算法则能够很好地检测出突显对象的部分和对象周围有用的部分.

4 结语

本文提出了一种新的显著性类型——情景感知的显著性,用来分割场景当中比较重要的部分.在算法的实现过程中,先是对显著性区域进行区别,再对显著性区域进行加强.不同于传统的显著性检测,本文的显著性检测立足于提取出包含显著物体和其相关的部分,这样就得到一个具有意义的内容区域,更符合人类视觉的特征,这种显著性是基于心理学文献当中提到的4个基本原则,能够很好地对图像表达的意思进行描述.但算法也存在不足之处,时间复杂度较高,计算显著度值的时候需要进行全局搜索.因此以后的工作可以从降低计算复杂度上着手.

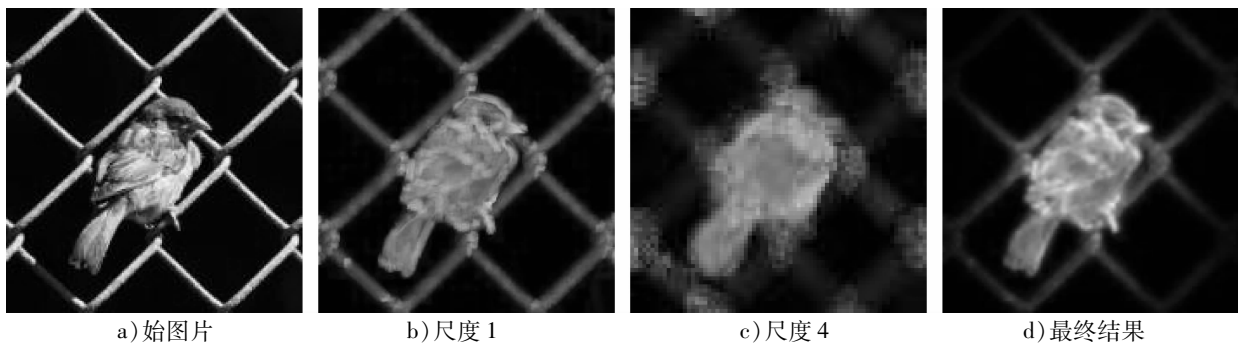


图2 基于本文算法得到的结果

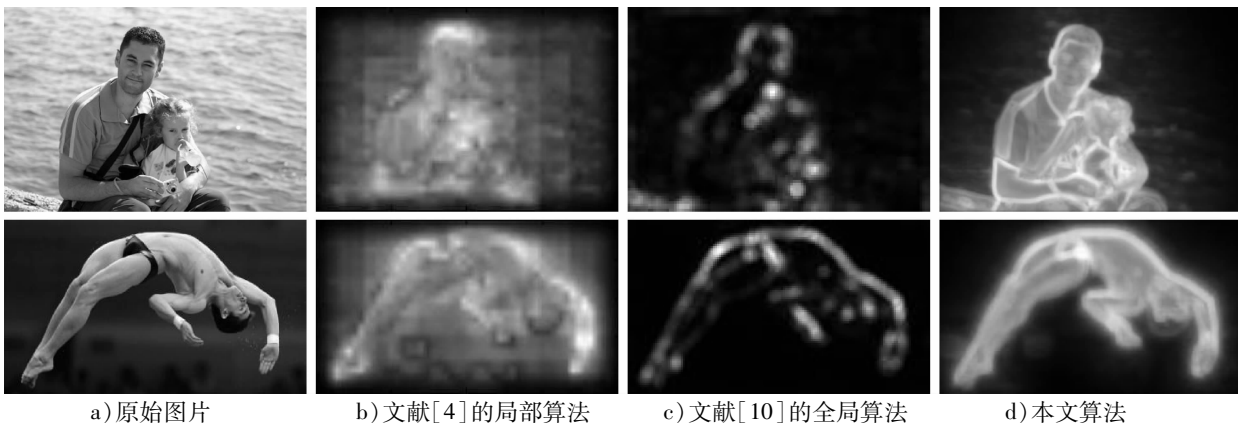


图3 单一对象存在于没有意义的背景上的显著性比较

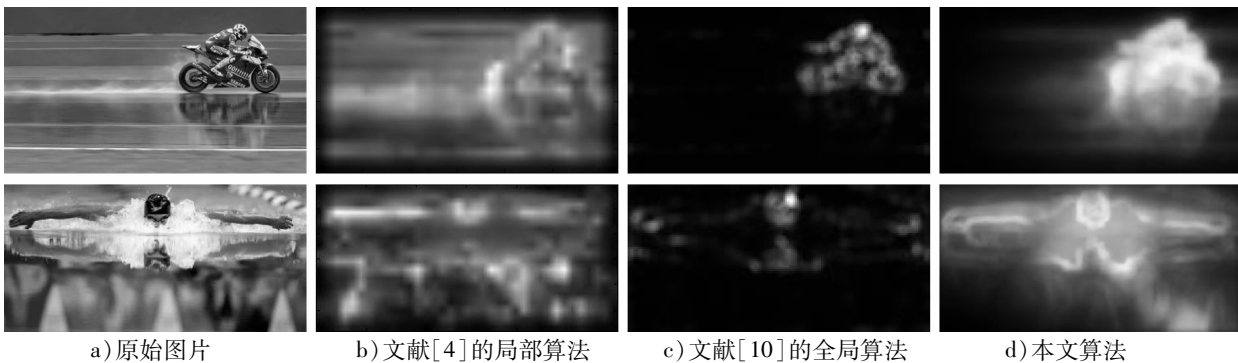


图4 显著性对象周围含有重要信息背景情况的比较

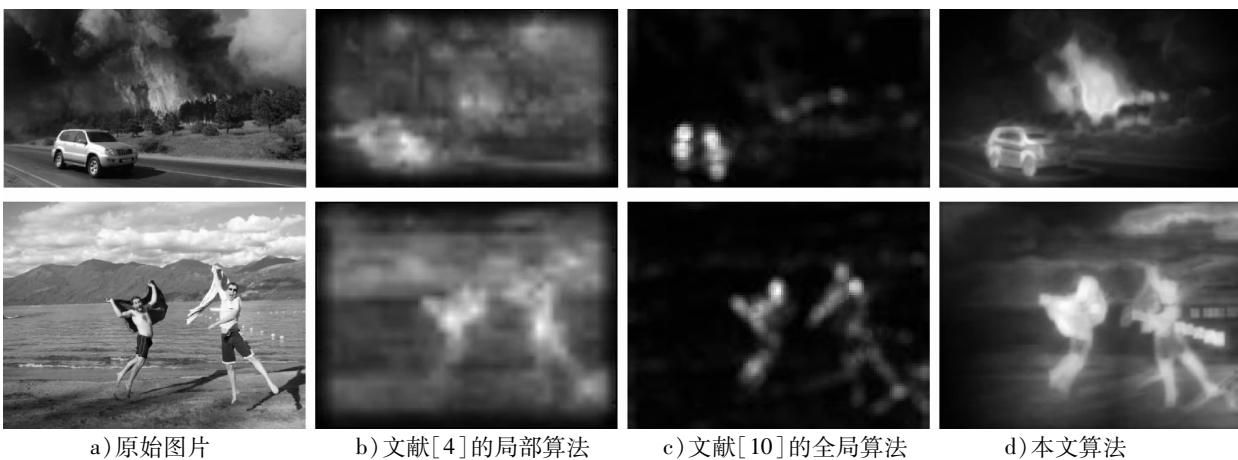


图5 复杂场景的显著性检测比较

参考文献:

- [1] Gonzalez R C. 数字图像处理 (Matlab 版) [M]. 阮秋琦译. 北京:电子工业出版社,2012.
- [2] Parker J R. 图像处理与计算机视觉算法及应用 [M]. 景丽译. 北京:清华大学出版社,2012.
- [3] Itti L, Koch C. Computational modelling of visual attention [J]. *Nature Reviews Neuroscience*, 2001, 2(3):194.
- [4] Walther D, Koch C. Modeling attention to salient proto-objects [J]. *Neural Networks*, 2006, 19(9): 1395.
- [5] Harel J, Koch C, Perona P. Graph-based visual saliency [J]. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 2007, 19:545.
- [6] Bruce N, Tsotsos J. Saliency based on information maximization [J]. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 2006, 18:155.
- [7] Itti L, Koch C, Niebur E. A model of saliency-based visual attention for rapid scene analysis [J]. *PAMI*, 1998 (1):1254.
- [8] Le Meur O, Le Callet P, Barba D, et al. A coherent computational approach to model bottom-up visual attention [J]. *PAMI*, 2006, 28(5):802.
- [9] Guo C, Ma Q, Zhang L. Spatio-temporal saliency detection using phase spectrum of quaternion fourier transform [J]. *CVPR*, 2008(1):2.
- [10] Hou X, Zhang L. Saliency detection: A spectral residual approach [J]. *CVPR*, 2007(5):1.
- [11] Liu T, Sun J, Zheng N, et al. Learning to detect a salient object [J]. *CVPR*, 2007(4):5.
- [12] Avidan S, Shamir A. Seam carving for content-aware image resizing [J]. *ACM Trans on Graphics*, 2007, 26(3):6.
- [13] Suh B, Ling H, Bederson B, et al. Automatic thumbnail cropping and its effectiveness [J]. *UIST*, 2003(1):95.
- [14] Rother C, Bordeaux L, Hamadi Y, et al. Autocollage [J]. *ACM Trans on Graph*, 2006, 25(3):847.
- [15] Rutishauser U, Walther D, Koch C, et al. Is bottom-up attention useful for object recognition [J]. *CVPR*, 2004, 2(1):37.
- [16] Nowak E, Jurie F, Triggs B. Sampling strategies for bag-of-features image classification [J]. *Lecture Notes in Computer Science*, 2006, 3954:490.
- [17] Rubinstein M, Shamir A, Avidan S. Improved seam carving for video retargeting [J]. *ACM Trans on Graphics*, 2008, 27(3):1.
- [18] Wolfe J. A revised model of visual search [R]. *Psychonomic Bulletin & Review*, 1994, 1(2):202.
- [19] Koch C, Poggio T. Predicting the visual world: silence is golden [J]. *Nature Neuroscience*, 1999(2):9.
- [20] Koffka K. *Principles of Gestalt Psychology* [M]. London: Routledge, 2013.
- [21] Treisman A, Gelade G. A feature-integration theory of attention [J]. *Cognitive Psychology*, 1980, 12(1):97.

一种改进的低时延无线传感器网络 MAC 协议

周璟

(无锡工艺职业技术学院 电子信息系, 江苏 宜兴 214206)

摘要:针对无线传感器网络 IEEE 802.15.4 MAC 协议存在传输时延高的问题,在现有低能耗机制 LE-MAC(low-energy MAC)的基础上,提出一种具有低时延特征的新机制 LD-MAC(low-delay MAC).该机制通过改进 CCA 检测的次数来达到降低时延的目的,在站点竞争窗口成功退避到 0 后,进行第 1 次 CCA 空闲检测,若发现信道空闲,则直接发送数据.采用二维 Markov 链模型对改进机制的性能进行理论分析,实验结果表明,LD-MAC 只需轻微增加能耗,就能有效地降低传输时延,并且提高信道接入概率和网络吞吐量.

关键词:IEEE 802.15.4;Markov 链模型;低时延;MAC 协议

中图分类号:TP393 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.019

An improved low-delay MAC protocol for WSNs

ZHOU Jing

(Department of Electronic Information, Wuxi Institute of Arts & Technology, Yixing 214206, China)

Abstract: Aiming at the problem that IEEE 802.15.4 MAC protocols in wireless sensor networks had high delivery latency, an improved low-delay MAC mechanism LD-MAC based on the existing LE-MAC protocol was proposed. The protocol reduced the delivery latency by improving the number of CCA. When the back-off counter reached zero, the node performed carrier sensing that consisted of clear channel assessment (CCA) for the next CW consecutive backoff slots. If the channel was sensed idle during the first CCA, the node transmitted the data directly. The properties of the improved mechanism were analyzed theoretically by using two-dimensional Markov chain model. The simulation results showed that LD-MAC not only reduced the delivery latency but also improved the throughput significantly by only increasing energy consumption slightly.

Key words: IEEE 802.15.4; Markov chain model; low-delay; MAC protocol

0 引言

近年来,无线传感器网络 WSN(wireless sensor network)在国防军事、管理交通、反恐维和、预测灾害等对数据传输质量有较高要求的领域具有广阔的应用前景,其巨大的科学研究意义和工业应用价值已经引起了学术界和工业界的广泛关注^[1]. 数据

链路层介质访问控制 MAC(media access control)子层位于传感器网络通信协议栈的底层,决定如何在节点之间分配有限的通信资源,对整个网络系统有着不可替代的作用^[1]. 而 IEEE 802.15.4 协议作为无线传感网络中比较成熟的 MAC 协议,主要采用二进制退避指数算法来解决碰撞冲突问题. 研究表明该算法在网络活跃节点数较多或者数据传输率

收稿日期:2014-03-25

作者简介:周璟(1981—),男,江苏省宜兴市人,无锡工艺职业技术学院助教,主要研究方向为无线传感器网络、网络性能分析与评价.

较高等情况下会导致比较高的碰撞冲突概率,从而影响该标准的整体性能,因此对其性能算法的分析和改进一直是无线传感网络领域的一个研究热点^[2].

C. Bianchi 提出了一个针对 IEEE 802.11 CSMA 机制的 Markov 链模型,该模型在 IEEE 802.15.4 协议中得到了广泛的应用,于是大量学者展开了对于 Markov 链模型的研究^[3-6].文献[4]在文献[3]的基础上提出了乘性递增线性递减算法.该算法虽然达到了减少碰撞冲突,提高网络吞吐量的目的,但是会增加传输时延.文献[5]提出了基于历史的自适应回退低能耗算法.根据网络的当前状态控制竞争窗口的大小,该算法能有效地降低节点间的冲突概率和网络能耗,但是网络传输时延还是没有得到改善.

这些学者在使用 Markov 链建模方法对 IEEE 802.15.4 MAC 协议的研究中都做出了许多有意义的工作,但模型及其分析还需要进一步地改进和完善.因此为满足服务质量尤其是时延方面的要求,本文在 LE-MAC^[5]协议的基础上,提出一种具有低时延特征的 IEEE 802.15.4 MAC 机制 LD-MAC (low-delay MAC),以期在保证原 LE-MAC 机制能耗水平的基础上,显著降低传输时延,提高网络吞吐量和网络服务质量.

1 LD-MAC 机制研究

1.1 LD-MAC 的设计思想

本文对非饱和网络状态下的 LE-MAC^[5]机制进行了深入分析,发现 IEEE 802.15.4 退避过程的特点.图 1 为 LE-MAC 接入机制流程图,可以看出,当节点的竞争窗口退避到 0 时,执行第 1 次空闲信道评估 CCA (clear channel assessment) 操作,检测信道是否空闲.若信道空闲,还要进行第 2 次空闲信道评估.若信道再次空闲,节点发送数据包.如果检测到信道忙,就要推迟发送数据包,并且增大竞争窗口,进入下一阶段的退避过程.

从以上分析可以看出,由于 IEEE 802.15.4 基本接入机制独特的退避过程,当信道进行第 1 次 CCA 检测的时候,发现信道空闲,不会立即发送数据包,这时候如果信道中节点都处于退避状态,也就是没有任何数据包要发送,就会错失发送数据包的最佳时机,降低节点的接入概率,极大地浪费了信道带宽.

采用二次 CCA 检测机制,虽然在一定程度上能

避免节点间的冲突碰撞,但是当网络中要发送数据包的节点数量比较多时,节点的接入概率和网络的吞吐量都呈现急剧下降的趋势^[2].

因此新机制 LD-MAC 的基本思想是在站点竞争窗口成功退避到 0 后,进行第 1 次 CCA 空闲检测,如果发现信道空闲,直接发送数据.

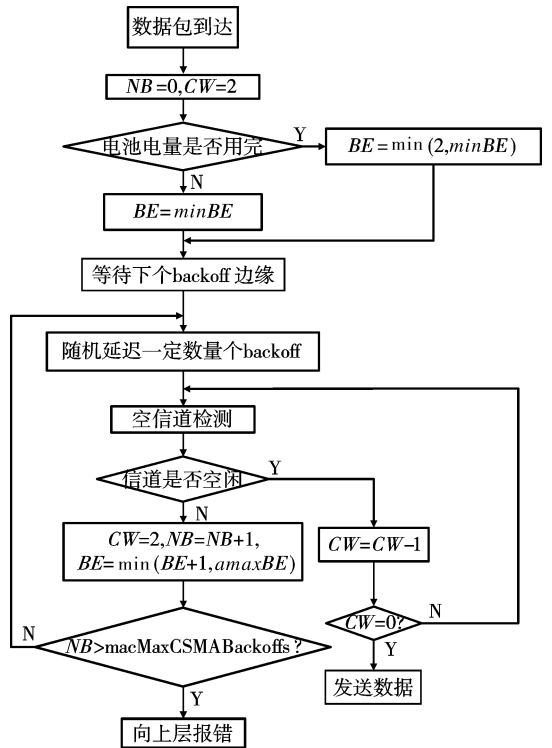


图 1 LE-MAC 接入机制流程图

1.2 LD-MAC 的 Markov 链模型

文献[2]首次推导出了理想信道下 IEEE 802.15.4 MAC 机制的 Markov 链分析模型.本文使用该模型进行类似分析,推导出非饱和状态下 IEEE 802.15.4 机制的饱和吞吐量、传输时延、传输能耗等表达式.在此基础上分析该协议的有效性.

本节通过建立 Markov 链模型来对数据流进行分析与建模.为了方便分析,做如下假设: 1) n 个终端竞争同一无线信道,并且信道处于非饱和状态; 2) 信道理想并且无隐藏终端问题; 3) 整个网络由 1 台网络协调器和 $n-1$ 台传感器节点组成^[1].

为了研究方便,用 W_0 表示数据的初始竞争窗口大小,用 $S(t)$ 表示设备在 t 时刻所处的退避阶段的随机过程,用 $B(t)$ 表示特定设备在 t 时刻所处的退避计数器值的随机过程,用 m 表示退避次数 (NB) 的最大值,第 i 退避阶段竞争窗口的大小为

$$W_i = 2^{\min(j, amaxBE - minBE)} W_0 \quad W_0 = 2^{\min BE}$$

传输数据流的节点的状态用 $|j, k\rangle$ 表示,其中, j

表示节点当前退避阶段, k 表示节点还要退避的时隙个数, G 为数据包的长度 (用时隙作为度量单位). 本文假设 α_0 表示当节点退避到 0 时进行第 1 次 CCA 检测并且信道为忙的概率, q_1 代表一次成功传输后站点中没有数据包要传输的概率, q_2 代表在一个空闲时隙后没有数据包要传输的概率. 由此可以得出 LD-MAC 机制的 Markov 链模型 (如图 2 所示).

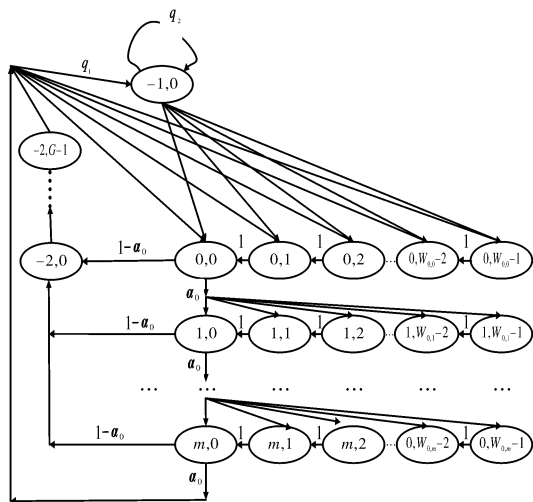


图 2 LD-MAC 机制的 Markov 链模型

根据 Markov 链的规则, 可以得出数据流的单步转移概率如下:

$$\begin{cases}
 p\{j, k | k + 1\} = 1 & j \in (0, m), k \in (0, W_{0,j} - 2) \\
 p\{-2, 0 | j, 0\} = 1 - \alpha_0 & j \in (0, m) \\
 p\{j, k | j - 1, 0\} = \alpha_0 / W_{0,j} & j \in (1, m), k \in (0, W_{0,j} - 1) \\
 p\{-2, k + 1 | -2, k\} = 1 & k \in (0, G - 2) \\
 p\{0, k | -2, G - 1\} = (1 - q_1) / W_0 & k \in (0, W_0 - 1) \\
 p\{-1, 0 | -2, G - 1\} = q_1 \\
 p\{0, k | m, 0\} = \alpha_0 (1 - q_1) / W_0 & k \in (0, W_m - 1) \\
 p\{-1, 0 | m, 0\} = \alpha_0 q_1 \\
 p\{0, k | -1, 0\} = (1 - q_2) / W_0 & w \in (0, W_j - 1) \\
 p\{-1, 0 | -1, 0\} = q_2
 \end{cases}$$

定义 $b_{j,k} = \lim_{t \rightarrow \infty} P\{B(t) = j, S(t) = k\}$ 为各状态的稳态分布, 其中 $j \in (0, m), k \in (0, W_1 - 1), m$ 为

最大退避阶段. 由 Markov 链的相关性质, 对于数据流可以得到

$$b_{j,0} = \alpha_0 b_{j-1,0} \quad j \in (1, m) \quad (1)$$

由公式 (1) 及 Markov 链模型可得

$$b_{j,0} = \alpha_0^j b_{0,0} \quad (2)$$

由 Markov 链的归一化条件可以得到

$$b_{j,k} = \frac{W_j - k}{W_j} b_{j,0} \quad j \in (0, m), k \in (0, W_j - 1) \quad (3)$$

$$b_{-2,0} = \dots = b_{-2,G-1} = (1 - \alpha_0) \sum_{j=0}^m b_{j,0} \quad (4)$$

$$b_{-1,0} = \frac{q_1}{1 - q_2} b_{0,0} \quad (5)$$

由 Markov 链性质可知, 图 2 中所有状态总和为 1, 可得出如下关系式:

$$1 = b_{-1,0} + \sum_{k=0}^{G-1} b_{-2,k} + \sum_{j=0}^m \sum_{k=0}^{W_j-1} b_{j,k} \quad (6)$$

把公式 (2)~(5) 带入公式 (6) 可得

$$b_{0,0} = \frac{2(1 - q_2)(1 - 2\alpha_0)(1 - \alpha_0)}{2^{minBE} (1 - q_2)(1 - \alpha_0) [(1 - (2\alpha_0)^{m+1})] + p'} \quad (7)$$

其中

$$\begin{aligned}
 p' = & (1 - q_2)(1 - 2\alpha_0)(3 - \alpha_0)(1 - \alpha_0^{m+1}) + \\
 & 2q_1(1 - 2\alpha_0)(1 - \alpha_0) + \\
 & 2G(1 - q_2)(1 - 2\alpha_0)(1 - \alpha_0)(1 - \alpha_0^{m+1}) \quad (8)
 \end{aligned}$$

由前面分析可知, 节点只进行 1 次 CCA 检测, 如果发现信道空闲就发送数据包, 因此, 在一个随机选择的时隙内进行 1 次 CCA 检测的概率为

$$\omega_0 = \sum_{j=0}^m b_{j,0} = \sum_{j=0}^m \alpha_0^j b_{0,0} = \frac{1 - \alpha_0^{m+1}}{(1 - \alpha_0) b_{0,0}} \quad (9)$$

根据式 (9) 可以推出, 节点在执行 1 次 CCA 检测信道为空闲状态后发送数据流的概率

$$\gamma = (1 - \alpha_0^{m+1}) b_{0,0} \quad (10)$$

则节点在执行 1 次 CCA 时检测到信道忙的概率

$$\alpha_0 = 1 - (1 - \gamma)^{n-1} \quad (11)$$

1.3 非饱和状态分析

在非饱和状态下, 站点只有在上层有数据包到达的情况下才发送数据. 本文假设数据包到达服从到达率为 λ 的泊松过程, 基于泊松分布可以得到一次成功传输后站点中没有数据包要传输的概率 q_1 和在一个空闲时隙后没有数据包要传输的概率 q_2 的值分别为

$$\begin{cases}
 q_2 = e^{-\lambda T_s} \\
 q_1 = e^{-\lambda w}
 \end{cases} \quad (12)$$

其中, T_s 是数据包成功传输所需的时间, w 是节点退

避时间.

联立式⑦—⑫迭代算法可计算 α_0, γ 和 ω_0 值.

1.4 吞吐计算公式

令 P_{tr} 表示信道忙的概率, P_s 为数据包成功发送的概率, 则有公式

$$P_{tr} = 1 - (1 - \gamma)^n$$

$$P_s = \frac{n\gamma(1 - \gamma)^{n-1}}{P_{tr}}$$

为了计算出系统吞吐量, 本文采用信道马尔科夫链模型来模拟信道运转状态. 信道的运转状况如图3所示.

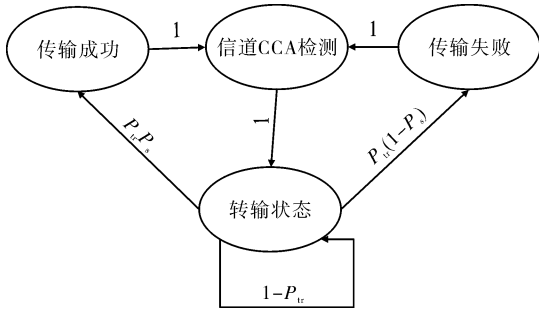


图3 信道运转状况链模型图

在当前信道中有2种传输状态: 传输成功和传输失败, 并且从前面的分析可以得出, 无论传输成功或者失败, 在进行下一次传输之前都要进行1次CCA检测, 如果发现信道空闲, 才能发送数据. 因此吞吐量计算公式可以表示为

$$S_{RT} = \frac{GP_{suc}}{GP_{suc} + GP_{fail} + P_{clear}} = \frac{GP_{tr}P_s}{P_{tr}G + 1}$$

1.5 能耗计算公式

为了分析 LD-MAC 机制的能量消耗情况, 本文用 E_x 表示发送数据所消耗的平均能耗, E_R 表示接收数据所消耗的平均能耗, E_{idle} 表示信道处于空闲状态时节点平均能耗, E_{CCA} 表示一次 CCA 检测时节点的平均能耗. 因此, 成功传输单位数据消耗的能量表示为

$$E_{avg} = \frac{E[\text{单位时间消耗的能量}]}{E[\text{单位时间成功传输的数据}]} = \frac{P_{CCA}E_{CCA} + P_xE_x + P_lE_R + P_{idle}E_{idle}}{250 \text{ Kb/s} \times \gamma(1 - \gamma)^{n-1}}$$

其中, P_{CCA} 表示节点进行 CCA 检测的概率, P_x 表示信道传输数据的概率, P_l 表示节点监听信道的概率, P_{idle} 表示信道处于空闲状态的概率.

1.6 接入时延

为了分析 LD-MAC 机制中平均接入时延性能, 根据图2所示信道运转状态, 得到成功发送1个数

据包的接入时延的公式

$$T = G \cdot slot_time \frac{GP_{suc} + GP_{fail} + P_{clean} + P_{again}}{GP_{suc}} = 0.32 \frac{P_{tr}(G + 1) + 1}{P_{tr}P_s}$$

其中, $slot_time$ 表示一个时隙, 等于 0.32 ms/slot; P_{again} 表示再次发送数据包的概率.

1.7 信道接入概率

在网络中, 信道的接入概率也就是节点在执行一次 CCA 检测信道为空闲状态后发送数据流的概率 γ , 见式⑩.

2 LD-MAC 协议性能分析与评价

2.1 实验设计

为验证本文提出的具有低时延特征的 LD-MAC 协议退避机制的有效性, 采用数学分析的方法对该机制进行性能分析和评价, 仿真平台是 Matlab.

网络仿真环境由1台网络协调器和 $n - 1$ 台传感器节点组成. 仿真中所用的系统参数见表1. 其中, 1 symbol = 16 μ s.

表1 仿真参数设置

仿真参数	设置值	仿真参数	设置值
数据包有效载荷	70 B	接收 ACK 的时间	34 symbol
MAC 帧头	13 B	macMinBE	3
PHY 帧头	6 B	amaxBE	6
SIFS	21.5 symbol	E_T	20 mA
DIFS	40 symbol	E_R	15 mA
ACK 超时	54 symbol	m	5
时隙 σ	20 symbol	数据传输速率	11 Mb/s
CCA 检测时间	40 symbol	T	55 ms

2.2 实验结果及分析

实验以包到达率、吞吐量、能耗、传输时延作为指标考查协议的性能. 仿真结果中 LE-MAC 机制的数据为文献[5]中的数据.

图4分析了在网络节点数固定并且包到达率变化的情况下, 节点的信道接入概率变化. 从图4中可以看出, LD-MAC 机制的信道接入率要明显高于 LE-MAC. 这是因为采用1次 CCA 检测的 LD-MAC 机制更容易能够竞争到信道来进行数据传输. 另外, 在包到达率比较低的情况下, 执行2次 CCA 或执行1次 CCA 对包信道接入概率的影响相对比较小, 这是因为大部分节点处于空闲状态, 无需竞争信道, 从而导致了接入概率相近的现象.

图5是 LD-MAC 和 LE-MAC 2种机制随分组到

速率改变时的吞吐量的变化. 从图中可见, 随着网络中节点数的增加, 2 种机制的饱和吞吐量呈现下降的趋势, 这主要是因为网络中节点间的竞争加剧导致数据包的碰撞概率加大, 数据包重传导致了更小的饱和吞吐量. 另外在节点数相同的情况下, LD-MAC 具有更高的饱和吞吐量. 这是因为随着包到达率的增大, 参与竞争信道的节点数量会增加. 而由于 LD-MAC 仅需执行 1 次 CCA, 若信道空闲就可以发送数据, 因此竞争到信道的机会就大大增加, 大大提高了网络的吞吐量.

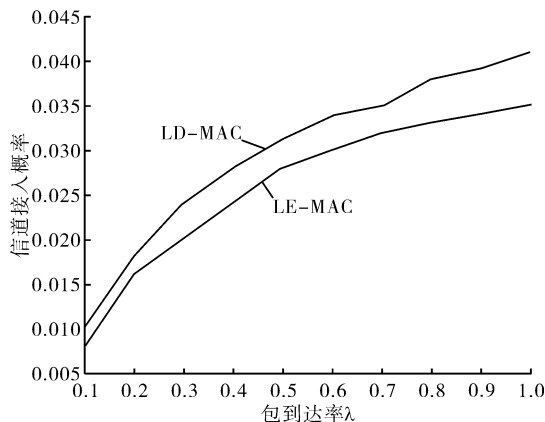


图 4 包到达率不同时信道接入概率仿真结果

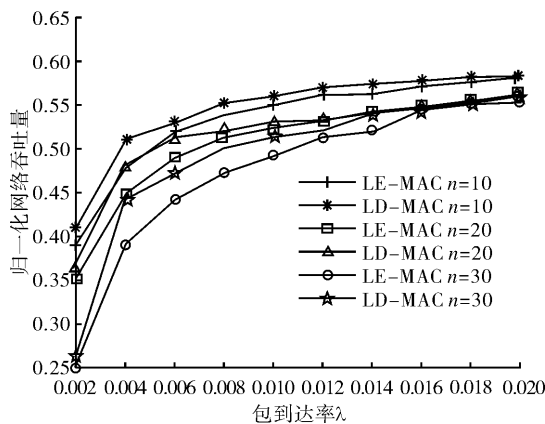


图 5 包到达率不同时网络吞吐量仿真结果

2 种机制在能耗方面的表现如图 6 所示. 从图 6 中可以看出: 1) 随着节点的增加, 成功传输每个字节的数据需要更多的能量, 因为随着网络负载的增加导致数据包发生冲突的概率增加, 浪费了能量, 因此 2 种机制的单位能耗呈现增加的趋势; 2) LD-MAC 机制的单位能耗在各种情况下要稍稍高于 LE-MAC 机制, 这是由于 LD-MAC 机制采用了 1 次 CCA 检测的方法, 虽然缩短了各个节点检测等待时间, 加快了进入信道的的时间, 但是可能导致多个节点间

竞争的加剧, 进而增加了系统的单位能耗.

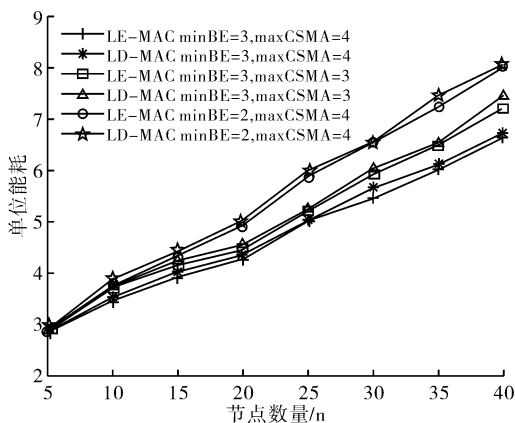


图 6 节点数量不同时系统单位能耗仿真结果

图 7 给出了数据包接入时延随包到达率变化的仿真结果. 从图中可以看出, LD-MAC 机制的接入时延要明显小于 LE-MAC 机制. 因为 LE-MAC 机制要经过 2 次 CCA 检测, 如果信道空闲, 才能接入信道, 增加了接入时延.

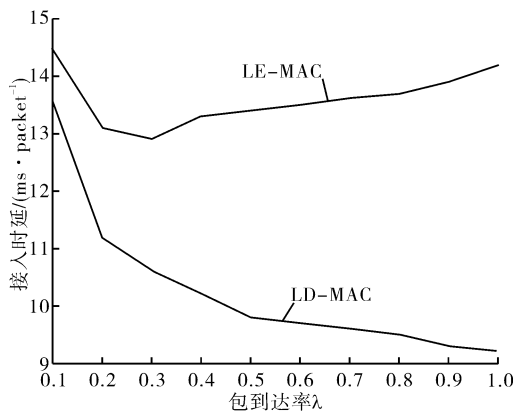


图 7 包到达率不同时接入时延仿真结果

3 结论

本文在分析 LE-MAC 特点的基础上, 继承其传输能耗低的优点, 针对其存在较长传输时延的问题, 提出了一种 LD-MAC 机制. 该机制在站点竞争窗口成功退避到 0 后, 进行第 1 次 CCA 空闲检测, 如果发现信道空闲, 直接发送数据的设计思想. 通过实验证明, LD-MAC 机制在基本保证 LE-MAC 传输能耗低的优点的同时, 能有效地降低了传输时延, 提升系统的接入概率和吞吐量.

下一步研究将在 LD-MAC 的基础上, 深入研究如何根据网络负载情况自适应地调整一些参数, 更好地提高网络性能, 让协议在时延和能耗方面的表

现有进一步的提升.

参考文献:

- [1] Ye Wei, Heidemann J, Estrin D. Medium access control with coordinated adaptive sleeping for wireless sensor networks [J]. IEEE/ACM Transactions on Networking, 2004, 12(3): 493.
- [2] LEE M, LEE J J, KIM J B, et al. Adaptive packing strategy to reduce packing loss in MF-TDMA satellite networks [C]//Proceeding of International Conference on Computational Science and Its Applications, Berlin: Springer, 2011:133.
- [3] Wen H, Lin C, Chen Z J, et al. An improved Markov model for IEEE 802.15.4 slotted CSMA-CA mechanism [J]. Computer Science and Technology, 2009, 24(3):495.
- [4] Buratti C, Das A K, Roy S. Performance analysis of IEEE 802.15.4 Beacon-Enabled mode [J]. IEEE Vehicular Technology Society, 2010, 59(4):2031.
- [5] 陈金, 樊晓平. 非饱和状态下时隙 CSMA/CA 机制改进与性能分析 [J]. 计算机工程与应用, 2012, 48(30):140.
- [6] Lai S W, Ravindran B. On Distributed time-dependent shortest paths over duty-cycled wireless sensor networks [C]//Proceeding of the 29th Annual Joint Conference of the IEEE Computer and Communications Societies, Washington D. C.: IEEE, 2010:1.
- [7] 何剑, 白光伟, 曹磊. DQ-MAC: 一种基于区分服务的 WSN 信道访问机制 [J]. 计算机科学, 2010, 37(12):30.
- [8] Bianchi G. Performance analysis of the IEEE802.11 distributed coordination function [J]. IEEE Journal on Selected Areas in Communications, 2000, 18(3):535.
- [9] Sun Y, Du S, Gurewitz O, et al. DW-MAC: a low latency, energy efficient demand wakeup MAC protocol for wireless sensor networks [C]//Proceeding of ACM International Symposium on Mobile Ad Hoc Networking and Computing (MobiHoc), NY: ACM, 2008:53.

(上接第 72 页)

视点角度实现立体无缝过渡,而且采用软着色处理,通过像素点模式直接投射到多功能显示屏.在避免闪烁和串色的同时,呈现出完美的立体感应效果.

3 结语

本文设计了一套以倍频场为基础的时分互补色立体视频编码方法:采用可伸缩性视频编码技术,将时分法和色分法的优点融于一体,选用以安全性和稳定性著称的 QNX 系统来管理三维视频编解码软件平台,设计场频时分互补色编码原型,并对图像帧进行垂直分辨率和互补色处理,按场分时传送互补色视频信号,不仅能平滑逼真地渲染左右视点图形帧,而且有效提升了立体视频的沉浸感.进一步工作是细化倍频场垂直分辨率的标定结果,针对不同硬件处理能力给出不同参数设置方案,并

逐步兼容更多硬件处理器.

参考文献:

- [1] 侯春萍, 杨蕾. 立体电视技术综述 [J]. 信号处理, 2007, 23(5):733.
- [2] 李维. 时分互补立体编码研究 [D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [3] 徐彬. 立体视频编码中的相关技术研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院(计算技术研究所), 2006.
- [4] 王知嘉. 立体视频编码与显示技术研究 [D]. 南京: 南京邮电大学, 2009.
- [5] 黎之乐, 王兴东, 周军, 等. 双视立体视频同步合成系统设计与实现 [J]. 电视技术, 2011, 35(12):84.
- [6] 吴方, 王沛. 基于颜色变化信息的局部立体匹配算法 [J]. 电视技术, 2013, 37(23):34.
- [7] 姚力. 自然三维电视系统中立体匹配及视点合成技术研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012.

应急资源调度管理系统的设计与实现

金保华, 霍鸣震

(郑州轻工业学院 计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450001)

摘要:针对目前大部分应急资源调度管理系统反应慢、效率低、步骤多等问题,采用B/S三层架构,使用WebGIS开发技术,SuperMap SDX+空间数据库技术以及最短路径算法Dijkstra,设计了应急资源调度管理系统。系统将资源储备点、中间配送点和受灾地抽象为一个一个的节点,将整个的资源调度路线看做是网络图中的路段,将它们组织成一个空间的网络交通图,使调度的图表和表格在GIS中通过空间网络图进行表达。测试结果表明,该系统功能多样、性能稳定,提高了物资调度决策的可视化程度和直观性,达到了预期的目的。

关键词:GIS;应急资源调度管理系统;空间分析

中图分类号:TP311 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.020

Design and implementation of emergency resource scheduling management system

JIN Bao-hua, HUO Ming-zhen

(College of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Aiming at the problems of the most of the emergency resource scheduling management system at the present such as response slow, low efficiency, step overstaff and so on, a GIS-based emergency resource scheduling management system was designed. The system used B/S three-tier architecture, WebGIS development techniques, SuperMap SDX + spatial database technology and the shortest path algorithm Dijkstra to design. The system abstracted resource reserves points, intermediate distribution points and the distribution of the affected land for each point, and the entire route was seen as a resource scheduling network diagram sections, basing it to organize them into a space network traffic map, making scheduling charts and tables in the GIS for expression through space network diagram. The test results showed that the system was versatile, stable in performance, which improved the visualization and intuition of material scheduling decisions to achieve the desired goal.

Key words: GIS; emergency resource scheduling management system; spatial analysis

0 引言

近年来,各种突发事件频繁发生,给人民生命和财产安全带来了严重威胁^[1],如何及时高效地对突发事件进行处理成为政府和公众关注的焦点^[2]。

为了保证突发事件发生后相关部门能快速响应和合理调配人力物力,需要建立并完善应急调度管理系统,目前相关研究主要有:戴更新等^[3]研究了多资源组合情况下的应急调度问题;李连宏等^[4]建立了多资源在非恒定消耗前提下的调度优化模型;刘

收稿日期:2013-10-24

作者简介:金保华(1966—),男,河南省郑州市人,郑州轻工业学院教授,博士,主要研究方向为人工智能计算机辅助决策系统。

北林等^[5]研究了传统的应急救灾物资的紧急调度问题.但是,目前大部分应急调度管理系统还需要相关部门进行人工定位与分析,存在反应慢、效率低、步骤多等问题.而 GIS 作为一种采集、存储、管理、分析、显示与应用地理信息的计算机系统,凭借其海量数据处理和分析的能力,以及可视化功能,在各个行业的应用越来越广泛^[6].本文拟将资源调度的优化方法和 GIS 空间分析技术相结合,对资源调度过程中的车辆运输路线进行优化,使其在为救灾工作提供相应支持的同时尽量减小调度所造成的损失.

1 系统设计

1.1 系统架构设计

应急资源调度管理体系应能够提供各种资源的现状信息,同时为实现系统资源的合理布局、动态调配、储存维护提供支持.本系统采用 B/S 三层架构,将系统功能实现的核心部分集中到服务器上,简化了系统的开发、维护和使用,通过 Web Server 同数据库进行数据交互.系统主要分为数据层、业务逻辑层和表现层.数据层支撑服务为系统提供所需的各种模型算法,包括应急资源调度模型、应急资源调度分布决策模型、最短路径算法、车辆定位技术等技术支持.业务逻辑层为应急资源调度业务制定基本功能,为系统定义了应急资源查询、资源分布决策分析、车辆交通信息查询以及应急资源调度方案查询.表现层通过 GIS 地图展示相关应急资源调度方案,包括行车路线、资源供应位置、资源数量、交通路线等.

本系统是整个应急管理工作的基础,所有的应急处理都要在充足的资源基础上才能进行,而应急资源管理只有在有助于应急指挥和调度的前提下才显得更有价值.因此,应急资源调度管理系统应通过与其他模块的通信,以多种形式与相关用户进行交互.其整体架构如图 1 所示.

1.2 系统功能模块

为了有效地组织和管理多源数据信息,根据资源保障数据特征,应急资源管理和保障系统分为资源调配管理、资源监控管理、资源配置管理、资源储备管理和资源编码管理 5 个子功能模块.

资源调配管理:在日常资源正常储存与维护的基础上,当预警系统预测到某突发事件发生的可能性增大并超过警戒点,或者某突发公共事件发生时,有关部门负责人根据指挥调度系统的指令和救助资源的需求情况,确定调度的资源数量和存放地

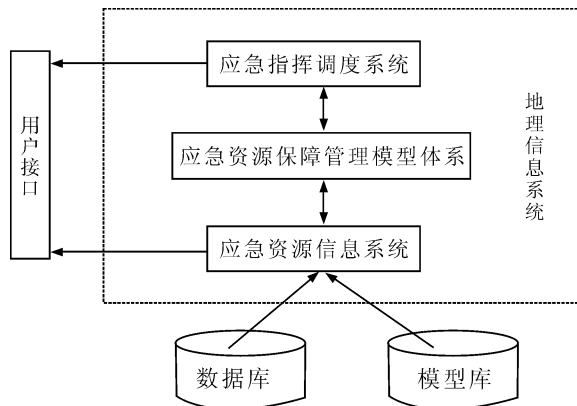


图 1 系统架构图

点,制定资源的运输路线,并根据突发事件的发展变化情况,多阶段地跟踪调度资源.

资源监控管理:对应急物资储备情况进行监控,使应急物资始终维持在合理的水平上,及时对物资进行清点、补充、维护和维修.

资源配置管理:对资源和危险源的分布进行监控,及时调整资源的布局和配置.战时,能够根据资源分布、应急资源的需求,通过采用运筹学、人工智能等技术,提供最优化的配置.

资源储备管理:对应急物资资源和人力资源状况进行更新与维护,为资源的综合利用、整合和共享提供支持.

资源编码管理:根据国家相关标准,对各类应急物资进行分类编码,实现统一管理.

1.3 数据库系统

Oracle 数据库是一个对象-关系数据库管理系统.它提供开放的、全面的和集成的信息管理方法,并且它的体系结构包括物理存储结构和逻辑存储结构.由于它们是相分离的,所以在管理数据的物理存储结构时并不会影响对逻辑存储结构的存取.结合本系统的特点,采用 Oracle 数据库作为开发数据库.本系统数据库包括交通路网基础地理数据库、紧急突发事件基础数据库、应急救援队伍数据库、应急设备设施数据库、应急物资需求数据库、车辆定位数据库、实时交通数据库、预案库、模型库等.

2 系统实现关键技术

2.1 WebGIS 技术

万维网地理信息系统 (WebGIS) 是指利用 Web 技术进行扩展和完善的地理信息系统.它是基于 Internet 平台,客户端应用软件采用 WWW 协议,可以进行交流协作、数据共享、信息发布的地理信息系统. Internet 用户不用在本地计算机安装 GIS 软件就可以

浏览 WebGIS 站点中的空间数据、制作专题图,以及进行空间检索和空间分析. WebGIS 的关键特征是面向对象、分布式和互操作性. 其主要作用是进行地理信息的空间分布式获取、地理信息的空间查询与检索、空间模型的分析服务、互联网上资源的共享等.

本系统将 WebGIS 技术与车辆定位技术相结合,将资源储备点、中间配送点和受灾地抽象为一个一个的节点,将整个资源调度路线看做是网络图中的路段,将它们组织成一个空间的网络交通图,使调度的路线和图表在 GIS 中通过空间网络图进行表达,资源的调度更加直观和形象. 在系统中接入车辆定位与导航系统,可将实际资源调度过程中的位置实时传回,通过一定时间的数据获取,使得资源的调度具有可视化效果. 系统原理如图 2 所示.

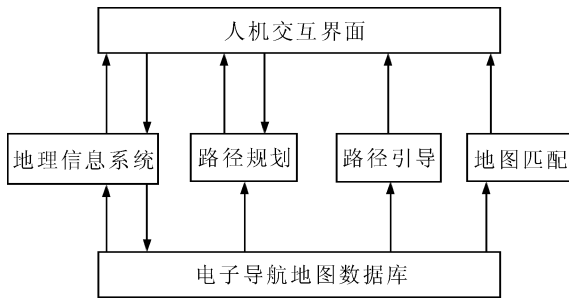


图 2 车辆定位与导航系统原理框图

2.2 SDX + 数据引擎技术

空间数据扩展 SDX + 是 SuperMap GIS 软件数据模型的组成部分,采用空间数据库存储技术、索引技术和查询技术,具备一体化管理海量空间数据和属性数据的能力. 空间数据库引擎技术是 GIS 技术和数据库技术的紧密结合,利用数据库技术能解决 GIS 应用系统中并发操作、数据安全性、一致性维护等问题. 与传统文件技术相比,空间数据库技术有明显的技术优点,包括海量数据管理能力、数据一体化存储、多用户并发访问、访问权限控制和数据安全机制等. 本系统采用 SuperMap SDX + 空间数据库技术,并对空间数据库存储和索引技术进行优化处理,对其提供访问空间数据的能力,通过它对 DBMS 的访问可以实现对海量空间数据的存储、索引、读取和更新.

2.3 最短路径算法

资源调度过程中,在资源的出库和装卸时间一定的前提下,可以将调度时间最短简化为调度路径最短. 目前,求最短路径的算法很多^[7-8]. 本文主要采用的是 Dijkstra 算法,即按路径长度递增的次序产生最短路径的算法^[9].

该算法可用模型表示: 给定一个赋权无向图

$G = (V, E)$, 其中 V 为顶点的集合, E 为边的集合. 对每一条边 $e = (v_i, v_j)$, 相应地有权 $l(e) = w(v_i, v_j)$, 其中 v_i, v_j 为 G 中相邻的 2 个顶点. 设 p 是 G 中从顶点 s 到顶点 t 的一条路径, p 的权是 p 中所有边的权之和, 记为 l_p , 则

$$l_p = \sum_{\langle s, t \rangle \in p} W(s, t)$$

最短路径问题就是要在所有从 s 至 t 的路中, 求一条权最小的路, 把满足上式的 p 叫作从 s 到 t 的一条最短路径.

由于受灾位置以及周围环境的差异, 资源调度的最短路径问题成为选择最佳调度方案、进行资源调度的关键问题. 在车辆非满载的情况下, 配送中心需要安排车辆对不同的受灾地进行物资配送, 该系统通过 Dijkstra 算法优化配送车辆行驶的路线和经过受灾点的顺序, 做到资源储存库、资源配送站和受灾地的合理布局, 使得资源运输的速度得到极大地加快.

3 系统运行效果

在河南省科技攻关项目的支持下, 对应急资源保障在突发事件处置处理的各个阶段中的作用和相关问题的解决方法进行研讨. 重点研究了在应急物资调度过程中, 最关键的阶段即应急物资调度及其车辆调度优化问题. 本系统为应急资源保障原型系统开发, 以 SuperMap 公司的 SuperMap Objects Java 6R 为基础, 采用交通基础路网 GIS 数据库和应急资源数据库, 用 Jsp, Java, JavaScript 进行应用开发. 该系统中关于物资调度部分的主界面如图 3 所示.

在进行应急物资选择后, 便可以进行应急物资调度路径的分析. 最终的分析结果会在地图中以高亮的方式显示, 同时, 还可以查看各类物资调度的详细路线, 如图 4 所示.

4 结语

设计了应急资源调度管理系统. 该系统采用 B/S 开发模式, 使用 WebGIS 开发技术, 通过 Oracle 管理空间数据和资源数据, 构建了满足应急资源连续消耗的多出救点、多物资的调度模型, 并给出求解算法. 该系统最大程度地节约了整个应急物资调度的成本, 提高了物资调度决策的可视化程度、直观性. 通过测试, 系统功能多样、性能稳定, 符合规定的要求, 达到了预期的目标. 下一步将研究在资源调度时, 调度路径权值评估中的各种影响因素, 并就此建立相应的调度模型, 设计求解算法, 进一



图3 物资调度部分主界面

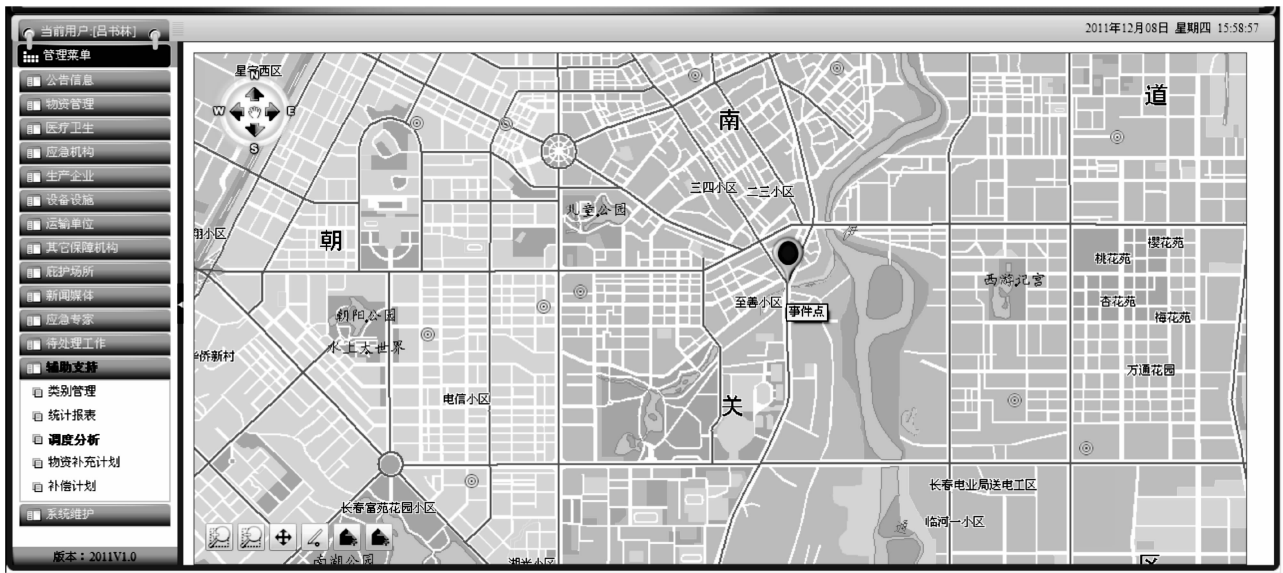


图4 调度路径详细清单

步完善应急资源调度系统.

参考文献:

[1] 朱庙生. 影像技术与放疗设备结合[N]. 中国医学论坛报, 2004-04: (B8).

[2] 朱付保, 郭倩倩. 基于 Flex 的应急网络地理信息系统架构设计与实现[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2012, 27(6): 20.

[3] 戴更新, 达庆利. 多资源组合应急调度问题的研究[J]. 系统工程理论与实践, 2001, 8(11): 52.

[4] 李连宏, 王永军, 李俊峰, 等. 多资源非恒定消耗应急调度优化模型研究[J]. 北京理工大学学报, 2006, 26(15): 157.

[5] 刘北林, 马婷. 应急救灾物资紧急调度问题研究[J].

哈尔滨商业大学学报, 2007, 15(3): 3.

[6] 曾远跃. 基于 GIS 的特种设备应急救援系统的研发[J]. 机电技术, 2009(3): 16.

[7] Zhan F B. Three fastest shortest path a lgorithms on real road networks[J]. Journal of Geographic Information and Decision Analysis, 1997(1): 69.

[8] 周培德. 交通道路网中任意两点之间最短路径的快速算法[J]. 计算机工程与科学, 2002(4): 35.

[9] 夏冰, 鲍远律. 矢量地图下最短路径问题的研究[J]. 微机发展, 2001(5): 30.

[10] Hung Y K, Ho J M, Chen M S. WISDOM: Web Intrap age informative structure mining based on document object model[J]. IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering, 2005, 17(5): 614.

基于 DSH 架构的软件缺陷跟踪管理系统

马军霞, 张志锋

(郑州轻工业学院 软件学院, 河南 郑州 450001)

摘要:针对传统软件缺陷跟踪管理系统中用户体验差、业务效率低等问题,设计并实现了一个基于 DSH 架构的软件缺陷跟踪管理系统.系统采用 Dorado 展现中间件和 Spring, Hibernate 等 Java Web 主流技术,基于 B/S 模式构建,实现了项目管理、用户管理、缺陷跟踪管理、缺陷数据统计分析、报表输出等功能.应用实践表明,本系统改善了页面图形显示和用户体验,可扩展性和可维护性高,适用于中小规模软件开发过程中的缺陷跟踪管理.

关键词: DSH; Dorado; 软件缺陷; 缺陷跟踪; 管理系统

中图分类号: TP311 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.021

Software defect tracking management system based on DSH architecture

MA Jun-xia, ZHANG Zhi-feng

(College of Software Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Aiming at the problems of traditional software defect tracking and management system such as poor user experience and low business efficiency etc., a software defect tracking management system based on DSH architecture was designed and realized. The system was constructed by B/S mode, using Dorado presentation middleware and mainstream Java Web technology such as Spring, Hibernate, etc. The system realized the functions of project management, user management, defect tracking management, defect data statistical analysis, report output and so on. The application practice has indicated that it improved the page graphics display and user experience, had good scalability and maintainability, and was suitable for defect tracking of small and medium scale software development.

Key words: DSH; Dorado; software defect; defect tracking; management system

0 引言

随着计算机的普及和信息技术的发展,软件产品的质量越来越引起人们的重视.软件产品具有不可见性、灵活性以及高度复杂性等特征^[1],软件缺陷是软件的固有属性.软件项目管理的重要任务之一就是软件缺陷跟踪管理.使用工具是软件缺陷管理的基本理念之一,软件缺陷管理工具能够帮助软件组织有效跟踪和管理软件缺陷状态的变更,分析

软件缺陷数据,为相关决策提供数据支持,利用缺陷信息建立组织过程能力基线 PCB (process capability baseline),并实现量化过程管理,通过缺陷预防实现项目开发过程的持续优化,从而提高软件开发与测试的效率,提升最终软件产品的质量.因此,设计开发适用的软件缺陷跟踪系统对于软件组织实现有效的项目管理是必要的^[2-6].

在现有的缺陷跟踪管理系统、集成了缺陷管理功能的软件测试管理系统中,成熟的商业化产品功

能比较强大,比较注重与其他测试工具的整合.系统设计较为复杂,配置也有一定的复杂度,通常包含较多客户并不需要的功能,系统订制和管理人员也需要经过专业培训,经济成本较高.开源免费工具对客户的支持相对较差,有些操作界面不够友好,甚至本身存在缺陷.调查显示^[7],目前公司使用的缺陷管理工具中,商业化产品 HP Quality Center(QC,即TD,现已升级更名为ALM)和Jira(Atlassian公司)所占比例最高,其次是Bugzilla,Bugfree等开源工具.值得注意的是,还有18%的公司自行研发个性化的缺陷管理工具.

现有系统大多采用B/S模式开发,以传统Web方式提供服务,用户界面图形显示和交互性较差,页面通常比较简单,功能单一,需要通过页面刷新实现页面转换、完成业务要求,影响了系统的可用性,无法满足越来越复杂的用户体验需求^[8].通过邮件提醒缺陷信息的变更使相关人员比较被动,有可能无法及时跟进缺陷处理工作.

本文拟采用主流的B/S模式设计开发一个基于DSH(Dorado + Spring + Hibernate)架构的软件缺陷跟踪管理系统,即用Dorado展现中间件代替传统SSH架构中的Struts实现业务展现层,以改善页面设计和用户体验,提高页面转换效率和交互性,并尝试改进系统中软件缺陷状态更新提醒的实时性,进一步满足软件缺陷管理实际需求.

1 系统分析与设计

1.1 业务流程

本系统涉及的用户角色包括开发人员、测试人员和项目经理等软件开发相关人员.一个软件缺陷被发现、报告到这个缺陷被修复、验证直至最后关闭的完整过程称为缺陷的生命周期.本系统定义了提交、激活、挂起、已解决、拒绝、关闭6个缺陷状态:在软件开发过程中,测试人员发现缺陷后录入并提交缺陷;项目经理审查确认后,将缺陷置为激活状态,并将缺陷分配给相关开发人员修复;开发人员修复缺陷后交由测试人员验证,确认修复无误后关闭缺陷.此外,缺陷审查时若被认为暂时不需要修复或不具备修复条件,将被置为挂起状态;若认为不是缺陷,将置为拒绝状态.缺陷在不同角色用户之间的流转通过权限控制实现,并通过在公告板实时发布消息的方式通知相关用户.用户登录后将首先看到与自己相关的消息,以便及时了解并处理软

件缺陷.

1.2 功能分析

根据软件缺陷跟踪管理的实际需求,系统应具备以下功能:

1)实现必要的权限管理.对于不同角色用户应设置不同权限,从而使不同权限用户可以对缺陷执行不同操作,以保证缺陷处理流程的完整性与系统数据的安全性.

2)以项目为单位来组织缺陷数据的记录、存储,以满足多项目测试管理的需求.

3)以特定的格式记录软件测试中所发现的缺陷,可上传附件辅助说明缺陷信息,并对缺陷状态的改变进行有效的跟踪、控制和管理;提供有效的缺陷变更提醒手段,使团队成员能得到即时反馈,以确保每个被发现的缺陷都能够及时得到处理.

4)具备一定的统计分析功能.对系统中已经发现的缺陷信息进行统计分析,以监控软件开发过程质量,评估软件开发的阶段性成果,并为开发过程中的相关决策提供可靠依据.

5)提供数据的导入、导出功能,以满足缺陷数据迁移的需要.

基于以上分析,将系统分为4大模块,系统的功能模块划分如图1所示.

1.3 系统架构

经分析比较,系统采用多层DSH架构、MySQL数据库系统来完成系统开发,以保证系统的安全性、可移植性、可扩展性及快速开发,同时实现布局复杂、功能强大、操作流畅的页面效果.

系统基于B/S模式搭建,以用户浏览器为客户端,服务器端包括应用服务器和数据库服务器.系统以Spring为核心容器搭建框架基础并管理业务层,以Hibernate实现业务数据持久层,Dorado作为Web展现层框架负责用户界面与操作逻辑.系统架构设计如图2所示.

2 系统实现与应用

2.1 系统实现

本系统开发环境为Windows操作系统,开发工具使用MyEclipse 10,Dorado 5.4,应用服务器采用Tomcat 6.0,后台数据库采用MySQL 5.1.在系统架构中,Dorado负责用户界面与操作逻辑,业务逻辑由Spring,Hibernate框架负责.

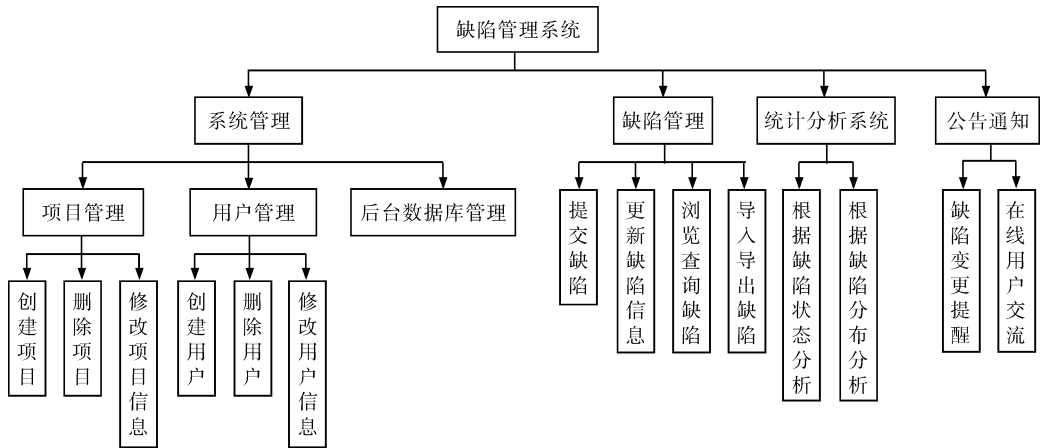


图 1 系统功能模块层次

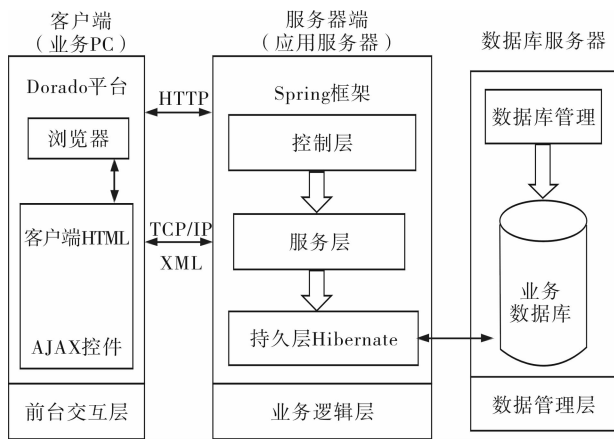


图 2 系统架构

1) 展现层. 系统页面的基本业务布局和展现都基于 Dorado 提供的常用页面要素和 AJAX 控件实现, 包括不可见类型组件和可见类型组件, 表现形式为 HTML + JavaScript 页面. Dorado 的核心是 XML 表述的 View 文件, Dorado 引擎对 View 文件进行解释后生成 HTML 文件并在浏览器运行. 用户界面的交互控制也通过 Dorado 处理. 通过编写前台 JavaScript 来实现界面要素逻辑的控制. 通过 AJAX 方式将需要交互的信息同步到后台. Web 客户端展现层实现用户与系统之间的交互, 将请求发送给应用逻辑层, 调用核心业务逻辑服务. 用户使用浏览器作为客户端, 通过 Web 应用服务器进行缺陷数据的录入、查询、更新等操作, 同时浏览器接收、验证用户的输入并显示从 Web 应用服务器返回的操作结果.

2) 业务层. 系统采用 Spring 作为业务类的核心管理容器, 完成业务逻辑服务组件的定义以及用户界面和数据管理层的信息加工. Dorado 通过 Marmot

应用框架实现与 Spring 的集成. 系统服务器端的核心业务逻辑服务包含控制层、服务层, 用于接收用户界面发来的请求并将请求结果返回给用户界面, 向数据管理层发送用户的数据操作请求并调用数据管理层的相关服务. 控制层响应客户端用户界面提交的服务申请, 并将其发送给服务层应用. 控制层采用 Dorado 的 Provide 和 Resolver 为用户页面提供数据, 并将页面数据集合 DataSet 提供给服务层, 从而实现控制层与页面的交互. 控制层没有任何业务逻辑代码, 不负责具体的事务处理. 服务层的业务处理异常信息也由控制层接收并处理, 返回友好的错误提示信息. 服务层封装并实现核心的业务逻辑服务, 负责完成具体的事务处理. 服务层接收用户界面发来的请求, 完成事务处理后将处理结果返回给用户界面, 并根据需要发送数据操作请求并调用数据管理层的服务.

3) 持久层. 系统采用 Hibernate 实现持久层, Marmot 应用框架通过 Spring 实现表示层与数据持久层的沟通, 使 Hibernate 完成数据的持久化, 主要表现为 XML 形式的 Hibernate Mapping 文件以及对应的实体类. 在 Dorado 的 View 中通过添加属性的方式来指定操作的实体, 形成统一通用的数据持久代码类, 完成数据提供和数据持久化.

2.2 关键技术

得益于 Dorado 在 Web 表现层开发方面的优势, 本系统中相关业务功能可以在一个页面上实现, 只需要少量页面就能承载系统所有功能的实现. 例如, 将项目列表、缺陷列表、当前选中缺陷的详细信息、实时更新的公告板、登录用户基本信息、

当前页面相关功能按钮等都设计到缺陷信息页面中,充分利用了 Dorado 对复杂页面的支持能力. Dorado 能够以秒级效率轻松处理多数据源的复杂页面. 复杂页面的实现使得用户可以在 1 个页面中完成同一业务功能的所有相关操作,而不必在多个页面中跳转,提高了用户业务操作效率.

在系统开发过程中,利用 Dorado 提供的页面要素和 AJAX 控件,只需通过轻点鼠标添加组件并配置相关参数,必要时添加少量代码,就可以像搭积木一样轻松地设计实现出美观大方的页面视图,从而减少了系统代码的书写量,提高了系统开发效率. Dorado 提供的页面元素功能强大. 如数据表格 DataTable 的全编辑特性使得表格中的任意单元格都可以编辑,单击相应的表头栏即可实现数据排序. 该组件还支持表格上部锁定、左部列锁定、锁定列数、可见列数自由调整、多表头组合、鼠标调整列宽与列顺序等特性. 这些特性在本系统的缺陷管理、用户管理、项目管理等主要功能页面中得到了充分体现,从而带给用户与众不同的操作体验.

此外,由于 Dorado 对 Ajax 技术的全面支持,可以实现页面局部刷新,使用户在复杂页面中执行的单一操作不会引起整个页面全部刷新,减少了客户端和服务端之间的数据传输,从而减少了系统响应时间,提高了系统性能. 本系统中,用户可以在缺陷列表中修改某个缺陷属性值,页面其他部分不会提交刷新;始终显示在页面前端的公告板内容会随着在线用户的操作实时更新,这些数据提交、内容更新操作也是局部实现的.

通过 Dorado 与 Spring, Hibernate 集成的多层架构,在保证系统可扩展性、可维护性的基础上改善了系统页面交互效果和用户体验,提高了用户业务效率和系统开发效率.

2.3 系统应用

本系统已应用于“缺陷跟踪与软件测试项目管理”课程的实践教学及多个大学生创新项目开发管理过程. 应用实践表明,本系统能够在不同 Windows 操作系统下稳定运行,兼容不同浏览器版本,能够帮助软件测试专业学生在实践中进一步理解、掌握软件缺陷跟踪管理基本流程和基本理念,能够满足

小规模软件开发管理中的软件缺陷管理需求.

3 结论

本文在分析现有同类系统的基础上,设计并实现了一个软件缺陷跟踪管理系统. 系统开发采用 Dorado 展现中间件及 Spring, Hibernate 等 Java Web 主流技术,基于 B/S 模式提供软件缺陷跟踪相关服务,通过系统公告板实现了缺陷状态更新的实时提醒以及用户间的即时在线通信功能,规避了邮件通知方式的信息延迟和被动性. 以 Dorado 作为 Web 展现层框架的 DSH 架构能够有效改善系统的用户体验与交互效率,降低网络流量、提高系统性能,同时提升开发效率. 使用本系统能够帮助软件开发团队有效地收集、跟踪、反馈软件系统在开发、测试过程中的缺陷,系统界面友好,操作便捷,性能稳定,可扩展性和可维护性高,基本满足了中小规模软件在开发过程中的缺陷跟踪管理之需求.

参考文献:

- [1] 于波,姜艳. 软件质量管理实践——软件缺陷预防、清除、管理实用方法[M]. 北京:电子工业出版社,2008: 1-2,6,298.
- [2] 连进,朱晓燕. 软件缺陷管理系统的研究[J]. 江汉大学学报:自然科学版,2008,36(2):54.
- [3] 罗霄,侯红. 基于开源的软件缺陷管理工具的改进策略[J]. 计算机工程,2009,35(1):65.
- [4] 张向宏,张翠然. 基于 CMMI4 的软件缺陷管理体系研究及应用[J]. 山西财经大学学报,2011,33(3):291.
- [5] 邹燕飞,罗鸿伟. 基于 Struts + Spring + Hibernate 缺陷管理系统实现[J]. 计算机技术与发展,2012,22(2):146.
- [6] 孙莉,艾磊. 基于 JIRA 的软件缺陷管理及二次开发研究[J]. 计算机应用与软件,2013,30(4):171.
- [7] 51Testing 软件测试网. 2012 年中国软件测试从业人员调查报告[EB/OL]. (2013-05-07)[2013-11-13]. <http://www.51testing.com/html/55/n-845155.html>.
- [8] 包一磊. Web 表现层——跑完龙套唱主角[J]. 程序员,2006(10):50.

一种云网络学习空间的设计与实现

王华东, 李亚娟

(郑州轻工业学院 现代教育技术中心, 河南 郑州 450002)

摘要:针对目前 E-learning 平台应用受限的问题,设计并实现了基于云网络的学习空间.该学习空间基于 MOOC 功能和资源管理功能,以开源的 Sakai 平台为基础,使用 Java EE 企业级开发平台,结合 Oracle 数据库进行开发,实现了统一认证、平台应用/服务和数据存储 3 层架构对应的不同功能.试用结果表明:云网络学习空间性能稳定,加强了教学互动、协作学习和资源共建共享,弥补了传统教学平台的不足.

关键词:云网络;学习空间;社会化学习;资源整合

中图分类号:TP311.52 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.022

Design and implementation of cloud Web learning space

WANG Hua-dong, LI Ya-juan

(Modern Education Technology Center, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Aiming at the application limitation of present E-learning platform, learning space based on cloud Web was designed and realized. The learning space was developed on the basis of MOOC and data management functions, by using open source Saki platform, Java EE enterprise-level development platform and Oracle database. The learning space realized a tri-layer function featuring unified certification, platform application & service and data storage. The trial finding showed that the could Web learning space had stable performance and promoted interaction between teaching and learning, enhanced collaborative learning and shared of data source so as to implement the traditional learning platform.

Key words: cloud Web; learning space; socialized learning; source intergration

0 引言

在以“信息化”为特征的知识经济时代,优质教育、全民教育,以及个性化学习和终身学习的出现成为当代教育发展的重要特征.信息化教学手段的普及应用,利用 E-learning 网络教学平台满足学校信息化教学的要求,在高等教育中始终处于重要地位.但早期信息系统多数没有实现集成和统一门户认证^[1],形成了孤岛式的 E-learning 教学平台,管理维护成本的增加、平台结构功能的僵化,严重制约

了高校信息化教学的发展.随着数字化校园应用整合,信息化教学手段更加丰富,资源建设逐渐开放、共享和多元化,学习者参与教学的程度更加深入,加上社交媒体的蓬勃发展,社会节奏加快,个性化、社会化学学习需求旺盛等诸多因素,必须构建新的教学平台以满足当前网络教学需求.

笔者通过对毕博、天空教室等 E-learning 网络教学平台调研,以及对主流的 Dokeos, Moodle, Sakai 和 Claroline 等开源代码实现的网络教学平台的比较,分析了这些教学平台的实现技术、构建模式及

收稿日期:2014-03-27

基金项目:国家自然科学基金项目(61201447);河南省科技重点研究项目(14A520061)

作者简介:王华东(1980—),男,河南省泌阳县人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为计算机技术和应用.

在网络教学中的定位,总结了这些平台各自的不足和优势,为设计实现云网络空间平台提供了理论基础. 本文拟结合原有 E-learning 教学平台的应用情况,参照大规模在线开放课程 MOOC (massive open online course) 功能,以 Saka 开源代码为基础,构建一种全新的云网络学习空间,以期弥补传统教学平台的不足.

1 云网络学习空间设计

MOOC 是一种新的课程模式,其平台主要由课程中心网络、虚拟教室工具、人际互动工具、课程资源分享工具等组成. 课程内容和学习者生成的内容经过课程协调人整理后,通过 RSS 或课程日报邮件等形式分享,具有汇聚、混合、转用、推动分享等基本功能. 学习者来自全球各地,信息来源、评价过程、学习环境都是开放的,大量的学习者自组织、参与课程建设. 与传统的开放课程相比,MOOC 体现了开放性、易于使用、工具和资源多元化、自主学习、协作学习、社会性建构的优势,有利于构建社会化学习网络和知识的创造与分享. 云空间的实现,是以 MOOC 的功能和理念为依托,结合学校具体情况,建立适合学校自身发展的云网络学习空间^[2-4].

云网络学习空间的设计,在充分考虑与学校数

字化校园统一认证的基础上,实现资源深度融合,降低运行维护成本,预留扩展 API 接口,满足未来资源和用户发展的需求. 结合 MOOC 的理念,采用虚拟技术搭建云平台空间,以实现数据集中管理、分布应用、多维度权限管理和多级授权管理模式,实现集中与分散管理的自由结合,结构上采用模块化,实现各模块松散耦合. 并与现有教务、学工等管理系统通过数字化校园平台中心库集成,实现用户统一实名认证,课程结构与人员结构自动由教务系统抽取生成. 采用统一认证、平台应用/服务、数据存储 3 层架构设计,不同层次完成不同功能. 云网络学习空间的详细架构如图 1 所示.

1.1 统一认证

通过数字化校园数据交换平台实现信息门户 Portal 实名认证,完成系统单点登录;通过单点登录,把网络教学空间部分数据融入数字化校园中心库平台,以便与其他应用系统共享;通过交换中心库从其他应用系统获取相应数据.

1.2 平台应用/服务

平台应用/服务层分网络学习区、网络生活区、平台管理区等版块,各版块之间有不同的功能模块,用以满足网络学习空间的不同需求.

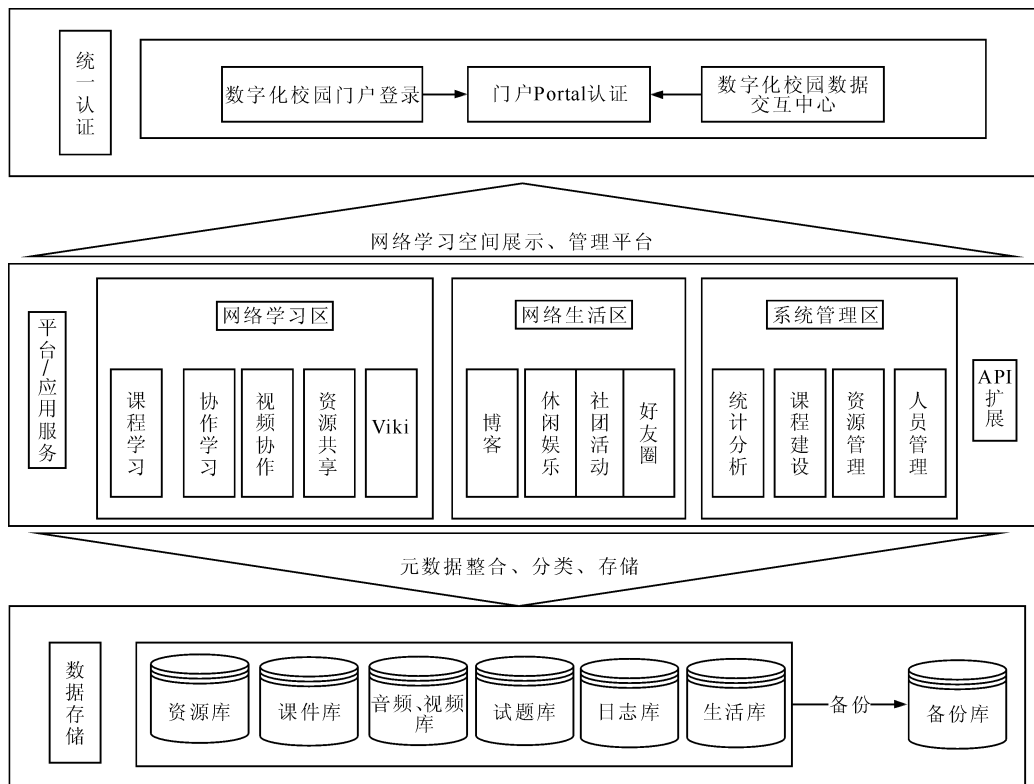


图1 云网络学习空间的详细架构

1.2.1 网络学习区 网络学习区基于开放思想设计,是学习者完成学习过程的主要版块.该版块的课程学习模块包括网上自学、答疑、讨论、测试、作业等全过程,可满足学生自学过程中的全部需求,并可实现师生互动、生生互动、师生共同维护课程资源和生生互批作业等功能,学生在网络学习过程中的参与度更大,更能激发学生的学习热情^[5].网络实名认证和强大的日志管理功能,能跟踪分析每个学生的上网行为,为考察学生平时成绩提供重要依据.

协作学习区是通过建立项目驱动方式实现多人同时协作完成一项工作的模块.在该模块中,组内成员可以共享所有资料,使用项目需要的资源,同时还可以共享私有资源,供其他组员有只读或更大权限的控制,满足项目组协作的需求.

视频协作是一个特色功能模块,利用开源视频组件 BigBlueButton 实现,主要功能包括语音、视频讲课,桌面共享,在线文档的展示,如(PPT, Word, PDF等),还支持多国语言、文字交流,满足网上小范围内的视频在线交流或讨论教学.

资源共享是网络空间具有知识管理功能的模块,该模块具有云盘功能,不仅可以实现资源分类管理、存储,而且可以实现资源有权限限制共享或匿名共享.用户可以上载自己的资源或把已有资源共享到公共区,实现资源在云端建设,减少本地资源维护.同时对学校来说,避免了资源建设的途径单一,保证了知识更新的活跃度,实现了师生共建共享的云平台资源库建设.

Viki 也是知识积累的模块,这个模块实现 Viki 的所有功能,对于不同知识点,实现大家共建,形成共享知识库.

1.2.2 网络生活区 网络生活区主要由博客、休闲娱乐、社团活动、好友圈等模块组成,主要是以社区化 SNS 网络学习为主,学习者在这里可以找到志同道合的科研兴趣小组,形成好友圈,分享娱乐资源,聊天交流,分享博客等.此版块同样与资源平台相融合,实现网络生活区的资源与网络学习区的资源无缝对接.

1.2.3 平台管理区 平台管理区主要由统计分析、课程建设、资源管理、人员管理等模块组成.其中统计分析可以针对个人的网络行为进行统计分析,如网络空间的使用情况、资源的访问情况、个人网络空间的活跃度、个人访问记录和时长等,从而为更

好地建设和利用网络学习空间提供参考依据.

课程建设主要实现教师在网络空间开设课程,通过与教务系统集成,以中间表的形式,每学期直接从教务系统把课程信息表、教师信息表、学生信息表、课程安排表等抽取过来,形成网络学习空间的课程信息.与传统教学平台相比,教师无需申请,根据开课提示便可直接激活课程,相应的教学班级便直接进入该课程学习,实现了数据的自动传递,简化了学习空间的使用手续,提高了使用效率.课程抽取内容如图 2 所示.

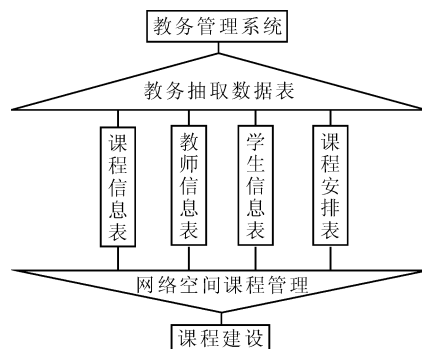


图 2 课程抽取内容

资源管理可以实现资源的消重建设,通过碎片化的元资源分类梳理存储,实现资源有序化,遵循资源的发展和使用规律,最大限度地实现资源再利用.人员管理主要是系统管理员对全部人员权限、分组的一个多级权限分配设置管理.实现多元化、多级制的管理模式,便于系统集中与分散管理,使整个管理趋于扁平化的简单模式,降低管理成本.

1.3 数据存储

数据存储通过系统对碎片化的元数据进行梳理并分类存储,简化维护,便于查询,使数据建设和应用更规范,为将来利用大数据对教学资源进行挖掘、应用、整合奠定了基础.为知识的再创造提供了便利强大的云存储和处理能力,互备的安全策略,为资源库的建立和稳定运行提供了安全保障.

2 云网络学习空间实现

2.1 基础架构

学习空间云平台采用 VMware vSphere 系统,使用 4 路 10 核 CPU 与 256 GB 内存的 10 台 HP 服务器,存储使用 2 台 DELL PowerVault MD3660f 互为主备,结合云计算提供的软件即服务 SaaS (Software-as-a-Service)、平台即服务 PaaS (Platform-as-a-Serv-

ice)、基础设施即服务 IaaS (Infrastructure-as-a-Service) 3 种服务模式,进行基础云的搭建^[6],云计算平台将根据学习空间系统部署需求,通过资源池为学习空间提供所需资源.云网络学习空间云平台部署结构如图3所示.

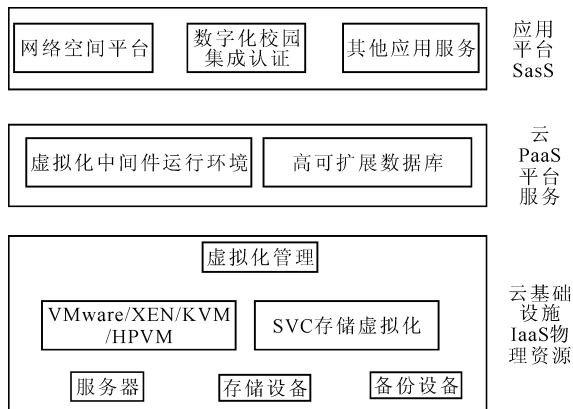


图3 云网络学习空间云平台部署结构

2.2 技术实现

网络学习空间以开源的 Sakai 平台为基础,使用 Java EE 企业级开发,结合 Oracle 数据库开发,计划从私有云向公有云演进,支持未来移动学习终端和 MOOC 模式学习.

目前以私有云的架构进行开发部署,通过对 Sakai 平台进行改造,构建实现云网络空间基本模型,通过数字化校园应用接口的开发,实现了统一认证和教务管理系统的充分对接集成,并在郑州轻工业学院投入试运行.平台实现了系统设计的基本功能,教师直接开课,完成教学全过程;学生通过云网络学习空间,完成教师布置的学习任务,并实现成绩与教务管理联动.

2.3 平台应用

基于云网络的学习空间在郑州轻工业学院试用一个学期,性能稳定,已经有 70 多门课程,5 000 多学生在线进行学习使用,累计资源量超过 5 T.从使用的效果来看,加强了教学互动交流、协作学习和

资源共建共享,弥补了传统教学平台的不足,实现了资源建设的多元化,实现了云端资源共建、共享及云端学习模式,方便了师生对资源的利用管理,已经成为郑州轻工业学院师生网上交流、学习、资源维护管理的主要平台.

3 结语

本文设计并实现了基于云网络的学习空间.学习空间基于 MOOC 功能和资源管理功能,以开源的 Sakai 平台为基础,使用 Java EE 企业级开发平台,结合 Oracle 数据库进行开发,实现了统一认证、平台应用/服务和数据存储 3 层架构对应的不同功能.云网络学习空间以 MOOC 功能为依托,辅以 SNS 社区网络学习功能和统计分析评价功能,通过数字化校园平台实名认证,达到了资源的共享与积累,使用方便,维护成本低.学习空间灵活的学习模式和丰富的学习内容,构建了属于自己的学习网络,促进了学习社会化,有效地改善了学生学习的认知水平,提高了学生的实践、创新、协作能力,很好地适应了目前高校信息化教学的需求,在郑州轻工业学院的推广试用中取得了很好的效果.

参考文献:

- [1] 王华东,胡光武.教学资源门户统一认证系统设计与实现[J].郑州轻工业学院学报:自然科学版,2007,22(1):76.
- [2] 王任.基于云计算的网络学习空间建设管理方法研究[J].软件导刊,2013,12(5):164.
- [3] 祝智庭,管珏琪.“网络学习空间人人通”建设框架[J].中国电化教育,2013(10):1.
- [4] 郝丹.国内 MOOC 研究现状的文献分析[J].中国远程教育,2013(11):42.
- [5] 聂智敏.网络学习共同体的构建策略[J].教育科学论坛,2011(5):8.
- [6] 王昉.基于云计算的科技资源共享服务平台[J].科技创业月刊,2012(11):9.

考虑交易费用和管理费用的 Cramer-Lundberg 模型的最优分红策略

岳毅蒙

(商洛学院 数学与计算科学系, 陕西 商洛 726000)

摘要:在带注资的 Cramer-Lundberg 模型基础上,考虑交易费用和管理费用的情况,以股东的折现分红减去惩罚折现注资与管理费之和的差的期望值最大化为目标,讨论了模型的最优分红和注资策略问题.由随机控制理论建立相应的 HJB 方程,得到了相应的解及最优策略是 band type. 这一结论推广了前人的理论,使风险模型更具现实意义.

关键词:Cramer-Lundberg 模型;随机控制理论;HJB 方程;分红策略;注资策略

中图分类号:O211.6 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.023

Optimal dividend strategies in a Cramer-Lundberg model with transaction and administration costs

YUE Yi-meng

(Department of Mathematics and Computational Science, Shangluo University, Shangluo 726000, China)

Abstract: Considering the Cramer-Lundberg model with dividend payments and capital injections in the presence of both transaction and administration costs, in order to maximize the discounted dividend payments minus the penalized discounted capital injections and the costs, by stochastic control theory and the corresponding Hamilton-Jacobi-Bellman equation, a method to determine numerically the solution to the integro-differential equation was derived and showed that the optimal strategy was band type. This conclusion which put forwards the theory of former researchers was widely used, and made the risk model more realistic.

Key words: Cramer-Lundberg model; stochastic control theory; Hamilton-Jacobi-Bellman equation; dividend strategy; capital injection strategy

0 引言

分红问题由 De Finetti 于 1957 年首次提出,随后便成为研究热点,受到众多学者的关注, Gerber (1969) 利用鞅的方法对经典风险模型的最优分红

问题进行研究,证明了最优分红是波段分红策略^[1-2]. 文献[3]得到了带注资的经典风险模型的最优分红策略为波段分红策略的结论. 文献[4]在带注资和管理费用情况下得到的结果与文献[3]一致. 文献[5]在最小盈余约束条件下研究了带交易

收稿日期:2014-04-30

基金项目:陕西省科技厅项目(2013JM1023);陕西省教育科学“十二五”规划课题(SGH13406);商洛学院科研项目(10SKY1008,13SKY014);商洛学院教改项目(13JYJX118)

作者简介:岳毅蒙(1984—),男,陕西省富平市人,商洛学院讲师,硕士,主要研究方向为金融数学与保险精算.

费用的经典风险模型的最优分红和注资问题. 本文在前人研究^[6-13]的基础上, 讨论带交易费用和管理费用的经典风险模型的最优分红策略, 以期为保险公司分红和注资策略提供相关理论指导.

1 模型的建立

假设保险公司的风险盈余过程是定义在概率空间 $(\Omega, F, \{F_t\}_{t \geq 0}, P)$ 上的经典风险过程

$$X_t = x + ct - \sum_{i=1}^{N_t} Y_i$$

其中, x 是初始准备金; 保费收入率 $c > 0$; $\{N(t)\}_{t \geq 0}$ 是参数 $\lambda > 0$ 的 Poisson 过程; $\{Y_i\}_{i \in N}$ 是一列正的、相互独立同分布的实际变量序列, 其分布函数为 $G(y)$; $\{N_t\}$ 和 $\{Y_i\}$ 相互独立. 假定 $E[Y_i] = \mu < \infty$, 为方便起见, 令 $G(y)$ 是连续的. 用 P_x 和 E_x 表示初值为 x 的概率和期望.

在原模型基础上引入策略 $\{(D_t, Z_t)\}$, 其中 $\{D_t\}$ 表示到时刻 t 为止的累积分红, $\{Z_t\}$ 表示到时刻 t 为止的累积注资. 可行策略应满足如下 2 个条件: 1) $\{D_t\}$ 是右连左极的、递增的、适应的过程, 且满足 $D_{0-} = 0$; 2) $\{Z_t\}$ 是左连右极的、递增的、适应的过程, 且满足 $Z_0 = 0$. 则盈余过程转化为

$$X_t^{(D, Z)} = X_t - D_t + Z_t \quad X_0^{(D, Z)} = x$$

假设当发生注资时需要交一定比例费用及惩罚费用 $L > 0$, 那么保险公司不仅要求注资满足最小总需求, 而且为了避免将来再次注资, 还需额外注资 c .

策略 $(D, Z) = \{(D_t, Z_t)\}_{t \geq 0}$ 的值定义为

$$V^{(D, Z)}(x) = E_x \left[\beta \int_0^{T^\pi} e^{-\delta t} dD_t - \varphi \int_0^{T^\pi} e^{-\delta t} dZ_t - L \sum_{i \geq 0} e^{-\delta t} I_{|\Delta Z_s > 0|} \right]$$

其中, $\Delta Z_s = Z_s - Z_{s-}$, 分红交易费用比例因子 $b < 1$, 折扣因子 $d > 0$, 罚金因子 $f > 1$. 制订策略的目标就是 $V^{(D, Z)}(x)$ 最大化, 其值函数定义为

$$V(x) = \sup_{(D, Z) \in S_x} V^{(D, Z)}(x)$$

其中 S_x 表示所有可行策略的集合.

一个策略 (D, Z) 是允许的, 如果

$$P_x[X_t^{(D, Z)} \geq 0 \text{ for all } t \geq 0] = 1$$

本文只考虑带有约束的分红策略, 即假设分红率为 U_t , 且 $D_t = \int_0^t U_s ds, 0 \leq U_t \leq u_0 < \infty$.

若 U_t 表示策略 $\{(U_t, Z_t^U)\}$, 则

$$X_t^U = X_t - \int_0^t U_s ds + Z_t$$

鉴于我们的目标是最大化值函数, 即

$$V(x) = \sup_{\pi \in \Pi'} V^{(D, Z)}(x)$$

假设 $x \geq 0$, 令 (D, Z) 表示在任意时刻都允许注资的策略, 不失一般性, $Z_0 > 0, D_0 = 0$. 用 (\tilde{D}, \tilde{Z}) 表示直到某个停时 S 以下未分红和未注资的策略, 定义

$$\begin{aligned} \tilde{D}_t &= (D_t - (D_t \wedge Z_0))^+ \\ \tilde{Z}_t &= (Z_t - D_t + \tilde{D}_t) I_{|t \geq s|} \end{aligned}$$

策略 (\tilde{D}, \tilde{Z}) 是允许的, 且 (\tilde{D}, \tilde{Z}) 比 (D, Z) 得到的值更大. 如果初始资本是负的, 那么注资达到最大值 $Z_0 = |x| + C$, 即当 $x < 0$ 时, 有

$$V(x) = V(C) - \varphi(|x| + C) - L \quad (1)$$

2 值函数和 HJB 方程

引理 1 在任意分红策略下, 值函数的下界为 $-\lambda(\varphi\mu + \varphi C + L)/\delta$.

引理 2 $V(x)$ 在 $(-\infty, +\infty)$ 上是递增且 Lipschitz 连续的函数, 并满足 $0 \leq V(x) \leq \beta u_0/\delta$ 与 $\lim_{x \rightarrow \infty} V(x) = \beta u_0/\delta$.

证明 显然 $V(x)$ 是正的, 且

$$V(x) \leq \beta \int_0^\infty u_0 e^{-\delta t} dt = \beta u_0/\delta$$

考虑策略 $U_t = u_0$, 则

$$\tau_x^U = \inf \{t: x + (c - u_0)t - \sum_{i=1}^{N_t} Y_i < 0\} \rightarrow \infty \text{ (as } x \rightarrow \infty)$$

由引理 1 得

$$\begin{aligned} V(x) &\geq V^U(x) \geq E \left[\beta \int_0^{\tau_x^U} u_0 e^{-\delta t} dt - \varphi \int_0^\infty e^{-\delta t} dZ_t - L \sum_{i \geq 0} e^{-\delta t} I_{|\Delta Z_t > 0|} \right] \geq E \left[\beta \int_0^U u_0 e^{-\delta t} dt \right] - E \left[e^{-\delta \tau_x^U} \right] (\varphi(\mu + C) + L) \frac{\lambda}{\delta} \rightarrow \frac{\beta u_0}{\delta} \end{aligned}$$

令 $h > 0$ 充分小, 选择 $\tilde{U} \in \prod_{x+ch}^t$ 是初值为 $x + ch$ 的策略, 定义

$$\begin{aligned} U_t &= 0 \cdot I_{|t < h|} + (0 \cdot I_{|t < h|} + \tilde{U}_{t-h} I_{|t \geq h|}) I_{|t \geq h|} \\ Z_t &= Z_t^0 \cdot I_{|t < h|} + (0 \cdot I_{|t < h|} + \tilde{Z}_{t-h} I_{|t \geq h|}) I_{|t \geq h|} \end{aligned}$$

其中 $\{Z_t^0\}$ 表示没有分红的注资. 因为 $P(T_1 \geq h) = e^{-\lambda h}$, 则

$$\begin{aligned} V(x) &\geq V^U(x) \geq E_x \left[\left(-\varphi \int_0^{T_1} e^{-\delta t} dZ_t^0 - L \sum_{0 \leq t \leq T_1} e^{-\delta t} I_{|\Delta Z_t^0 > 0|} \right) I_{|T_1 < h|} \right] + \end{aligned}$$

$$E_x [I_{|T_1 \geq h|} e^{-\delta h} V^{\tilde{U}}(X_h^\pi)] \geq e^{-(\lambda+\delta)h} V^{\tilde{U}}(x+ch) - \frac{(1-e^{-\lambda h})(\varphi\mu + \varphi C + L)\lambda}{\delta}$$

所以

$$V(x) \geq \sup_{U \in \Pi_{x+ch}^r} e^{-(\lambda+\delta)h} V^{\tilde{U}}(x+ch) - \frac{(1-e^{-\lambda h})(\varphi\mu + \varphi C + L)\lambda}{\delta} =$$

$$e^{-(\lambda+\delta)h} V(x+ch) - \frac{(1-e^{-\lambda h})(\varphi\mu + \varphi C + L)\lambda}{\delta}$$

由 $V(x)$ 的有界性可知

$$0 \leq V(x+ch) - V(x) \leq V(x+ch)(1 - e^{-(\lambda+\delta)h}) + \frac{(\varphi(\mu + C) + L)\lambda}{\delta}(1 - e^{-\lambda h}) \leq$$

$$V(x+ch)(\lambda + \delta)h + \frac{(\varphi(\mu + C) + L)\lambda^2}{\delta}h \leq$$

$$\frac{\mu_0}{\delta}(\lambda + \delta)h + \frac{(\varphi(\mu + C) + L)\lambda^2}{\delta}h$$

证毕.

定理 1 函数 $V(x)$ 在 $[0, +\infty)$ 上几乎处处可导,且满足 HJB 方程

$$\sup_{0 \leq u \leq u_0} \{ (c-u)V'(x) + \beta u - (\lambda + \delta)V(x) + \lambda \int_0^\infty V(x-y)dG(y) \} = 0 \quad (2)$$

证明 令 $h > 0, u \in [0, u_0]$. 如果 $x = 0$, 则假设 $u \leq c$; 如果 $x > 0$, 则令 h 充分小, 且满足 $x + (c-u)h \geq 0$, 即分红不能使盈余小于零. 令 Lipschitz 常数 $K > 0$, 取 $\varepsilon > 0, n \in N$, 且满足 $K(x + (c-u)h)/n < \varepsilon/2$, 令 $x_k = k(x + (c-u)h)/n$, 其中 $0 \leq k \leq n$.

对于初始资本 $x_k \leq x' \leq x_{k+1}$, 选择策略 $\{U_t^k\}$ 满足 $V^{U^k} > V(x_k) - \varepsilon/2$. 由 $V(x)$ 的 Lipschitz 连续性得

$$V^{U^k}(x') > V^{U^k}(x_k) > V(x_k) - \varepsilon/2 >$$

$$V(x') - K(x' - x_k) - \varepsilon/2 > V(x') - \varepsilon$$

考虑策略

$$U_t = \begin{cases} u & 0 \leq t < h \wedge T_1 \\ \tilde{U}_{t-h} & t \geq h \wedge T_1 \end{cases}$$

$$Z_t = \begin{cases} 0 & 0 \leq t < h \wedge T_1 \\ \tilde{Z}_{t-h} & t \geq h \wedge T_1 \end{cases}$$

那么

$$V(x) \geq V^{U^k}(x) = E_x [\int_0^{h \wedge T_1} e^{-\delta t} u dt +$$

$$e^{-\delta(h \wedge T_1)} V^{\tilde{U}}(X_{h \wedge T_1})] \geq$$

$$E_x [(\int_0^h e^{-\delta t} u dt + e^{-\delta h} V^{\tilde{U}}(X_h)) I_{|T_1 > h|} +$$

$$(\int_0^{T_1-h} e^{-\delta t} u dt + e^{-\delta T_1} V^{\tilde{U}}(X_{T_1})) I_{|T_1 \leq h|}] \geq e^{-\lambda h} \int_0^h u e^{-\delta t} dt + e^{-(\delta+\lambda)h} V(x + (c-u)h) +$$

$$\int_0^h \lambda e^{-\lambda t} \left\{ \int_0^t u e^{-\delta s} ds +$$

$$e^{-\delta t} \int_0^\infty V(x + (c-u)t - y) dG(y) \right\} dt - \varepsilon$$

常数 ε 有任意性, 令 $\varepsilon \rightarrow 0$, 得

$$0 \geq \frac{V(x + (c-u)h) - V(x)}{h} \frac{1 - e^{-(\lambda+\delta)h}}{h} V(x +$$

$$(c-u)h) + e^{-\lambda h} \frac{1}{h} \int_0^h u e^{-\delta t} dt +$$

$$\frac{1}{h} \int_0^h \lambda e^{-\lambda t} \left[\int_0^t u e^{-\delta s} ds +$$

$$e^{-\delta t} \int_0^\infty V(x + (c-u)t - y) dG(y) \right] dt$$

选择策略 $W(h) = \{W_t(h)\}$ 满足 $V^{W(h)}(x) \geq$

$V(x) - h^2$, 这里存在 w_h 使得

$$0 \leq \frac{V(x + a(h)) - V(x)}{h} -$$

$$\frac{1 - e^{-(\lambda+\delta)h}}{h} V(x + a(h)) +$$

$$e^{-\lambda h} \frac{1}{h} \int_0^h w_h e^{-\delta t} dt + \frac{1}{h} \int_0^h \lambda e^{-\lambda t} \left[\int_0^t w_h e^{-\delta s} ds +$$

$$e^{-\delta t} \int_0^\infty V(x + a(t) - y) dG(y) \right] dt \quad (3)$$

成立. 取 $h_n \rightarrow 0$, 则

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{V(x + a(h_n)) - V(x)}{h_n} =$$

$$\limsup_{h \rightarrow \infty} \frac{V(x + a(h_n)) - V(x)}{h}$$

由 Lipschitz 连续性知上式极限是存在的, 不失一般性, 假设 w_{h_n} 趋近于定值 \tilde{u} , 则

$$a(h_n)/h_n \rightarrow c - \lim w'_{h_n} = c - \lim w_{h_n} = c - \tilde{u}$$

所以

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{V(x + a(h_n)) - V(x)}{h_n} =$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{V(x + a(h_n)) - V(x)}{h_n} \frac{a(h_n)}{h_n} = (c - \tilde{u}) V'(x)$$

序列 $\{w_{j_n}\}$ 满足 (3) 式, 因此 $u = \tilde{u}$ 时上述等式仍成立. 对于任意序列 w_{j_n} , 重新考虑上式, 令 $w_{j_n} \rightarrow \hat{u}$, 则

$$\limsup_{h \rightarrow 0} \frac{V(x + a(h)) - V(x)}{h} + \beta \hat{u} =$$

$$(\lambda + \delta) V(x) - \lambda \int_0^\infty V(x-y) dG(y)$$

当 $\tilde{u} = \hat{u}$ 时,有

$$\limsup_{h \rightarrow 0} \frac{V(x + a(h)) - V(x)}{h} = (c - \tilde{u}) \lim_{h \rightarrow 0} \frac{V(x + (c - \tilde{u})h) - V(x)}{(c - \tilde{u})h}$$

是唯一的. 令 $x \in D$, 则上式极限为 $(c - \tilde{u})V'(x)$, 因此 ② 式成立.

3 最优策略和解的特征

引理 3 令 $f(x)$ 是递增的、Lipschitz 连续的有界正解, 其满足式 ①②. 则对任意一个可行策略 U , 过程

$$\begin{aligned} & \{f(X_t^U)e^{-\delta t} - f(x) - \sum_{0 \leq s \leq t} [f(X_s^U) - f(X_s^U - \Delta Z_s)]e^{-\delta s} - \int_0^t [(c - U_s)f'(X_s^U) - (\lambda + \delta)f(X_s^U) + \lambda \int_0^\infty f(X_s^U - y)dG(y)]e^{-\delta s} ds \} \end{aligned}$$

是一个鞅.

证明 首先分解

$$\begin{aligned} f(X_t^U)e^{-\delta t} - f(X_0^\pi) &= \sum_{i=1}^{N_t} [f(X_{T_i}^\pi - \Delta Z_{T_i})e^{-\delta T_i} - f(X_{T_{i-1}}^\pi)e^{-\delta T_{i-1}}] + \sum_{0 \leq s \leq t} [f(X_s^U) - f(X_s^U - \Delta Z_s)]e^{-\delta s} + f(X_t^\pi)e^{-\delta t} - f(X_{T_{N_t}}^\pi)e^{-\delta T_{N_t}} = \sum_{0 \leq s \leq t} [f(X_s^U) - f(X_s^U - \Delta Z_s)]e^{-\delta s} + \sum_{i=1}^{N_t} [f(X_{T_i}^U - \Delta Z_{T_i}) - f(X_{T_{i-1}}^U)]e^{-\delta T_i} + \sum_{i=1}^{N_t} [f(X_{T_i^-}^U)e^{-\delta T_i^-} - f(X_{T_{i-1}}^U)e^{-\delta T_{i-1}}] + f(X_t^U)e^{-\delta t} - f(X_{T_i \wedge N}^U)e^{-\delta T_{N_t}} \end{aligned}$$

那么

$$\left\{ \sum_{i=1}^{N_t} [f(X_{T_i^-}^U - Y_i) - f(X_{T_{i-1}}^U)]e^{-\delta T_i} - \int_0^{t \wedge T^\pi} e^{-\delta s} (\lambda \int_0^\infty f(X_s^U - y)dG(y) - \lambda f(X_s^U)) ds \right\}$$

是一个鞅. 记

$$\begin{aligned} & f(X_{T_i^-}^U)e^{-\delta T_i^-} - f(X_{T_{i-1}}^\pi)e^{-\delta T_{i-1}} = \int_{T_{i-1}}^{T_i^-} ((c - U_s)f'(X_s^U) - \delta f(X_s^U))e^{-\delta s} ds \\ & \text{用 } T_i \wedge t \text{ 和 } T_{i-1} \wedge t \text{ 分别代替 } T_i^- \text{ 和 } T_{i-1}, \text{ 则} \\ & \{f(X_t^U)e^{-\delta t} - f(x) - \sum_{0 \leq s \leq t} [f(X_s^U) - f(X_s^U - \Delta Z_s)]e^{-\delta s} - \int_0^t [(c - U_s)f'(X_s^U) + \end{aligned}$$

$$\lambda \int_0^\infty f(X_s^U - y)dG(y) - (\lambda + \delta)f(X_s^U)]e^{-\delta s} ds \}$$

是一个期望为 0 的鞅.

证毕.

方程 ② 是 u 的线性方程, 其左边最大化时自变量 $\tilde{u} = u(x)$ 满足

$$u(x) = \begin{cases} 0 & \text{若 } V'(x) > 1 \\ \min\{c, u_0\} & \text{若 } V'(x) = 1 \\ u_0 & \text{若 } V'(x) < 1 \end{cases}$$

定理 2 令 $f(x)$ 是递增的、Lipschitz 连续的有界正解, 其满足 ① 和 ②. $C \geq 0$ 满足 $f(C) - \varphi C = \sup_{x \geq 0} f(x) - \varphi x$, 则 $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = \beta u_0 / \delta$. 若 $u_0 \leq c$ 或 $f'(0) \geq 1$, 则 $f(x) = V(x)$, 且最优策略由 ④ 给出, 为 band type.

证明 由于 f 是递增的有界的, 记

$$C \leq f(C) - f(0) \leq f(\infty) - f(0)$$

这里存在 $x_n \rightarrow \infty$ 满足 $f'(x_n) \rightarrow 0$. 令 $u_n = u(x_n)$, 根据最优策略的定义, 假设 $u_n = u_0$, 令 $n \rightarrow \infty$, 得到

$$0 = (c - u_0)f'(x_n) + \beta u_0 - \delta f(x_n) +$$

$$\lambda \left[\int_0^\infty f(x_n - y)dF(y) - f(x_n) \right]_{n \rightarrow \infty} - \delta f(\infty) + \beta u_0$$

所以 $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = \beta u_0 / \delta$.

现在用 $U = U^*$ 表示由 ③ 给出的策略, 相应地 $Z^* = Z^{U^*}$. 由引理和 HJB 方程可知

$$\begin{aligned} & \{f(X_t^{U^*})e^{-\delta t} - f(x) + \beta \int_0^t e^{-\delta s} U_s^* ds - \sum_{0 \leq s \leq t} [f(X_s^{U^*}) - f(X_s^{U^*} - \Delta Z_s^*)]e^{-\delta s} \} \end{aligned}$$

是一个期望为 0 的鞅. 如果 $\Delta Z_s^* > 0$, 则 $X_s^{U^*} = C$, 且

$$f(X_s^{U^*} - \Delta Z_s^*) = f(C - \Delta Z_s^*) =$$

$$f(C) - \varphi(\Delta Z_s^* - C + C) - L = f(C) - \varphi \Delta Z_s^* - L$$

那么

$$\begin{aligned} f(x) &= E_x [f(X_t^{U^*})e^{-\delta t} + \beta \int_0^t e^{-\delta s} U_s^* ds - \varphi \int_0^t e^{-\delta s} dZ_s^* - L \sum_{0 \leq s \leq t} e^{-\delta s} I_{|\Delta Z_s^* > 0|}] \end{aligned}$$

由于 f 是有界的, 根据有界收敛定理, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, 能得到 $E[f(X_t^{U^*})e^{-\delta t}] \rightarrow 0$, 由于其他各项均单调, 将积分与极限运算交换顺序后得到 $f(x) = V^{U^*}(x)$. 利用条件 $f'(0) \geq 1$, 对于任意策略 U , 可得

$$f(x) \geq E[f(X_t^U)e^{-\delta t} +$$

$$\beta \int_0^t e^{-\delta s} U_s ds - \varphi \int_0^t e^{-\delta s} dZ_s - L \sum_{0 \leq s \leq t} e^{-\delta s} I_{|\Delta Z_s > 0|}]$$

利用

$$f(X_s^U) \leq f(C) + \varphi f(X_s^U - C) =$$

$$f(X_s^U - \Delta Z_s) + \varphi \Delta Z_s + L$$

令 $t \rightarrow \infty$, 则 $f(x) \geq V^\pi(x)$, 所以 $f(x) = V(x)$.

4 结语

本文在 Cramer-Lundberg 模型的基础上考虑交易费用和管理费用因素, 讨论了最优分红和注资策略问题, 利用随机控制理论求出相应的解及最优策略是 band type. 这一结论推广了前人的理论, 使风险模型更加符合实际, 更具现实意义, 能为保险公司相关策略的制订提供理论支持.

参考文献:

- [1] Schmidli H. Optimal dividend strategies in a Cramer-Lundberg model with capital injections[J]. Insurance; Mathematics and Economics, 2008(5):1.
- [2] Scheer N, Schmidli H. Optimal dividend strategies in a Cramer-Lundberg model with capital injections and administration costs [J]. European Actuarial Journal, 2011, 1(1):57.
- [3] Li Y, Liu G X. Optimal dividend and capital injection strategies Cramer-Lundberg model with minimal reserve requirement [C]//Proceeding of the 4th International Conference on Optimization and Control with Applications (OCA2009), [s. l.]:[s. n.], 2009:257-285.
- [4] Hunting M, Paulsen J. Optimal dividend policies with transaction costs for a class of jump-diffusion processes [J]. Finance and Stochastics, 2013, 17(1):73.
- [5] Zhu J. Optimal dividend control for a generalized risk model with investment incomes and debit interest [J]. Scandinavian Actuarial Journal, 2013(2):140.
- [6] Eisenberg J, Schmidli H. Optimal control of capital injections by reinsurance in a diffusion approximation [J]. Blätter der DGVM, 2009, 30(1):1.
- [7] Eisenberg J, Schmidli H. Minimising expected discounted capital injections by reinsurance in a classical risk model [J]. Scandinavian Actuarial Journal, 2011, (3):155.
- [8] Albrecher H, Thonhauser S. Optimality results for dividend problems in insurance [J]. Rev R Acad Cien Serie A Math, 2009, 103(2):295.
- [9] Azcue P, Muler N. Optimal reinsurance and dividend distribution policies in the Cramer-Lundberg model [J]. Math Finance, 2005, 15(2):261.
- [10] Paulsen J. Optimal dividend payments and reinvestments of diffusion processes with both fixed and proportional costs [J]. SIAM J Control Optim, 2008, 47(5):2201.
- [11] Bayraktar E, Kyprianou A E, Yamazaki K. Optimal dividends in the dual model under transaction costs [J]. Insurance; Mathematics and Economics, 2014, 54:133.

透水框架尺寸对减速效果影响的建模与仿真

罗超¹, 田朋云¹, 张洁²

(1. 南昌大学 机电工程学院, 江西 南昌 330031;

2. 南昌大学 经济与管理学院, 江西 南昌 330031)

摘要:采用机理分析的方法,推导相关物理及力学公式,得出曼宁系数与四面六边透水框架尺寸的关系,再由传递性得到框架长的平方与减速率呈正相关,得到它们的关系表达式为 $\eta = Aa^2 + Ba + C$ (A, B, C 系数常量).通过水槽实验,对测得的数据进行数据拟合,结果显示与机理分析得出的结论相同.本模型科学、严密,提高了实验分析所得结果的准确性,可用于实践.

关键词:透水框架尺寸;减速效果;数学模型;机理分析

中图分类号:TV861 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.04.024

Modeling and simulation of the effect of permeable frame size on reducing the speed

LUO Chao¹, TIAN Peng-yun¹, ZHANG Jie²

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2. School of Economics and Management, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: By analyzing the mechanism the relevant physical and mechanical formula that Manning's relationship with the first draw frame size were derived, and then permeable frame length was positively correlated with the rate of deceleration was gotten by the transitive, and their relationship expression was $\eta = Aa^2 + Ba + C$ (A, B, C coefficients are constants) was finally gotten. Through the relevant tank test, the experimental data could be measured, which was obtained for the experimental data fitting, and the same results and conclusions of the analysis mechanism were found. Advantage of this model was a mathematical method of analysis and data fitting mechanism, which improved the accuracy of the original analysis of the results of the experiment, and therefore could be used in practice.

Key words: permeable frame size; slowing effect; mathematical model; mechanism analysis

0 引言

众所周知,江河中堤岸、江心洲的迎水区域被水流长期冲刷侵蚀,严重影响其安全.因此,在河道整治工程中,需要在侵蚀严重的部位设置一些人工设施,作为缓冲物,以减弱水流的冲刷,保证河岸形态的稳定.现在常用的防护设施主要是四面六边透水框架^[1],这是一种由钢筋混凝土框杆焊接而成的

正四面体结构.将一定数量的框架投入水中,在水中形成框架群,可以使水流消能减速,达到减弱冲击、防冲促淤的目的.对四面六边透水框架群来说,框架尺寸直接或间接地影响消能减速的效果.当前人们多通过水槽实验等方法来确定框架尺寸,并已经积累了一些实验数据,也见诸各类文献当中^[1-2].但因实验的数据量和数据精度仍有各种不足之处,还没有形成完善的经验公式.

本文拟采用机理分析的方法,结合材料力学及流体力学等理论知识建立数学模型^[3],给出框架尺寸参数与其减速效果之间的关系,并通过水槽实验记录实验数据,对机理分析得出的结论进行验证。

1 模型建立

为了能够解决此类问题,进行机理分析前,需要先做出如下假设:1)河床部分产生足够的落淤;2)投放是致密的有规律的;3)单层铺设四面六边透水框架;4)水深对阻力系数无影响。

1.1 验证框架尺寸是否直接影响减速效果模型

四面六边透水框架群具有透水和阻水消能的作用,并且透水框架尺寸对水流减速有一定的影响。当透水框架投入水中时,四面体后某测点流速会改变,这与投放位置水的深度、密度、重力加速度及四面体的形状阻力相关,表示投放四面体后测点流速的函数式^[4]为

$$V_2 = f(V_1, H, A, \rho, \mu, g) \quad (1)$$

其中, V_2 表示投放框架后同一点的流速 $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$, V_1 表示投放四面六边透水框架前间隔区内靠近河流某点的流速 $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$, H 为水深 (m) , A 为某一水平高度上四面体的截面面积 (m^2) , ρ 为水的密度 $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$, μ 为流体黏度 $(\text{Pa} \cdot \text{s})$, g 为重力加速度 $(\text{m} \cdot \text{s}^{-2})$ 。

由量纲的齐次性分析^[5]可知,公式①等号两边的因次应一致,则可将公式①整理为

$$V_2 = KV_1^a H^b A^c \rho^d \mu^e g^f \quad (2)$$

式中, K 表示粗糙度,指数 $a, b, c, d, e, f \in N$, 由物理的因次表达式可得

$$\begin{cases} [V] = LT^{-1} \\ [H] = L \\ [A] = L^2 \\ [\rho] = ML^{-3}T^{-1} \\ [\mu] = ML^{-1}T^{-1} \\ [g] = LT^{-2} \end{cases} \quad (3)$$

由公式②③可以得到

$$LT^{-1} = K(LT^{-1})^a (L)^b (L^2)^c (ML^{-3})^d \cdot (ML^{-1}T^{-1})^e (LT^{-2})^f$$

其中, L 表示 2 个控制断面间的距离 (m) , M 表示质量 (kg) , T 表示时间 (s) 。

再由因次一致性整理得到方程组

$$\begin{cases} a + b + 2c - 3d - e + f = 1 \\ a + e + 2f = 1 \\ d + e = 0 \end{cases} \quad (4)$$

将公式④变形为

$$\begin{cases} a = 1 - e - 2f \\ b = f - e - 2c \\ d = -e \end{cases} \quad (5)$$

把公式⑤代入公式②有:

$$V_2 = KV_1^{1-e-2f} H^{f-e-2c} A^c \rho^{-e} \mu^e g^f = KV_1 \left(\frac{\mu}{\rho V_1 H} \right)^e \left(\frac{Hg}{V_1^2} \right) \left(\frac{A}{H^2} \right)^e$$

查阅相关文献^[6],河道的岸滩部分属于浅水区,所以可以用水力半径 R/m 代替水深 H ,则雷诺数和佛汝德数可以表示为

$$R_e = \frac{\rho V_1 H}{\mu} \quad F_r = \frac{gH}{V_1^2} \quad (6)$$

把公式⑥代入公式②可得

$$\frac{V_2}{V_1} = KR_e^e F_r^f \left(\frac{A}{H^2} \right)^e$$

投放透水框架后的流速可以用隐函数表示为

$$\frac{V_2}{V_1} = f(R_e, F_r, \frac{A}{H^2}) \quad (7)$$

又因在水力学中减速率^[7]通常定义为

$$\eta = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \quad (8)$$

所以将公式⑦⑧联立解得

$$\eta = 1 - f(R_e, F_r, \frac{A}{H^2})$$

由此可以认为:四面六边透水框架对水流的减速作用与水流的雷诺数、佛汝德数和四面体截面面积有直接联系,即与四面体框架尺寸有关。

1.2 透水框架尺寸对水流减速的影响

四面六边透水框架的减速原理可以用平面二维水流数学模型描述,根据谢才公式^[8]

$$u = C \sqrt{RJ} \quad (9)$$

其中, u 为水流速度 $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$; $C = \frac{1}{n} R^{1/6}$, n 表示曼宁系数; J 为水力坡度。若不考虑槽壁阻力,则公式⑨可以近似变形为

$$u^2 = \frac{H^{4/3} J}{n^2} \quad (10)$$

有槽底的空心四面体框架群作用于水的等效阻力

$$F = C_d A_i \rho u^2 \quad (11)$$

其中, C_d 表示框架群的等效阻力 (N) , A_i 表示框架群顺水流方向的投影面积 (m^2) 。

控制体水流中受到的重力

$$G = \rho g B L H \quad (12)$$

其中, B 指水槽宽度 (m) 。

均匀流时,根据阻力与重力平衡,可得

$$f_0 + F = Gi \tag{13}$$

其中, f_0 表示玻璃槽壁的阻力 /N, i 表示水槽的坡底. 因 f_0 较小, 槽底铺满四面体框架时 $f_0 \ll F$, 此时忽略 f_0 , 则有 $F = Gi$. 将公式 ⑩⑫⑬ 联立解得

$$C_d A_p \rho u^2 = \rho g B L H i \tag{14}$$

定义四面体抛投密度 $\varepsilon = \frac{A_i}{BL}$, 并且令 $C'_d =$

$C_d \varepsilon$, 则有 $C'_d = \frac{H g i}{u^2}$. 由达西 - 魏斯巴赫公式^[9] 可

得控制体

$$h_f = \lambda \frac{L u^2}{4R \cdot 2g} \tag{15}$$

其中, h_f 表示沿程损失, λ 为沿程阻力系数. 水力半径 R 近似用水深 H 代替, 则

$$\frac{1}{8} \lambda = \frac{h_f}{L} \frac{H g}{u^2} \tag{16}$$

令 $\frac{h_f}{L} = J$, 则 ⑩ 变形为 $\frac{1}{8} \lambda = \frac{J H g}{u^2}$. 均匀流时, $i = J$,

比较公式 ⑭ 和 ⑯ 可得 $C'_d \propto \frac{1}{8} \lambda$.

根据蔡克士大的研究^[10] 可知, 在絮流粗糙区,

λ 是 $\frac{K}{R}$ 的函数, 并且随着 $\frac{K}{R}$ 的增大而增大. 令 $K =$

a , a 为四面体抛投高度, $R = H$, 则 λ 转换为 $\frac{a}{H}$ 的函

数, 定义 $\frac{a}{H}$ 为框架群的相对高度. 又因本研究主要

针对单层框架群, 所以 $\frac{a}{H}$ 可以看成是正四面体的

高, 即 $\frac{a}{H} = \frac{\sqrt{6}}{3} a$, 此时 a 为正四面体的棱长, 则阻力

系数 $C'_d = f(\frac{a}{H})$. 当四面体抛投密度 ε 一定时, 有

$$C_d = f(\frac{a}{H}) \tag{17}$$

将公式 ⑩ 代入公式 ⑭ 可得

$$C_d = \frac{n_p^2 g}{H^{1/3}}$$

因阻力系数 C_d 是无因次数, 故在原型和模型中应保持一致. 根据几何正态相似的特性, 由公式 ⑰ 可推出原型和模型糙率的相似常数, 即

$$\lambda_n = \lambda_H^{1/6} \text{ 或 } n_p = n_m \lambda_H^{1/6}$$

式中, λ_n 和 λ_H 分别表示模型和原型中沿程阻力系数, n_m 表示模型的糙率, n_p 表示原型的糙率. 为了简化计算过程, 此处用原型的糙率代替曼宁系数. 由上式可以推出原型的糙率. 当四面体抛投密度 ε 一

定时, 有

$$f(\frac{a}{H}) = \frac{n_p^2 g}{H^{1/3}}$$

又曼宁公式为

$$u = \frac{1}{n_p} R^{2/3} J^{1/2}$$

因透水框架群铺满矩形水槽, 若不考虑槽底阻力, 则水力坡度等于水槽的底坡, 故曼宁公式变形为

$$n_p = \frac{H^{2/3} i^{1/2}}{u}$$

2 实验验证

为了验证上述分析, 使用李若华所研究的方法进行水槽实验^[11], 实验选用变坡水槽, 水流为均水流, 两边采用玻璃槽壁, 便于观察水流流态的变化, 并描绘实验过程中各种水流现象. 另外, 采用有序密集排列的抛投方式, 将透水框架分层密集布置在水槽内进行实验. 在实验中, 当 $\frac{a}{H}$ 分别为 0.250 0, 0.300 0, 0.365 0, 0.466 6, 0.540 0, 0.625 0 时, C_d 分别为 0.050 0, 0.050 1, 0.058 3, 0.090 1, 0.137 5, 0.218 7. 不同水深的粗糙值如表 1 所示.

表 1 不同水深下的粗糙值计算表

H/m	A/m^2	$\frac{a}{H}$	$\frac{u}{(m \cdot s^{-1})}$	n_m	n_p	$\frac{n_p^2 g}{H^{1/3}}$
4.47	2.8	0.63	14.2	0.089 1	0.176 0	0.219 2
5.11	2.8	0.55	13.9	0.073 8	0.146 0	0.143 8
6.18	2.8	0.45	14.5	0.064 1	0.101 8	0.101 8
7.72	2.8	0.36	14.4	0.05 2	0.062 2	0.062 2
9.41	2.8	0.3	14.1	0.050 4	0.054 7	0.054 7
11.29	2.8	0.25	13.8	0.049 5	0.049 7	0.049 7

对 $\frac{a}{H}$ 与 C_d 数据进行拟合, 得到不同相对高度与阻力系数的关系, 如图 1 所示.

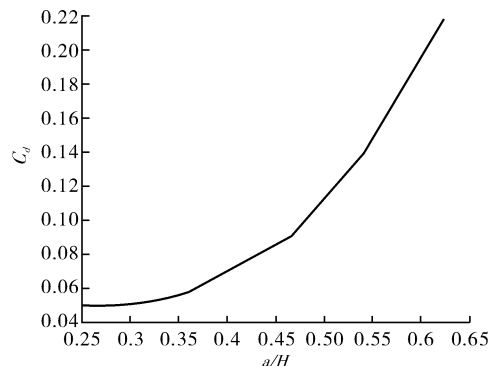


图 1 不同相对高度与阻力系数的关系

由图1中可以得出,随着相对高度的增大,阻力系数也增大;在 $\frac{a}{H} < 0.36$ 时,框架群抛投高度一定时,如果水深继续增加, C_d 将逐渐减小,当水深增大到一定程度后, C_d 变化缓慢.这与机理分析的结果相呼应,验证了结果的准确性.

对表1数据进行拟合,结果如图2所示.

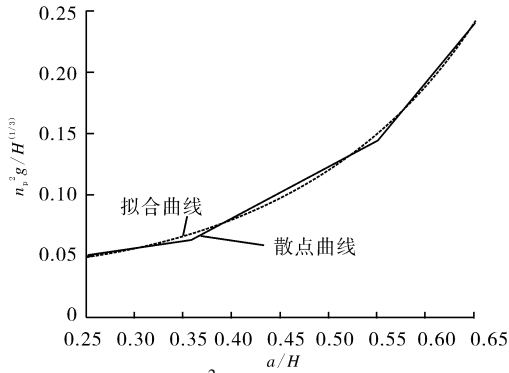


图2 $\frac{n_p^2 g}{H^{1/3}}$ 与 $\frac{a}{H}$ 的拟合图

因此有

$$\frac{n_p^2 g}{H^{1/3}} = 0.0263 + 0.0052 \times \exp(5.722 \times \frac{a}{H}) \quad (18)$$

上式由数据拟合经验公式得来,拟合度很高,阻力系数由此转化成等效的曼宁糙率系数,这2个系数是正相关的,故可用曼宁糙率系数描述阻力变化的趋势.

在物理学中阻力系数与减速率呈正相关,即

$$C_d \propto \Delta v \propto 1 - \frac{V_2}{V_1} = \eta$$

由于曼宁系数与减速率也是正相关的,则有

$$n^2 \propto \eta \quad (19)$$

所以当曼宁系数达到最佳,减速率也达到最佳,这里取最优的曼宁系数 n_{\max} 来求解相对框架高

度 $\frac{a}{H}, \frac{a}{H} = H_{\text{正四面体}} = \frac{\sqrt{6}}{3} a'$. 查阅相关资料^[12-13] 可

知,江河岸区的 $n_{\max} = 0.35$, 把 $H_{\text{正四面体}} = \frac{\sqrt{6}}{3} a'$ 代入

公式(18),且在实验的基础上取 $a = 2.8$ m, 则 $H = \frac{7\sqrt{6}}{5} a'$. 由公式(18)解得 $a' \approx 0.9071$ m, 所以四面六

边透水框架的最佳边长为 0.9071 m.

由上述公式可知

$$n \propto H_{\text{正四面体}} = \frac{\sqrt{6}}{3} a' \Rightarrow n \propto a' \quad (20)$$

联立公式(19)(20)可解得

$$\eta \propto a^2 \propto a$$

则有 $\eta = Aa^2 + Ba + C$ (A, B, C 为常量系数).

3 结论

本文采用机理分析的方法建立数学模型,推导出框架尺寸对减速率之影响的理论公式 $\eta = Aa^2 + Ba + C$ (A, B, C 是常量系数). 此模型较为严密,客观上避免了实验误差. 通过水槽实验,对数据进行了拟合与数值分析,所得出的结论与机理分析推导出的结论相近,充分验证了机理推导的准确性,对以后控制透水框架尺寸的变化范围有很好的指导作用.

参考文献:

- [1] 吴龙华. 透空四面体(群)尾流水力特性及应用研究[J]. 环境科学研究, 2009, 22(12): 1382.
- [2] 王雯雯, 赵智杰, 秦华鹏. 基于 SWMM 的低冲击开发模式水文效应模拟评估[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2012(2): 303.
- [3] 姜启源, 谢金星, 叶俊. 数学建模[M]. 北京: 高等教育出版社, 2012.
- [4] 李若华. 空心四面体框架群减速特性研究[D]. 南京: 河海大学, 2004.
- [5] 陈辉, 吴杰, 李益进, 等. 四面六边透水框架体抛投落距探讨[J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2009(4): 446.
- [6] 郑英, 吴铃, 赵德玉, 等. 四面六边透水框架护滩结构效果水槽试验研究[J]. 水运工程, 2012(11): 127.
- [7] 吴龙华, 周春天, 严忠民, 等. 架空率、杆件长宽比对四面六边透水框架群减速促淤效果的影响[J]. 水利水运工程学报, 2003(3): 74.
- [8] 李若华, 王少东, 曾甄. 穿越四面六边透水框架群的水流阻力特性试验研究[J]. 中国农村水利水电, 2005(10): 64.
- [9] Li Y H, Yu G L. Experimental investigation on flow characteristics at leeside of suspended flexible curtain for sedimentation enhancement[J]. 中国海洋工程: 英文版, 2009(3): 565.
- [10] 左东启. 水工模型试验的理论和方法[M]. 南京: 河海大学出版社, 1984.
- [11] 南晓红, 聂源宏, 冯普林. 渭河吊桥段四面六边体透水框架群试验研究[J]. 人民黄河, 2003, 25(11): 12.
- [12] 李晓兵. 四面六边透水框架施工工艺与应用效果分析[J]. 中国水运, 2011, 11(7): 254.
- [13] 陈增伟. 四面六边透水框架在叶尔羌河中游渠首的应用[J]. 陕西水利, 2012(6): 58.