



## (12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 210990322 U

(45)授权公告日 2020.07.14

(21)申请号 201921563067.0

(22)申请日 2019.09.19

(73)专利权人 湖南大学

地址 410000 湖南省长沙市岳麓区麓山南路麓山门

(72)发明人 杨斌 张婷

(74)专利代理机构 北京易捷胜知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11613

代理人 齐胜杰

(51)Int.Cl.

A61B 5/1486(2006.01)

A61B 5/145(2006.01)

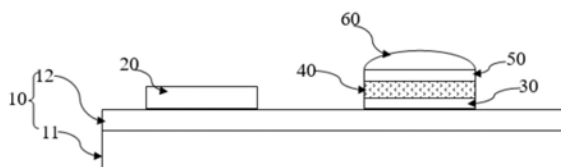
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

### (54)实用新型名称

高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器

### (57)摘要

本实用新型涉及葡萄糖传感器,尤其是一种高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器,其包括:基底层(10);形成于基底层(10)的对电极层(20)和工作电极层(30);在工作电极层(30)上方形成有纳米贵金属颗粒堆积层(40);在纳米贵金属颗粒堆积层(40)上形成有电子媒介体层(50),在电子媒介体层(50)上设有葡萄糖氧化酶层(60)。本实用新型通过设计可贴合皮肤的基底层使葡萄糖传感器具有可穿戴性,通过在葡萄糖氧化酶层与电极层之间设置纳米贵金属颗粒堆积层以起到催化作用,从而显著提高葡萄糖传感器的灵敏度和稳定性,推进无创型葡萄糖传感器的进一步发展和应用。



1. 一种高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器,其特征在于,其包括:  
基底层(10);形成于所述基底层(10)的对电极层(20)和工作电极层(30);  
在所述工作电极层(30)上方形成有纳米贵金属颗粒堆积层(40);在所述纳米贵金属颗粒堆积层(40)上形成有电子媒介体层(50),在所述电子媒介体层(50)上设有葡萄糖氧化酶层(60)。
2. 根据权利要求1所述的高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器,其特征在于,所述工作电极层(30)和对电极层(20)为导电碳膜、金属银膜、金属铜膜或金膜。
3. 根据权利要求2所述的高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器,其特征在于,所述工作电极层(30)和对电极层(20)采用蒸镀法沉积在所述基底层(10)上;或者,所述工作电极层(30)和对电极层(20)采用旋涂、刷涂、喷涂、丝网印刷或打印方式形成在所述基底层(10)上。
4. 根据权利要求1或2或3所述的高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器,其特征在于,所述纳米贵金属颗粒堆积层(40)为纳米铂、纳米银或纳米金颗粒的堆积层。
5. 根据权利要求4所述的高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器,其特征在于,所述纳米贵金属颗粒堆积层(40)是采用离子束溅射、磁控溅射或者物理气相沉积形成在所述工作电极层(30)上。
6. 根据权利要求5所述的高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器,其特征在于,所述纳米贵金属颗粒堆积层(40)中的纳米贵金属颗粒的粒径为0.1nm-100nm。
7. 根据权利要求5或6所述的高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器,其特征在于,所述纳米贵金属颗粒堆积层(40)的厚度为1nm-1mm。
8. 根据权利要求1所述的高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器,其特征在于,所述基底层(10)为柔性基底层或硬质基底层;所述柔性基底层为柔性高分子树脂材料衬底,所述硬质基底层为硬质塑料衬底或硬质纸张。
9. 根据权利要求1所述的高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器,其特征在于,所述基底层(10)为柔性基底层,其包含位于下方的聚甲基丙烯酸甲酯层(11)和位于上方的聚酰亚胺膜层(12),在所述聚酰亚胺膜层(12)上方设置所述对电极层(20)和工作电极层(30)。
10. 根据权利要求9所述的高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器,其特征在于,所述柔性基底层的杨氏模量为1-200MPa。

## 高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器

### 技术领域

[0001] 本实用新型涉及葡萄糖传感器,尤其是一种高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器。

### 背景技术

[0002] 糖尿病使人体无法维持正常血糖水平,是一种可以导致死亡不可治愈的常见疾病之一。据国际糖尿病联盟预测,在2017年全球患有糖尿病的患者人群已经达到4.24亿人,而到2045年,糖尿病患者人群将达到6.28亿人。中国的糖尿病患者已超过1.14亿人,患者数量位居全球第一。准确检测人体血液中的葡萄糖含量对治疗以及预防糖尿病至关重要。血糖的监测方法可以分为有创测量、微创测量和无创测量。目前主要是通过有创测量(如静脉留置针监测和指尖针扎监测)监测血糖,这种监测方法不仅给患者带来疼痛,而且易造成伤口感染。微创测量一般是通过植入人体皮肤内的探头获取葡萄糖信号,虽然可以在一定程度上减轻患者疼痛,但是需要通过手术将其植入皮肤,使用起来非常不方便。

[0003] 现有无创葡萄糖传感器多是检测汗液、唾液和眼泪等代谢液体来确定人体血糖含量,然而由于体液中葡萄糖含量偏低等原因导致测量结果不准确、且稳定性也较差。不过组织液中的干扰因素较少,有明显的优势。提取组织液主要是通过反向离子渗透方法,其工作原理是,在外电场作用下,钠离子和氯离子在皮下组织液中发生电迁移分别向电极正负极移动形成微小的直流电通道。由于人体皮肤本身带有负电荷,在电势作用下主要是钠离子迁移至负极形成的离子流。利用这种离子流作为通道就能在电极负极处携带出组织液中的中性葡萄糖分子,同时透明质酸溶液涂抹在皮肤表面提高表面电荷迁移速率达到增加组织液导出量的目的。这部分组织液可以代替血液作为测试液体,用于检测血糖含量。这种方法通过皮肤传输分子,达到不会损伤皮肤表面或接触血液的目的。而由于提取出的人体组织液量少且其中葡萄糖含量较低等原因,亟需改善葡萄糖传感器的灵敏度和检测稳定性,并同时提高传感器应用于人体皮肤的生物兼容性。

### 实用新型内容

[0004] (一)要解决的技术问题

[0005] 为了解决现有技术的上述问题,本实用新型提供一种高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器设计方案,通过设计可贴合于皮肤的基底层使葡萄糖传感器具有可穿戴性,通过在葡萄糖氧化酶层与电极层之间设置纳米贵金属颗粒堆积层以提高催化作用,从而有效并大幅提高葡萄糖传感器的灵敏度和稳定性,推进无创型葡萄糖传感器的发展和应用。

[0006] (二)技术方案

[0007] 为了达到上述目的,本实用新型采用的主要技术方案包括:

[0008] 一种高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器,其包括:

[0009] 基底层(10);形成于所述基底层(10)的对电极层(20)和工作电极层(30);

[0010] 在所述工作电极层(30)上方形成有纳米贵金属颗粒堆积层(40);在所述纳米贵

属颗粒堆积层(40)上形成有电子媒介体层(50),在所述电子媒介体层(50)上设有葡萄糖氧化酶层(60)。

[0011] 根据本实用新型的一个较佳实施例,其中,所述工作电极层(30)和对电极层(20)为导电碳膜、金属银膜、金属铜膜或金膜。

[0012] 根据本实用新型的一个较佳实施例,其中,所述工作电极层(30)和对电极层(20)采用蒸镀法沉积在所述基底层(10)上;或者,所述工作电极层(30)和对电极层(20)采用旋涂、刷涂、喷涂、丝网印刷或打印方式形成在所述基底层(10)上。

[0013] 根据本实用新型的一个较佳实施例,其中,所述纳米贵金属颗粒堆积层(40)为纳米金、纳米铂或纳米银颗粒的堆积层。

[0014] 根据本实用新型的一个较佳实施例,其中,所述纳米贵金属颗粒堆积层(40)为纳米金颗粒的堆积层。

[0015] 根据本实用新型的一个较佳实施例,其中,所述纳米贵金属颗粒堆积层(40)是采用离子束溅射、磁控溅射或者物理气相沉积等物理方法形成在所述工作电极层(30)上。

[0016] 离子束溅射具有操作技术简单、易于精确控制、适用于批量化生产的特点,且离子束溅射可形成直径较小纳米金属颗粒的堆积层,使纳米贵金属颗粒具有良好的催化活性,更大的比表面积,粗糙度和良好的生物相容性。

[0017] 根据本实用新型的一个较佳实施例,其中,所述纳米贵金属颗粒堆积层(40)中的纳米贵金属颗粒的粒径为0.1nm-100nm。优选地,所述纳米贵金属颗粒堆积层(40)为纳米金颗粒堆积层,纳米金颗粒的粒径小于5nm。

[0018] 根据本实用新型的一个较佳实施例,其中,所述纳米贵金属颗粒堆积层(40)的厚度为1nm-1mm。

[0019] 根据本实用新型的一个较佳实施例,其中,所述电子媒介体层(50)为亚铁氰化铁(PB)、二茂铁及其衍生物、黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD)、苯醌或聚四氟乙烯和有机染料。

[0020] 电子媒介体具有能促进电子传递过程,拓宽线性范围等优点,常用的电子媒介体层(50)材料为PB或FAD。PB可采用电化学沉积方法形成在纳米贵金属颗粒堆积层(40)上。

[0021] 根据本实用新型的一个较佳实施例,其中,所述葡萄糖氧化酶层(60)是通过多孔聚合物将葡萄糖氧化酶固定在所述电子媒介体层(50)上。由于单纯的葡萄糖氧化酶不容易成型和固定,在制作葡萄糖传感器时,通常需要借助将葡萄糖氧化酶分散于导电聚合物(优选多孔导电聚合物)的方式实现固定和成型(成型为膜状或层状),故葡萄糖氧化酶层(60)的概念属于现有技术。

[0022] 优选地,所述多孔聚合物为壳聚糖或其他导电高分子气凝胶。壳聚糖是一种具有生物相容性的聚合物基质,可以很好的分散和固定葡萄糖氧化酶(GOD),且具有良好的成膜能力和高透水性,同时还具有一定导电性,因此是用于固定葡萄糖氧化酶的优选材料。

[0023] 根据本实用新型的一个较佳实施例,其中,所述基底层(10)为柔性基底层或硬质基底层;所述柔性基底层为柔性高分子树脂材料衬底等,所述硬质基底层为硬质塑料衬底或硬质纸张等。

[0024] 根据本实用新型的一个较佳实施例,其中,所述基底层(10)为柔性基底层,其包含位于下方的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)层(11)和位于上方的聚酰亚胺(PI)膜层(12),在所述聚酰亚胺膜层(12)上方设置所述对电极层(20)和工作电极层(30)。

[0025] 优选地,所述柔性基底的杨氏模量为1-200MPa,优选是4-5MPa,能很好的弯曲贴合皮肤。

[0026] 其中,所述PMMA层具有高韧性、高拉伸率和高透明度,高韧性可提供整个可穿戴无创葡萄糖传感器的强度,而其高拉伸率可提高患者使用时的舒适度,可依据使用者待粘贴的身体部位进行适当弯曲和拉伸,具有很好的贴合性。所述PI膜层的一面朝向使用者的皮肤一侧,PI热稳定性好且有良好的生物相容性,与皮肤紧密贴合时,可减少皮肤不适感(异物感)。PMMA和PI共同构成复合柔性基底,具有柔韧性和拉伸率,可以更好的贴合皮肤提高使用者的舒适度,提高可穿戴无创葡萄糖传感器的生物相容性。

[0027] (三)有益效果

[0028] 本发明的有益效果是:

[0029] 本实用新型通过在电子媒介层和工作电极层设置一层纳米贵金属颗粒堆积形成的催化层,可大幅提升葡萄糖传感器的检测灵敏度和检测稳定性,使无创型葡萄糖传感器、尤其是组织液反向离子渗透法的无创型葡萄糖传感器的应用得到进一步发展。

[0030] 实验证明,本实用新型的纳米贵金属颗粒堆积层的葡萄糖传感器,相较于无纳米贵金属颗粒堆积层的葡萄糖传感器,前者是后者的2-3倍。

[0031] 本实用新型进一步通过将工作电极层、电子媒介层、葡萄糖氧化酶层、对电极层等设置在由PMMA和PI的复合柔性基底上,该柔性基底可贴合在使用者皮肤上,借助PI的高生物相容性和PMMA的高韧性和拉伸特性,提高可穿戴无创葡萄糖传感器的生物相容性,从而提高使用者的舒适度。

## 附图说明

[0032] 图1为本实用新型葡萄糖传感器的较佳实施例的结构示意图。

[0033] 图2为本实用新型葡萄糖传感器的工作原理图。

[0034] 图3为蒸镀法形成的金膜工作电极表面(离子束溅射0秒)的SEM图。

[0035] 图4为离子束溅射60秒时形成的纳米金颗粒堆积层表面的SEM图。

[0036] 图5为蒸镀法形成的工作电极表面金膜(离子束溅射0秒)的AFM(原子力显微镜)图。

[0037] 图6为离子束溅射60秒时形成的纳米金颗粒堆积层表面的AFM图。

[0038] 图7为离子束溅射0秒时制备的不含纳米金颗粒堆积层的葡萄糖传感器对葡萄糖响应的时间电流曲线。

[0039] 图8为离子束溅射60秒时制备的含纳米金颗粒堆积层的葡萄糖传感器对葡萄糖响应的时间电流曲线。

[0040] 图9为本实用新型葡萄糖传感器的柔韧基底的拉伸曲线。

[0041] 【附图标记说明】

[0042] 10基底层;20对电极层;30工作电极层;40纳米贵金属颗粒堆积层;50电子媒介层;60葡萄糖氧化酶层;11聚甲基丙烯酸甲酯层;12聚酰亚胺膜层。

## 具体实施方式

[0043] 为了更好的解释本发明,以便于理解,下面结合附图,通过具体实施方式,对本发

明作详细描述。

[0044] 如图1所示为本实用新型的高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器,其包括:基底层10、对电极层20、工作电极层30、纳米贵金属颗粒堆积层40、电子媒介体层50、葡萄糖氧化酶层60。

[0045] 其中,在基底层10上形成对电极层20和工作电极层30,在工作电极层30上方形成纳米贵金属颗粒堆积层40;在纳米贵金属颗粒堆积层40上形成电子媒介体层50,在电子媒介体层50上设葡萄糖氧化酶层60。分别对上述各层的特点和作用关系描述如下:

[0046] 工作电极层30和对电极层20为导电碳膜、金属银膜、金属铜膜或金膜,可采用蒸镀法沉积在基底层10上。优选地,所述工作电极层30和对电极层20为蒸镀方法形成于柔韧基底10上的一层金膜,厚度为50-300nm。

[0047] 纳米贵金属颗粒堆积层40为纳米铂、纳米银、纳米金等贵金属颗粒的堆积层,不仅具有高导电性同时具有高的催化活性,对基于检测过氧化氢的葡萄糖传感器,可有效增强对过氧化氢的电催化活性。

[0048] 优选地,纳米贵金属颗粒堆积层40为纳米金颗粒的堆积层,纳米金颗粒的粒径为0.1nm-100nm,更优选为 $\leq 5$ nm。为了形成具有催化性能的纳米金颗粒堆积层,优先采用离子束溅射方法形成。离子束溅射的方法不仅可形成纳米金颗粒的堆积层,且还能形成凹凸不平的粗糙表面(参见图4、6所示),从而获得良好的催化活性,更大的比表面积,更大的粗糙度和良好的生物相容性。优选地,纳米贵金属颗粒堆积层40的厚度为1nm-1mm;通过离子束溅射的施加时间可精确控制厚度,离子束溅射时间为5-150秒。

[0049] 电子媒介体层50为一种还原性的化合物,能促进电子传递过程、拓宽线性范围。所用的电子媒介体层50的材料为亚铁氰化铁(PB普鲁士蓝)、二茂铁及其衍生物、黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD)、苯醌、聚四氟乙烯或有机染料等。其中,当采用PB时,可采用电化学沉积方法沉积在纳米贵金属颗粒堆积层40上。电子媒介体层50最常用的材料为PB或FAD。

[0050] 葡萄糖氧化酶层60是通过多孔聚合物将葡萄糖氧化酶固定在电子媒介体层50上。由于单纯的葡萄糖氧化酶不容易成型和固定,在制作葡萄糖传感器时,通常需要借助将葡萄糖氧化酶分散于导电聚合物(优选多孔导电型聚合物)的方式实现固定和成型(成型为膜状或层状)。

[0051] 在葡萄糖氧化酶层60的制备过程中,可将葡萄糖氧化酶溶于去离子水,然后与壳聚糖溶液混合搅拌至澄清无气泡,将混合好的葡萄糖氧化酶壳聚糖混合溶液滴涂到电子媒介体层50上,室温下放置2-7小时后至混合溶液溶剂蒸干。壳聚糖是一种具有生物相容性的聚合物基质,可以很好的分散和固定葡萄糖氧化酶,且具有良好的成膜能力和高透水性,同时还具有一定导电性,是用于固定葡萄糖氧化酶的优选材料。

[0052] 进一步地,基底层10为柔性基底层,其杨氏模量为4-5MPa,能很好的弯曲贴合皮肤,其包含位于下方的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜层11和位于上方的聚酰亚胺(PI)膜层12,在PI膜层12上方设置对电极层20和工作电极层30,且PI膜层12一面用于贴到人皮肤的表面,PMMA膜层可支撑和保护内侧的PI膜层、对电极层20、工作电极层30、纳米贵金属颗粒堆积层40、电子媒介体层50和葡萄糖氧化酶层60被紧紧地贴在人的皮肤上,通过接触人体皮肤传输的细胞组织液,发生如图2所示的反应过程。PI热稳定性好且有良好的生物相容性,与皮肤紧密贴合时可减少皮肤不适感。

[0053] 基底层10除了可设为柔性基底层外,还可以采用硬质基底层,如硬质塑料片衬底或硬质纸张衬底等。但本实用新型中,优先采用PMMA+PI复合结构的柔性基底层,一方面,这两种材料都各自有非常优异的性质、如拉伸性、透明度、耐高温性以及生物相容性等;另一方面,该复合结构的柔性基底层具有非常适合的杨氏模量。

[0054] 如图2所示,葡萄糖经催化被 $O_2$ 氧化失去电子变成葡萄糖酸,电子与水和 $O_2$ 生成 $H_2O_2$ ,电子由传递电子媒介体层50 (PB) 进行传递形成电流,其中纳米贵金属颗粒堆积层40中的纳米金颗粒起到催化的作用,可显著增强传感器的灵敏度。检测终端收集由电子流带来的电流电压信号,利用电流或电压信号与葡萄糖浓度呈线性关系的特点,实现葡萄糖浓度的定量检测。

[0055] 实施例一

[0056] 本实施例的高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器可按照如下方法去制备:

[0057] 步骤一:聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA,  $80^{\circ}\text{C}$  搅拌溶于氯苯,  $300\text{mg/mL}$ ) 以6000转每分钟转速旋转30秒旋涂在用UV-臭氧处理清洁的10分钟的光滑硅片上,旋涂好的PMMA放在 $180^{\circ}\text{C}$ 加热盘上加热10秒,再将聚酰胺酸以6000转每分钟转速旋转30秒旋涂在PMMA层上,在 $80^{\circ}\text{C}$ 、 $120^{\circ}\text{C}$ 、 $140^{\circ}\text{C}$ 三个加热温度下各保温一小时,得到柔韧基底10。

[0058] 该柔韧基底10的拉伸曲线参见图9,杨氏模量经计算为 $4.75\text{MPa}$ ,确实能很好的弯曲、拉伸伸展和贴合皮肤。

[0059] 步骤二:通过热蒸发以 $0.1\text{--}1\text{埃/秒}$ 的蒸发速率将 $50\text{--}300\text{nm}$ 厚的金沉积在制好的柔韧基底10上,得到对电极层20和工作电极层30。在本实施例中电极层20和工作电极层30的厚度为 $200\text{nm}$ 。

[0060] 步骤三:在真空条件下,将金的纳米颗粒溅射在工作电极层30 (蒸镀形成的金膜) 表面,溅射 $5\text{--}150$ 秒。溅射形成的金纳米颗粒粒径约为 $5\text{nm}$ 左右,甚至很小 (见图4、6),故其催化活性更高。参见图3-4为溅射开始0秒和60秒时,所检测到的SEM图。可看到溅射60秒时,SEM可观察到纳米金颗粒堆积状的表面。

[0061] 参见图5-6为溅射开始0秒和60秒时,测得的AFM图。可看到溅射60秒时,得到非常均匀而细小 (明显比图5细小) 的纳米金颗粒堆积层,且表面呈凹凸状。这些纳米金颗粒堆积层起到很好的催化作用,对应构成上述的纳米贵金属颗粒堆积层40。

[0062] 步骤四:取 $40.6\text{mg}$ 氯化铁 ( $\text{FeCl}_3$ )、 $82.31\text{mg}$ 铁氰化钾 ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) 和 $745.5\text{mg}$ 氯化钾 (KCl) 在 $100\text{mL}$ 容量瓶中,加入 $829\mu\text{L}$ 的盐酸 (浓度99%) 用去离子水做溶剂配制亚铁氰化铁溶液。在三电极体系中,电压设为 $0.4\text{V}$ 使用计时安培法将PB电化学沉积在纳米金颗粒堆积层 (即纳米贵金属颗粒堆积层40) 上,再在 $60^{\circ}\text{C}$ 烘干5分钟。

[0063] 步骤五:取 $20\text{mg}$ 壳聚糖,溶进2%乙酸溶液中,加入 $8\mu\text{L}$ 甘油,在 $80^{\circ}\text{C}$ 搅拌均匀直至澄清无气泡。配制葡萄糖氧化酶溶液 (溶于去离子水,  $30\text{mg/mL}$ ), 将壳聚糖溶液与葡萄糖氧化酶的溶液混合搅拌至澄清无气泡。将混合好的葡萄糖氧化酶壳聚糖混合溶液滴涂在PB层上,室温下放置2-7小时,至溶剂挥发干。

[0064] 步骤六:将上述完成的结构从硅片上掀下来得到柔性传感器,得到如图1所示结构的高灵敏度的可穿戴无创葡萄糖传感器。

[0065] 图7为不含纳米金颗粒堆积层的葡萄糖传感器对葡萄糖响应的时间电流曲线,图8为采用离子束溅射60秒时制备的含纳米金颗粒堆积层的葡萄糖传感器对葡萄糖响应的时

间电流曲线,在三电极体系下采用电化学计时安培法测试两种葡萄糖传感器的响应。在两种葡萄糖传感器的对电极层20、工作电极层30、电子媒介体层50、葡萄糖氧化酶层60的厚度和制备条件均相同的情况下,由二图对比可知,前者每毫摩尔的平均电流为88.11 $\mu$ A/mM,后者每毫摩尔的平均电流是217.78 $\mu$ A/mM,后者是前者的2.47倍。由此可见,经过纳米金颗粒堆积层修饰的PB层,其葡萄糖传感器的响应是未经纳米金颗粒堆积层修饰的葡萄糖传感器的两倍多。

[0066] 此外,通过对比检测溅射60秒的纳米金颗粒堆积层和溅射0秒的纳米金颗粒堆积层的PB层的循环伏安曲线可知,前者的PB层循环伏安曲线相比于未溅射过(溅射0秒)纳米金颗粒电流峰值高出一倍多。实验表明,含有纳米金颗粒堆积层的PB层的阻抗变小,更易于检测葡萄糖被氧化所产生的电流,大幅提高了葡萄糖传感器的灵敏度和检测稳定性。

[0067] 以上所述仅为本实用新型的优选实施例而已,并不用于限制本实用新型,尽管参照前述实施例对本实用新型进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本实用新型的保护范围之内。



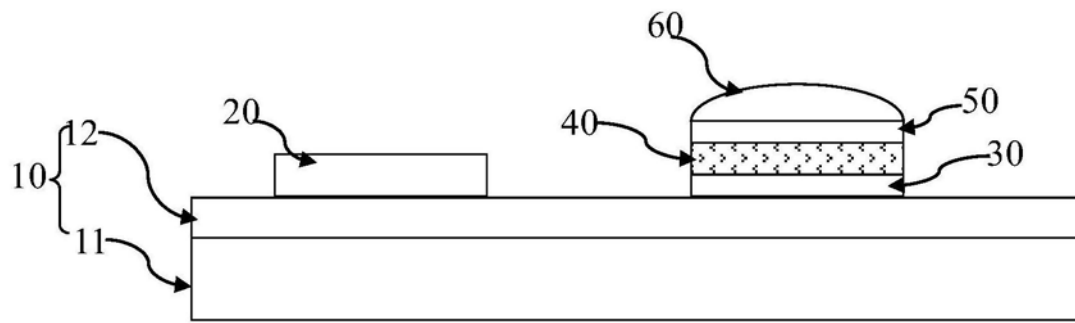


图1

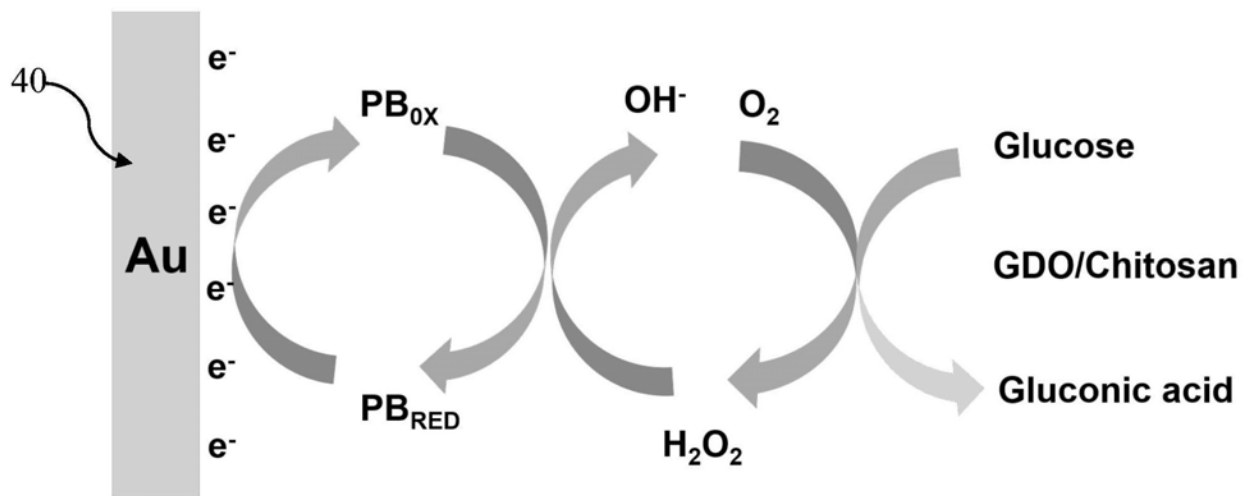


图2

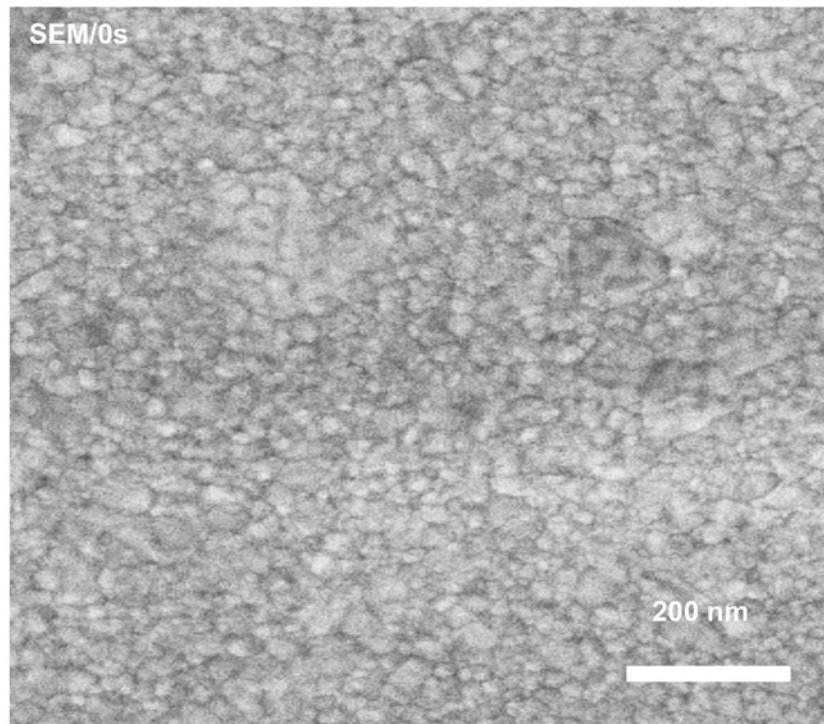


图3

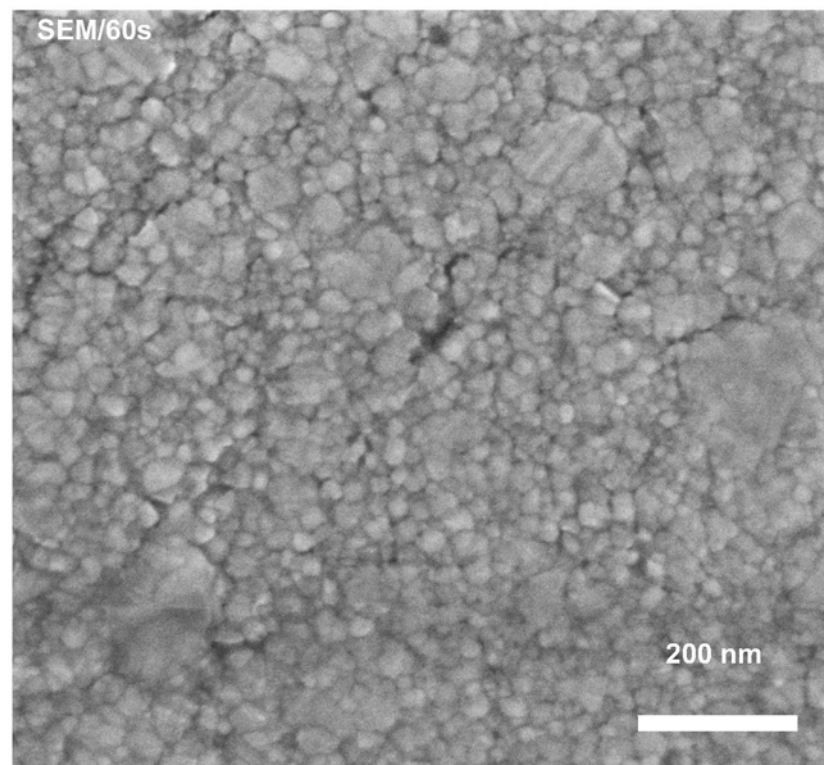


图4

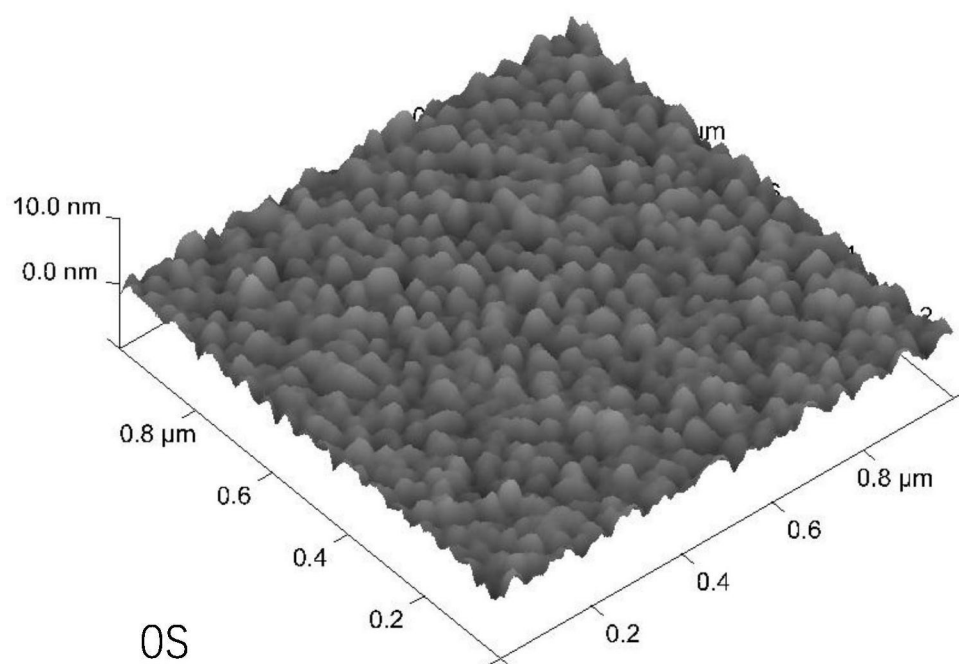


图5

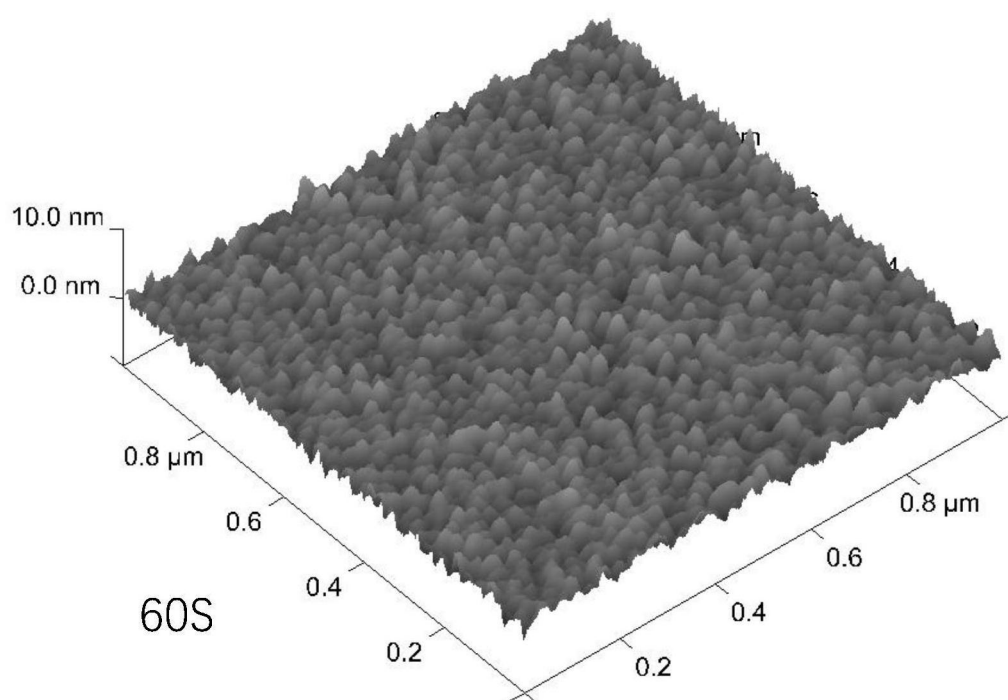


图6

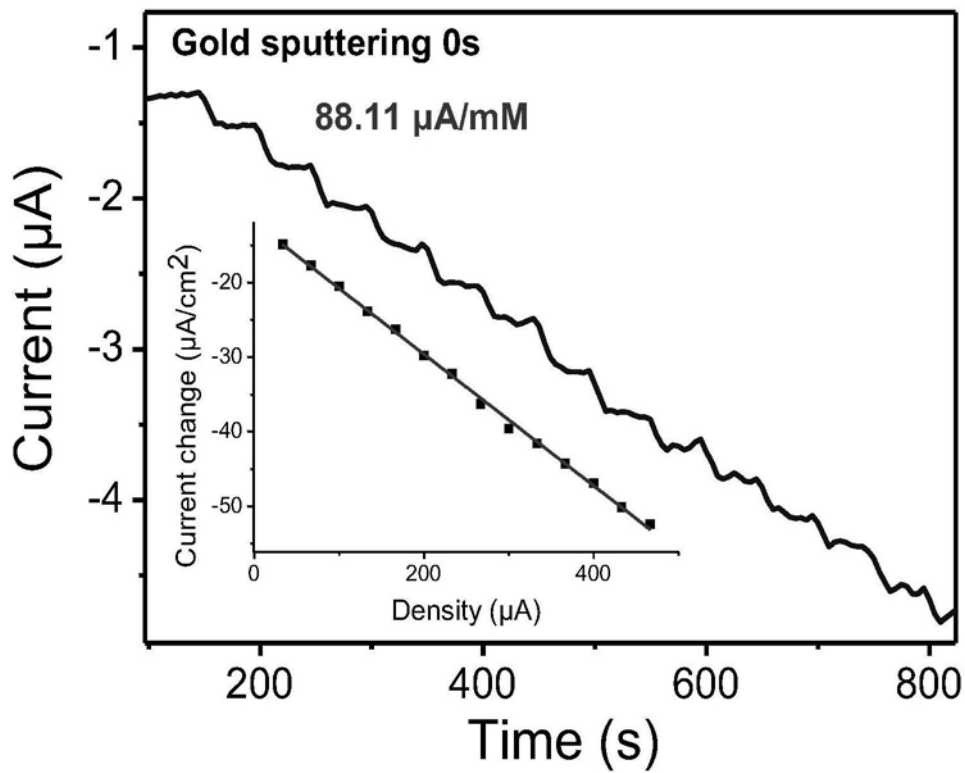


图7

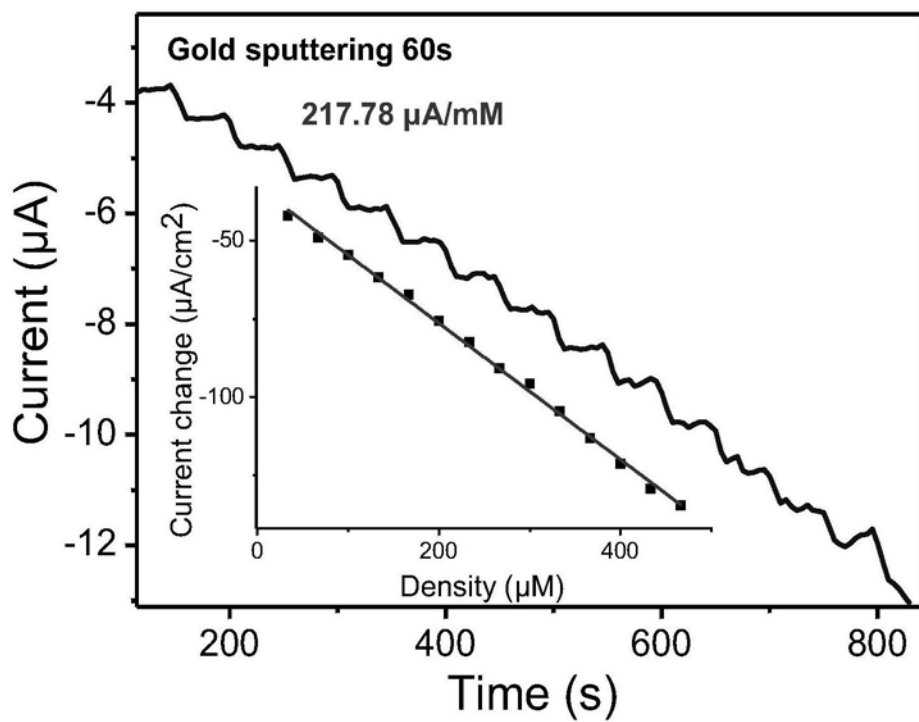


图8

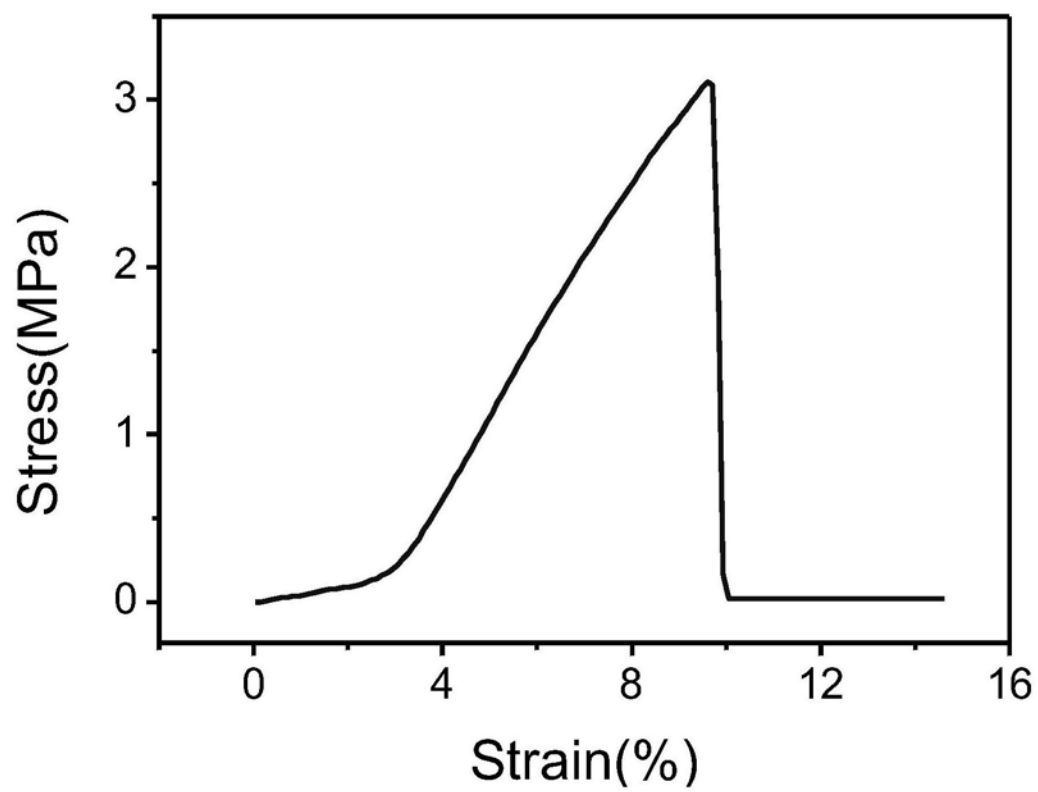


图9