

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0001-05

印刷法生产苹果育果袋外袋纸工艺研究

张美云, 刘毅娟, 王 兴

(陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了更好地解决育果套袋外袋纸在生产过程中,利用碳黑进行浆内染色而造成的一系列问题,如碳黑用量高、碳黑流失严重、生产成本低、环境污染等,提出了一种生产加工育果套袋外袋纸的方法——印刷法.研究了印刷法制备前后纸页性能的差异和纸页耐久性,并探讨了印刷压力、油墨用量等对纸张性能的影响,从而确定了最佳的印刷工艺.

关键词:育果袋纸;印刷法;油墨;纸页性能
中图法分类号:TS756 **文献标识码:**A

Research of printing technology on production of fruit-bagged paper

ZHANG Mei-yun, LIU Yi-juan, WANG Xing

(College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In order to solve the problems such as high dosage of carbon black, carbon black erosion, high production cost and environment pollution caused by adding of carbon black in the production of fruit-bagged paper,printing technology was carried out in the article. The paper properties and sheet durability were studied. At the same time, the effect of printing pressure and printing ink dosage were also discussed. And then the optimum printing process was determined.

Key words:fruit-bagged paper; printing technology; printing ink; paper property

0 引言

育果袋纸是在水果发育全过程中提供保护的一种特种纸,是具有高技术、高附加值的农业技术用纸,可用于苹果、梨、葡萄等水果的生长过程中.果实套袋技术是生产优质、高档、名牌、无公害果品的一项行之有效的措施,能显著提高果农的经济效益^[1].

根据水果树种、品种的不同,育果袋分为单层袋和双层袋,梨、猕猴桃等多采用黄、褐色单层纸袋,而苹果育果袋多采用双层纸袋,它由外袋纸和

内袋纸^[2]两部分组成,如图 1 所示.外袋纸具有保护功能,能阻止雨水冰雹的侵袭及虫害,一般在果实成熟前大约 15 天将其摘掉,其内侧为黑色,具有遮光性能,外侧多为泛黄色或淡色,具有反射光线的的能力;内袋纸根据果实上色需要需具有较好的透光度,一般为红半透纸,在摘掉外袋纸后,日光中红色光线穿过红半透纸照射到果皮表面,使其均匀上色^[3,4].

目前,国内苹果育果袋纸厂基本上都采用层合法生产外袋纸^[5].外袋纸内面呈黑色,是将碳黑经过浆内染色而成.这样不仅造成碳黑用量高、生产

* 收稿日期:2013-09-06
基金项目:陕西省科技厅重大科技创新项目(2010ZKC09-05);陕西科技大学研究生创新基金项目
作者简介:张美云(1957—),女,山西临猗人,教授,博士生导师,研究方向:功能纸基材料

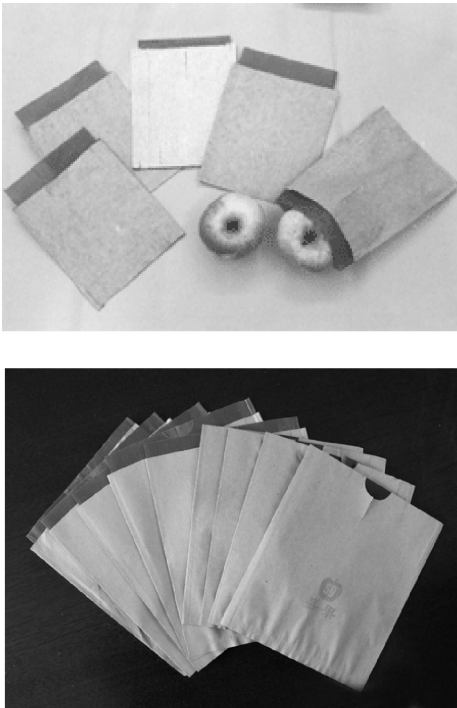


图 1 苹果套袋纸实物图

成本高、碳黑流失严重、环境污染突出等问题,而且导致生产设备复杂,一般小型纸厂多采用圆网纸机生产,车速较慢^[6].

为了更好地解决这一问题,本实验提出了一种生产加工育果袋外袋纸的新方法——印刷法.其工艺是由原纸抄造和上机印刷两部分组成,其中,胶版印刷又包括黑色油墨的调配及上机印刷两部分.其遮光性由印刷到原纸上的黑色油墨来保证.

该方法可应用在长网纸机上,具有原纸生产工艺简单、车速快、成本低、污染少等优点,同时又解决了层合法中碳黑用于浆内染色而造成的污染、利用率低及圆网纸机车速慢等问题.同时,使用黑色油墨印刷,可增加纸张的抗液体渗透性能,使纸张具有良好的不透明度,不易掉黑,保持较高的柔软度和透气度.

1 实验部分

1.1 实验原料

废旧瓦楞纸箱(OCC,采用较高档的家电包装

用纸箱:HP 电脑包装箱,相当于美国废纸标准中的 13# 废纸).

1.2 化学品

黑色油墨、抗水剂(固含量 8%左右)、湿强剂(固含量 2%左右)、填料 PCC、阳离子分散松香胶(固含量 50%)、硫酸铝.

1.3 实验设备

抄片器、IGT 印刷适性仪、纸张常规物检设备、X-Rite 透射密度计(361 型,台式,美国爱色丽公司)、X-Rite 分光密度计(528 型,美国爱色丽公司)、高温炉、偏振塞曼原子吸收光度计(Z-2000,日本 Hitachi 公司).

1.4 实验方法

(1)原纸抄造:采用废纸浆为纤维原料,填料和化学助剂及其用量分别为:15%的 PCC、1%~2.5%的松香胶、8%的抗水剂、3%的湿强剂和 3%~6%的硫酸铝.经网部成形、压榨脱水、烘干后得到外袋纸原纸,定量为 45 g/m².

(2)在 IGT 印刷适性仪上将外袋纸原纸内层表面用黑色油墨印成黑色实地,经干燥后得到成品.纸张着墨量为 5 g/m²,外袋纸成品定量为 50 g/m²,所用普通黑色油墨为植物油脂型油墨.

(3)在印刷后,用 X-Rite 透射密度计测试纸张的印刷后的透射密度 D;用 X-Rite528 分光密度计测量墨层的 Lab 值.

(4)纸张的老化实验:将印刷后的纸样在老化机中老化 7 个小时(相当于日光条件下 4 个月),检测纸样老化前后性能差异.将部分墨层用空白纸样条遮盖住,并贴在一起,检验高温老化过程中油墨是否会发粘,并将色墨粘连在样条上.

2 结果与讨论

2.1 印刷前后纸张性能对比

用 IGT 印刷适性仪在印刷压力 200 N、上墨量 1 mL 条件下,用黑色胶印油墨印刷原纸表面,印刷前后纸张性能对比如表 1 所示.

表 1 印刷前后纸张性能对比

	定量 /(g/m ²)	抗张指数 /(N·m/g)	撕裂指数 /(mN·m ² /g)	耐破指数 /(kPa·m ² /g)	柔软度 /mN	不透明度 /%	透气度 /(μm/[Pa·s])	抗水性 /s
印前	48.3	33.43	5.608	1.63	550	93.4	12.3	71
印后	54.2	32.99	5.611	1.73	619	97.3	8.0	78

由表 1 可知,育果袋原纸在经过油墨印刷后,其强度性能(包括抗张指数、撕裂指数、耐破指数等)变化甚微,说明采用印刷法工艺,油墨只是涂布到纸张的表层,干燥后油墨颜料留着在纸张表面,连接料向纸张内层渗透增加油墨对纸张的附着效果,但对纸张强度影响不大。

柔软度变差,说明油墨膜附着于纸张表面,干燥后固化后,增加了纸张平整度的同时会使纸张变得挺硬发脆。

对不透明度、透气度和抗水性的影响就相对明显。果实在套袋过程及果实套袋生长期,育果套袋纸仅仅只是保证强度性能是远远不够的,还得要兼顾柔软度。纸张太硬,容易造成纸张变脆,导致纸张破裂起不到套袋效果,同时还有可能伤害果皮。因此,国家规定育果袋外袋纸柔软度不得超过 680 mN。由于油墨印到纸张表面后,黑色油墨本身具有相当好的遮盖力,因此不透明度大幅提升,达到 97.3%,超过育果袋国家 A 类标准。

油墨连接料不断渗透到纸张内部,填补了纤维孔隙,使得原纸的透气性迅速下降,但其值仍大于国家 A 类标准,完全能够满足育果套袋纸的使用要求。

同时,由于油脂型油墨本身具有一定的亲油憎水性,在原纸本身的抗水性能基础上,进一步提高了纸张的抗液体渗透性能。

2.2 印刷压力对透气度与不透明度的影响

用 IGT 印刷适性仪在印刷压力分别为 200 N、250 N、300 N、350 N 下,相同上墨量 1 mL 的条件下,将黑色胶印油墨印刷原纸表面。由于油墨的印刷对纸张的强度性能影响甚微,因此下文仅对纸张的透气性、不透明度和抗水性进行讨论。其性能对比如表 2 所示。

表 2 不同印刷压力对纸张性能的影响

印刷压力/N	200	250	300	350
透气度/($\mu\text{m}/[\text{Pa}\cdot\text{s}]$)	8.0	7.83	7.12	6.73
不透明度/%	97.3	97.7	98.2	98.4
透射密度	1.66	1.71	1.73	1.75
透射率/%	2.18	1.96	1.88	1.76
柔软度/mN	619	618	626	637
抗水性/s	78	78	80	84

由表 2 可知,随着印刷压力的增加,油墨被紧密地压在纸张表面,表面孔隙被迅速地压缩,透气性呈下降趋势。同时,由于压力的增大,印刷到纸张表面的油墨量增多,使得其遮光性能越来越好,不透明度大大增加。

反映纸张表面油墨量的参数是油墨的实地密

度值。在相同的上墨量下,油墨的实地密度跟油墨的转移率有关。油墨的转移率是转移墨量(Y)与印版墨量(x)的百分比率,油墨转移方程见公式 1。

$$Y = (1 - e - kx) \{ b(1 - e - x/b) + f' [x - b(1 - e - x/b)] \}$$

(1)

公式(1)中:参数 b ,表示纸张表面凹陷处在印刷瞬间可能填入的极限墨量;纸张表面凹孔的几率越高、油墨的连接料粘度越小、印刷压力越大、印刷速度越低,参数 b 值越高;

参数 f' ,是自由墨量分裂率,其大小主要与油墨流变特性有关;

参数 k ,决定了单位面积纸面上接触油墨面积所占的比率,间接地表示了印刷中墨膜与纸面接触的平服程度;纸张平滑度越高、柔软度越好、印刷压力越大、印刷速度越低,参数 k 值越大。

油墨的转移率受到印刷压力和印刷速度的影响。当印刷压力增大时,油墨转移率随之增高,但油墨转移率并不随压力一直增大,其变化趋势如图 2 所示^[7]。在印刷压力达到一定数值后,其油墨转移率不再随之增加,其最佳印刷压力值为 P_t 。

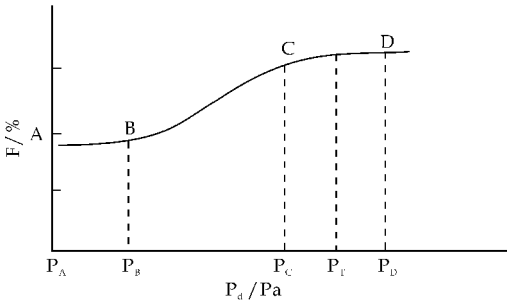


图 2 印刷压力 P_d 与油墨转移率 F 的关系

在实际印刷机上,除调节印刷压力外,调节印刷速度也是可行的。有研究表明,在印刷压力一定时,提高印刷机的印刷速度,可使油墨与纸张的接触时间变短,公式(1)中的参数 k 、 b 、 f' 值变小,油墨转移率降低,其趋势如图 3 所示。

从印刷角度来说,油墨的实地密度都有一个饱和值,即最大实地密度。根据资料显示,相同纸张不同印刷方式下印刷油墨的实地密度是不同的。以黑色油墨为例,凹版印刷的密度值为 1.10~1.80,平版印刷为 1.20~1.70,报纸凸版印刷为 0.90~1.10^[8]。随着纸张上的油墨量增加,透射密度的增加,在相同入射光通量下,透射光通量变少,光透射率大幅下降,这在一定程度上也反映出印刷后其遮光性变好;而随着印刷压力的增大,转移到原纸上的油墨量增多,纸张柔软性变差;抗水性则受印刷压力的影响变化不明显。

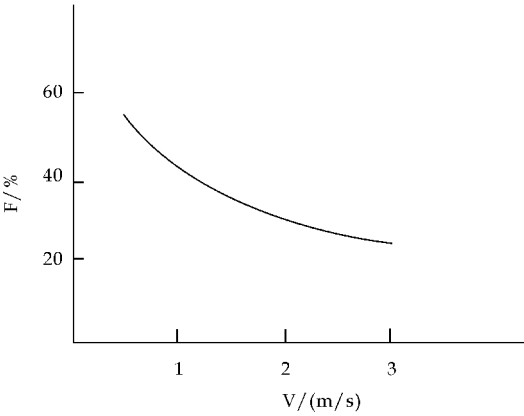


图 3 印刷速度 v 与油墨转移率 F 的关系

2.3 上墨量对透气度与不透明度的影响

将抄出的原纸在 IGT 印刷适性仪上印刷,印刷压力为 350 N,上墨量与不透明度的关系如表 3 所示.

由表 3 可以看出,在相同压力下,随着上墨量的增加,纸张的透气度先呈下降趋势,不透明度呈现上升趋势,但在上墨量达到 1 mL 以后,透气度和不透明度变化均趋于平稳.

这是由于在印版墨量不足时,随着上墨量的增加,转移到纸张上的油墨量呈现增加趋势,但并不

是上墨量越大,转移到纸张上的油墨量越多,其也有一个饱和值,即在印版墨量充足时,影响转移率的就不是油墨量的因素,而是印刷压力和印刷速度等因素.

在本实验中,1 mL 即为近似饱和值,透射率呈下降趋势,遮光性能变好;在 350 N 压力下,当 IGT 印刷适性仪上墨量超过 1 mL 后,柔软性急剧下降,超出国家标准,不符合育果套袋纸的使用要求.

根据以上结论可知,在印刷法育果套袋纸实验室生产工艺中,最优工艺条件为上墨量 1 mL、印刷压力 350 N.此时,转移到原纸上的油墨量达到最优值.

根据市场经济里同等品质下价格优先原则,在满足育果套袋纸基本使用要求的前提下,降低育果套袋纸的生产成本一直是本研究的重要问题.而在印刷法育果套袋纸生产工艺中,降低油墨用量是降低生产成本的关键.

表 4 为在 IGT 印刷适性仪印刷压力设定为 350 N 时,降低油墨用量时成纸各方面的性能.由表 4 中数据可知,在满足基本性能和一定遮光性的前提下,油墨最低使用量为纤维绝干浆的 6%,此时育果套袋纸定量约增加 3 g/m².

表 3 上墨量与纸张性能的关系

上墨量/mL	0.7	0.9	1	1.2	1.4	1.6	1.8
透气度/($\mu\text{m}/[\text{Pa}\cdot\text{s}]$)	7.98	7.20	6.73	6.96	6.11	5.85	5.92
不透明度/%	97.7	98.3	98.4	99.0	99.3	99.2	99.3
透射密度	1.75	1.73	1.75	1.74	1.86	1.98	2.03
透射率/%	1.761	1.868	1.767	1.795	1.374	1.050	0.925
柔软度/mN	582	623	637	688	701	706	749
抗水性/s	83	80	84	78	89	83	85

表 4 育果套袋纸成纸性能

上墨量/mL	1	0.9	0.7	0.5	0.3	0.1
原纸定量/(g/m ²)	45.1	45	45	45.1	45.1	45
成品定量/(g/m ²)	50.1	49.5	48.7	48.2	47.6	46.3
定量增加值/(g/m ²)	5	4.5	3.7	3.1	2.5	1.3
油墨用量/%	9.98	9.09	7.60	6.43	5.25	2.81
抗张指数/(N·m/g)	33.12	31.57	33.31	32.16	31.36	31.22
撕裂指数/(mN·m ² /g)	5.83	5.72	5.79	5.73	5.75	5.71
耐破指数/(kPa·m ² /g)	1.69	1.72	1.68	1.7	1.65	1.63
柔软度/mN	633	609	589	577	571	562
透气度/($\mu\text{m}/[\text{Pa}\cdot\text{s}]$)	6.84	7.39	8.06	8.51	9.56	10.9
不透明度/%	98.6	98.6	97.8	97.8	96.5	94.3
透射率/%	1.78	1.82	1.94	2.12	2.63	3.84
抗水性/s	79	77	82	77	73	72

2.4 育果套袋纸的耐久性能

基于育果套袋纸的使用要求,将印刷后的样张

在老化机中老化处理 7 个小时,近似可以看作是自然条件下日光照射 4 个月.检测老化前后纸张的性

能差异,见表 5、表 6 所示。

对比可知,在不同上墨量、样张定量相同的情况下,经过老化实验后,纸张的黑度、不透明度、撕裂强度等指标略有降低,油墨褪色现象不明显,且没有高温发粘现象. 以上墨量 1 mL 为例,老化前后纸张不透明度均高达 99%,强度指标符合使用要求,抗液体渗透性能保持在 60 s 以上,纸张耐久性基本达标.

表 5 老化前纸张质量

上墨量/mL		0	0.3	0.5	0.7	1
Lab 值	L 值	64.04	27.28	18.79	16.65	14.30
	a 值	5.33	2.28	1.45	1.53	1.22
	b 值	20.92	11.12	7.85	7.57	6.54
不透明度/%		93.7	96.6	97.3	98.4	99.3
透射密度		1.16	1.65	1.68	1.67	1.7
透射率/%		6.91	2.2	2.08	2.13	1.99
抗张指数/(N·m/g)		30.74	32.13	30.56	31.93	31.25
撕裂指数/(mN·m ² /g)		6.27	6.21	6.25	6.08	5.97
抗液体渗透性/s		72	69	71	63	68

表 6 老化后纸张质量

上墨量/ mL		0	0.3	0.5	0.7	1
Lab 值	L 值	65.27	28.94	20.83	18.33	15.53
	a 值	5.02	2.05	1.37	1.31	1.07
	b 值	20.34	12.16	8.37	7.73	6.58
不透明度/%		92.7	94.3	96.8	98.5	99.1
透射密度		1.13	1.6	1.58	1.6	1.61
透射率/%		7.41	2.51	2.63	2.51	2.45
抗张指数/(N·m/g)		31.25	33.86	32.78	33.58	33.63
撕裂指数/(mN·m ² /g)		6.18	6.09	6.11	6.05	5.66
抗液体渗透性/ s		68	70	63	65	65

3 结论

(1)印刷法生产育果袋外袋纸,其强度性能主要由原纸决定. 印刷黑色油墨后主要影响纸张的透气性能、不透明度、柔软度和抗水性。

成纸抗水性主要依靠原纸的抗水性能,印刷油墨后只能略微提升其抗水效果;随着印刷压力的增大,转移到纸张表面的墨量增多,成纸透气性和柔软度变差,不透明度变好;而相同印刷压力下,在上墨量增加时,其性能变化趋势与印刷压力增大下的效果基本一致。

(2)在印刷法育果套袋纸实验室生产工艺中,最优工艺条件为:IGT 印刷适性仪上墨量 1 mL、印刷压力 350 N. 此时,转移到原纸上的油墨量达到最优值。

(3)考虑到生产成本因素,在印刷法育果套袋纸生产工艺中,在成纸满足基本性能和一定遮光性的前提下,油墨最低使用量为纤维绝干浆的 6%。

经纸样的老化实验,发现采用印刷法育果套袋

纸生产工艺制造的纸样耐久性良好。

参考文献

[1] 史联让. 苹果优质丰产栽培与病虫害防止[M]. 西安:陕西人民教育出版社,1998:150-152.

[2] 周艳昌. 关于育果套袋纸质量问题的探讨[J]. 黑龙江造纸,2006,34(3):17-18.

[3] 黄渤海,黄 鸿. 红色育果内袋纸的生产工艺[J]. 中华纸业,2006,27(12):31-34.

[4] 黄 鸿. 苹果套袋纸的生产与应用[J]. 中华纸业,2000,21(6):23-25.

[5] 罗 英. 高性能育果套袋纸新技术的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2012.

[6] 王 兴. 高性能育果袋纸生产新技术的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2013.

[7] 冯瑞乾. 印刷原理及工艺[M]. 北京:印刷工业出版社,1999:37-38.

[8] 刘世昌. 印刷品质量检测与控制[M]. 北京:印刷工业出版社,2005:1-5.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0006-05

硅对白泥碳酸钙及成纸性能的影响研究

夏新兴¹, 王 幸¹, 李 娜¹, 童树华²

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021; 2. 浙江金昌纸业有限公司, 浙江 龙游 324400)

摘 要:针对草浆绿液硅含量高的问题,对绿液进行二氧化碳法除硅,并探讨了不同硅含量对苛化白泥及成纸性能的影响.结果表明:随着绿液除硅率的提高,得到的白泥碳酸钙平均粒径逐渐下降,比表面积增加,沉降体积升高,吸油值下降,白度增加.当其用于纸张加填时,纸张的光学性能、物理强度以及抗水性能都有了明显改善.当绿液的除硅率达到 93%,硅含量为 0.62 g/L 时,制得的白泥碳酸钙能代替商品 PCC 用于纸张加填.

关键词:草浆; 绿液; 硅含量; 除硅
中图法分类号:TS79 **文献标识码:** A

Study on the effect of silicon on properties of causticizing calcium carbonate and paper

XIA Xin-xing¹, WANG Xing¹, LI Na¹, TONG Shu-hua²

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2. Zhejiang Jinchang Paper Co., Ltd., Longyou 324400, China)

Abstract: Removing silicon from the green liquor of straw pulping was aimed at high content in green liquor. The effect of silicon content in green liquor on properties of calcium carbonate prepared from alkali recovery and paper made by it were discussed. The results show that with the increase of desilication rate, the content in green liquor, average particle size and oil absorption of causticizing calcium carbonate were decreased, and specific surface, sedimentation volume and whiteness were increased. When the lime mud was used as filler in paper making, the optical properties, strength properties and water resistance were improved obviously. The quality of causticizing calcium carbonate can replace the commercial PCC as papermaking filler when the desilication rate of the green liquid is more than 93% and silicon content is 0.62 g/L.

Key words: straw pulping; green liquor; silicon content; silicon removing

0 引言

由于碱法草浆白泥二氧化硅含量高,会在燃烧法回收的整个工艺过程中产生硅干扰,是草浆黑液碱回收的困难点.黑液燃烧过程中生成含碳酸钠的熔融物溶于水形成绿液,在绿液中二氧化硅以硅酸钠形式存在.绿液苛化时,硅酸钠遇氢氧化钙形成的硅酸钙是一种胶状的絮体,混合在白泥中,影响

* 收稿日期:2013-10-11
基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(11JS016)
作者简介:夏新兴(1967—),男,浙江永康人,教授,博士,研究方向:造纸湿部化学及特种纸

白泥沉淀物的沉降速度,影响白液(氢氧化钠溶液)的澄清度,并使沉淀物滤水性降低,洗涤时需消耗较多的水,白泥中将带走更多的氢氧化钠,造成碱损失^[1].

近年来,很多学者对草浆碱回收苛化白泥的回收利用进行了大量研究. Myreen, Bertel 等人^[2,3]研究了在制浆黑液中通入二氧化碳气体,使黑液中的硅酸钠生成硅酸沉淀析出,此方法除硅率可达 90% 以上. 但是,该方法主要问题是产生的 CaSiO_3 粒子非常细小,并且由于通气,使析出的 CaSiO_3 粒子悬浮于溶液中,难以沉淀; Chute, Wade 等人^[4]根据草类原料表皮部分硅含量较高的特点,研究了原料烧碱预处理除硅工艺. 该方法能除去原料表面的大部分硅,但原料内部的硅则难以除去. 因此,迄今为止,还没有一种真正有效地去除绿液中硅的方法.

本实验采用二氧化碳法对绿液进行除硅^[5],研究了不同硅含量的绿液对苛化白泥碳酸钙及成纸性能的影响,为草浆白泥的回收利用提供了理论指导.

1 实验部分

1.1 主要实验原料及仪器

(1)材料:氧化钙,上海国药集团化学试剂有限公司,分析纯;绿液,取自西安奥辉纸业有限公司,为麦草制浆碱回收绿液;浆料,漂白阔叶木化学浆,打浆度 30 °SR.

(2)仪器:DR-4000V 型分光光度计,美国哈希公司生产;BT-9300H 激光粒度分布仪,丹东市百特仪器有限公司制造.

1.2 实验方法

1.2.1 绿液除硅处理

麦草浆绿液经过一定时间的静置自然沉淀后,取一定量上层清液通入二氧化碳进行除硅处理,具体工艺条件为:

CO_2 体积流量为 0.3 L/min,反应温度为 80 °C,控制适当的搅拌速度及不同的二氧化碳通入时间来制得不同硅含量的绿液. 分离沉淀析出的二氧化硅得到不同硅含量的绿液^[6].

1.2.2 硅含量的测定

本实验采用光度分析法测定除硅率^[7]. 绿液中的硅含量采用分光光度分析法进行测定. 其测定方法为:

量取 10 mL HNO_3 溶液至 250 mL 锥形瓶中,称取 0.05 g 绿液加入锥形瓶中,加热溶解后即刻加入 10 mL 碳酸钾钼酸铵溶液,摇匀后再依次加入草酸和硫酸亚铁铵溶液,摇匀. 采用分光光度计在波长 680 nm 处测定溶液吸光度来计算绿液中二氧化硅的含量.

1.2.3 白泥碳酸钙制备

首先将生石灰与蒸馏水进行消化反应,生石灰浓度为 10%,消化反应温度控制为 80 °C,消化反应时间为 30 min. 反应完全后,将不同硅含量的绿液与熟石灰溶液进行苛化反应,苛化反应温度控制为 80 °C,搅拌速率为 350 r/min,绿液滴加速度为 0.094 mL/s. 待反应结束得到白泥碳酸钙,烘干待用^[8].

1.2.4 白泥碳酸钙粒径分布及形态的测定

白泥碳酸钙粒度分布采用 BT-9300H 型激光粒度分布仪进行测定. 白泥碳酸钙沉降体积采用容量法来测量^[9].

白泥碳酸钙吸油值的测定通过称取 5.0 g 碳酸钙,精确至 0.01 g,置于玻璃板或釉面瓷板上,用已知质量的盛有邻苯二甲酸二辛脂(DOP)的滴瓶滴加 DOP,在滴加时用调刀不断进行翻动研磨,起初试样呈分散状,后逐渐成团直至全部被 DOP 所润湿,并形成一整团即为终点. 称取滴瓶质量,精确至 0.01 g. 整个测定要求在 90 min 内完成. 计算所用 DOP 的质量与物料质量的比,即为吸油值^[10].

1.2.5 白泥碳酸钙形貌分析

白泥碳酸钙的形貌采用扫描电子显微镜(SEM)来观测^[11].

1.2.6 白泥碳酸钙在纸张中的加填实验

将一定量的漂白阔叶木化学浆(30 °SR)在标准纤维疏解器中进行疏解. 在疏解后的浆料中依次加入 AKD、白泥碳酸钙、CPAM/膨润土助留助滤剂,然后在小型抄片器中抄制成纸,并对其进行物理性能检测. 其中白泥碳酸钙的用量为 20%,AKD 用量为 0.15%,CPAM 用量为 0.08%,膨润土用量为 0.2%.

2 结果和讨论

2.1 硅含量对白泥碳酸钙性能的影响

2.1.1 硅含量对白泥碳酸钙粒径的影响

将不同硅含量的绿液与生石灰进行苛化反应得到白泥碳酸钙,对其物理性能进行检测,得到结

果如表 1 所示.

可以看出, 未经过除硅处理的绿液中硅含量为 7.35 g/L, 制得的白泥碳酸钙粒径较大, 达到 12.82 μm , 比表面积最小. 这是因为草浆绿液中含有大量杂质, 尤其是含量较高的硅在苛化过程中形成大颗粒的、无定型的硅酸钙沉淀, 在碳酸钙生成过程中, 以这些硅酸钙粒子作为晶种, 从而使得生成的白泥产品粒径较大且分布范围宽、匀整性差. 随着绿液除硅率的升高, 绿液中的硅及其它杂质逐渐生成沉淀析出, 白泥碳酸钙的粒径逐渐减小且分布均匀, 并逐渐趋于稳定. 当除硅率为 93.9% 时, 绿液中硅含量为 0.62 g/L, 白泥粒径为 6.38 μm , 当硅含量进一步减少到 0.49 g/L 时, 白泥粒径没有明显变化, 基本保持稳定.

填料的沉降性能跟填料的粒径之间存在一定的线性关系. 通常情况下, 粒径越大, 沉降速度越快, 沉降体积越小; 而粒度越细, 沉降速度越慢, 沉降体积值越大^[12]. 随着绿液中硅含量的降低, 白泥碳酸钙的沉降体积逐渐增加. 未除硅时沉降体积最

小, 为 3.68 mL · g⁻¹, 沉降速度最快. 这是因为未除硅白泥的平均粒径较大. 除硅后的白泥碳酸钙沉降体积逐渐增大, 说明其颗粒较小、粒子聚集松散、间隙大, 用于纸张加填时, 有利于促进填料在浆料表面的均匀吸附和分散.

填料颗粒吸油值的大小与粒子间的间隙、粒子表面性能以及粒子的比表面积等有关. 随着绿液中硅含量的降低, 白泥碳酸钙的吸油值逐渐降低. 未除硅时吸油值最高, 达到 144.4. 这是因为硅酸钙的存在使白泥的粘度增加, 吸油值升高. 此外, 尽管未经过除硅处理的白泥碳酸钙的平均粒径较大, 但是其中仍有大量的细小粒子存在, 而具有较强的吸附性能, 进而导致其吸油量较高, 这也间接反映了未除硅白泥碳酸钙的粒度分布均匀性较差, 粒径分布范围宽.

因此, 从吸油值和沉降体积等因素来考虑, 除硅后的草浆白泥碳酸钙适合用作造纸填料, 而未除硅草浆白泥碳酸钙不适合用作造纸填料.

表 1 硅含量对白泥物理性能的影响

除硅率/%	0	8.6	51.5	93.9	99.1
硅含量/(g · L ⁻¹)	7.35	6.72	3.59	0.62	0.49
平均粒径/ μm	12.82	9.86	7.11	6.38	6.36
比表面积/(m ² · kg ⁻¹)	188.69	548.40	588.97	833.21	860.73
沉降体积/(mL · g ⁻¹)	3.68	4.00	4.02	4.14	4.20
吸油值	144.4	123.2	122.6	115.2	115.4

2.1.2 硅含量对白泥碳酸钙白度的影响

绿液中不同硅含量对白泥白度的影响如图 1 所示. 从图 1 中可以看出, 随着绿液硅含量的降低, 纸张的白度逐渐升高. 这是因为草浆绿液的成分复杂, 含有很多金属离子, 如 Fe³⁺、Cu²⁺、Mg²⁺ 等, 这些杂质的存在影响了白泥碳酸钙的白度. 当绿液除硅率达到 93%, 绿液中硅含量为 0.62 g/L 时, 纸张的白度基本保持稳定.

2.1.3 硅含量对白泥碳酸钙晶体形貌的影响

将不同硅含量的绿液与生石灰进行苛化反应得到白泥碳酸钙, 对其晶体形貌进行扫描电镜分析, 得到结果如图 2~图 5 所示. 从这些图中可以清楚地看出, 未经过除硅处理的白泥粒子形状不规则, 没有特定的晶体形态, 粒子大小分布不均一, 有许多大颗粒存在, 同时粒子聚集现象明显. 这是由于在苛化过程中生成无定型的硅酸钙粒子导致的, 同时由于绿液中的硅的存在使体系的粘度升高, 粒子之间会发生严重的聚集现象. 经过除硅处理以

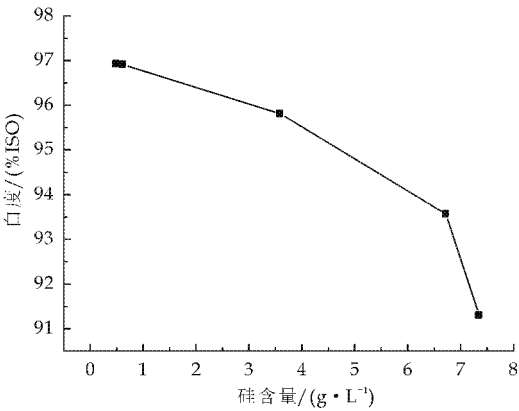


图 1 硅含量对白泥白度的影响

后, 白泥碳酸钙的粒子大小较均匀, 有一定的晶体形貌, 粒子的聚集现象得到了明显地改善, 分散性能较好.

2.2 不同硅含量的白泥对纸张性能的影响

2.2.1 对纸张光学性能的影响

将不同硅含量的白泥碳酸钙用于加填, 对纸张光学性能的影响如图 6 所示. 从图 6 中可以看出,

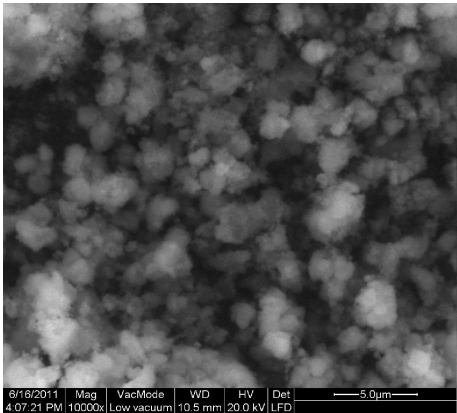


图 2 未除硅时白泥的 SEM 图

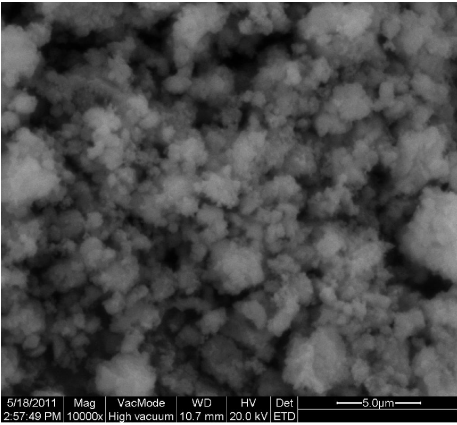


图 3 除硅率 8.6% 时白泥的 SEM 图

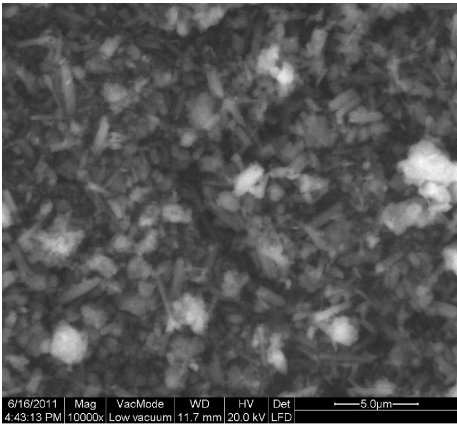


图 4 除硅率 51.5% 时白泥的 SEM 图

随着绿液中硅含量的降低,纸张的白度和不透明度均呈上升趋势.

经过除硅处理以后,纸张的光学性能有了明显地改善.硅含量由 7.35 g/L 降到 0.49 g/L 时,白度和不透明度分别提高了 1%ISO 和 1.1%ISO. 这是因为经过除硅处理,绿液中的一些杂质通过沉淀作用而除去,同时粒子的匀整性更好,从而能更好地填充纸页中的空隙,提高纸页的匀度,为纸张提供了一个更平滑的表面,增加了纸的不透明度和白度.

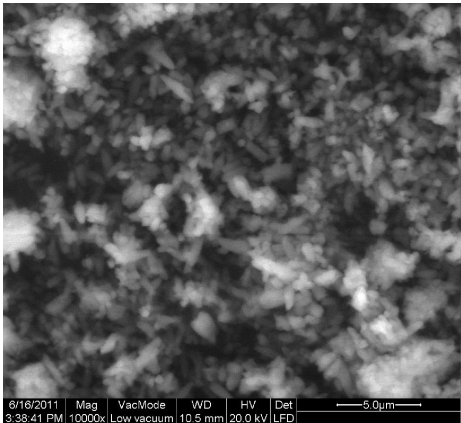


图 5 除硅率 93.9% 时白泥的 SEM 图

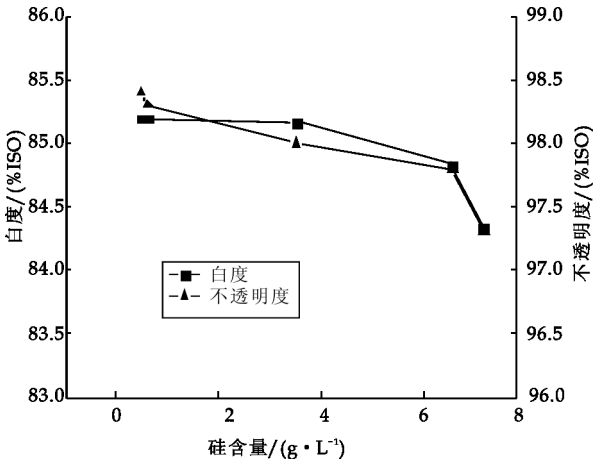


图 6 硅含量对纸张光学性能的影响

2.2.2 对纸张施胶度的影响

不同硅含量的白泥碳酸钙对纸张施胶性能的影响如图 7 所示.从图 7 中可以看出,随着绿液硅含量的降低,纸张的 Cobb 值明显下降,施胶效果有了很大的改善.

经未除硅草浆白泥加填的纸张 Cobb 值高达 205.4 g/m²,完全没有施胶度,这也是传统草浆白泥不适合用作造纸填料的原因之一.这是因为未除硅草浆白泥里面含有一些吸附强、粘度大的硅酸钙,同时由于白泥粒子的粒度均匀性较差,粒度分布范围宽,不仅含有一些粒径较大的粒子,同时含有大量的细小粒子,较多的施胶剂被硅酸钙及细小粒子所吸附从而降低纸张的施胶效果.

当绿液硅含量为 3.59 g/L 时,纸张的 Cobb 值为 30.8 g/m²;当绿液硅含量为 0.62 g/L 时,纸张的 Cobb 值为 17.4 g/m². 因此,经过除硅处理的草浆白泥加填的纸张具有良好的施胶效果.

2.2.3 对纸张抗张强度的影响

不同硅含量的白泥碳酸钙对纸张抗张强度的影响如图 8 所示.从图中 8 可以看出,随着硅含量

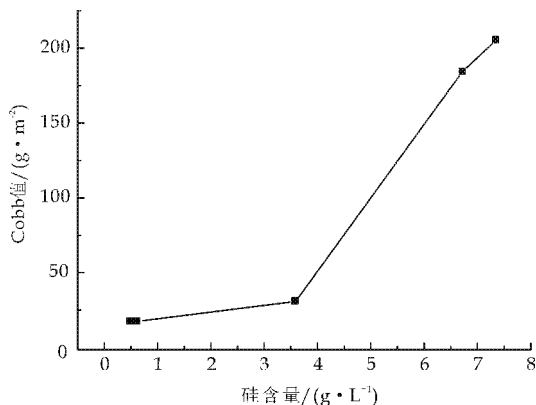


图 7 硅含量对纸张施胶度的影响

的降低,纸张的抗张强度提高。

未除硅时纸张的抗张指数为 $12.87 \text{ N} \cdot \text{m/g}$, 纸张的抗张强度较低;当硅含量为 0.62 g/L 时,抗张指数达到 $15.71 \text{ N} \cdot \text{m/g}$,因为此时白泥粒子的均匀性更好,在纤维间隙得到了良好地分散和结合,有助于强度的提高。

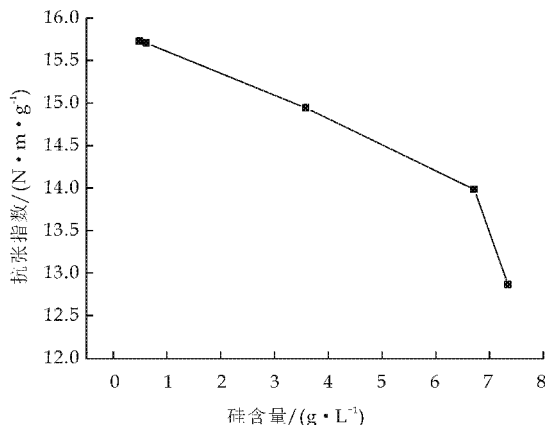


图 8 硅含量对纸张抗张强度的影响

由上述可知,经过除硅处理的白泥加填时,纸张的光学性能、施胶性能和抗张强度都有了明显地改善。

3 结论

(1)随着绿液除硅率的提高,绿液中的硅含量下降,得到的白泥碳酸钙平均粒径逐渐下降,比表

面积增加,沉降体积升高,吸油值下降,白度增加。

(2)经过除硅处理的白泥加填纸张的光学性能、施胶性能和抗张强度都有了明显地改善。

(3)当绿液的除硅率达到 93%,硅含量为 0.62 g/L 时,制得的白泥能代替商品 PCC 用于纸张加填。

参考文献

- [1] 谢来苏,詹怀宇.制浆原理与工程[M].北京:中国轻工业出版社,2008:300-301.
- [2] Myreen, Bertel. Novel recovery process for small-scale non-wood pulp mills. [C] // International Chemical Recovery Conference. Tampa: TAPPI Press, 1998: 823-829.
- [3] Myreen, Bertel. Process for recovering alkali and black liquor containing silicate[P]. United States Patent: 6183598, 2001-02-06.
- [4] Chute, Wade. Chemimechanical desilication of nonwood plant materials[P]. United States Patent: 7364640, 2008-04-29.
- [5] Xinxing Xia, Mingzhu Du, Xiujuan Geng. Removal of silicon from green liquor with carbon dioxide in the chemical recovery process of wheat straw soda pulping[J]. Tappi Journal, 2013, 12(3): 35-40.
- [6] 夏新兴,耿秀娟.麦草浆碱回收绿液二氧化碳法除硅[J].纸和造纸, 2012, 31(1): 54-56.
- [7] 童国林,陆琦,王 鑫,等.硅钼蓝光度法测定稻草原料及烧碱法制浆黑液的硅含量[J].中华纸业, 2005, 26(8): 64-66.
- [8] 刘 亮,黄小兵,应 哲,等.绿液中硅含量对苛化白泥碳酸钙质量的影响[J].中华纸业, 2013, 34(4): 26-28.
- [9] 乔晓辉,陈国南.轻质碳酸钙检测方法的探讨[J].广州化工, 2011, 39(3): 128-129.
- [10] 祝 叶,夏新兴.碳酸钙的表面改性[J].造纸化学品, 2011, 30(4): 53-55.
- [11] 胡剑榕,赵丽红,何北海.碱回收白泥碳酸钙与商品碳酸钙基本特性及其加填性能的比较[J].中华纸业, 2011, 32(20): 24-28.
- [12] 夏新兴,杜明珠.草浆白泥碳酸钙的性能及应用[J].纸和造纸, 2012, 31(8): 50-53.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0011-04

复合绒毛化及其对绒毛浆性能的影响

徐永建^{1,2}, 闫 瑛¹, 岳小鹏¹, 张鼎军³, 朱振峰²

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程博士后流动站, 陕西 西安 710021; 3. 贵州赤天化纸业股份有限公司, 贵州 赤水 564700)

摘 要:以硫酸盐马尾松浆为原料,通过对比两种复合绒毛化方法对绒毛浆性能的影响得到,先对原浆纤维进行漂白,漂白接近终点时补加碱进行短时间的浓碱处理为较优的复合绒毛化方法,并通过进一步实验验证了该方法中进行短时间浓碱处理的合理性.结果表明,原浆纤维经复合绒毛化后,纸浆白度为 76.66% ISO,提高了 52.77%,绒毛浆耐破指数为 0.57 kpa·m²/g,下降了 48.18%,绒毛浆吸收时间为 8.42 s,缩短了 46.64%,吸收性为 8.95 g/g,干蓬松度为 17.19 cm³/g,这两个性能指标分别降低了 10.23%,6.63%.

关键词:绒毛浆; 复合绒毛化; 耐破指数; 吸收性; 干蓬松度

中图法分类号:TS749 文献标识码: A

Method of composite fluffing technology and its effect on properties of fluff pulp fiber

XU Yong-jian^{1,2}, YAN Ying¹, YUE Xiao-peng¹, ZHANG Ding-jun³, ZHU Zhen-feng²

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Post-doctoral Research Center of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Guizhou Chitianhua Paper Industry Co., Ltd., Chishui 564700, China)

Abstract:Composite fluffing technology of cellulose fiber in the process of fluff pulp making was researched using pinus massoniana lamb as the raw material. Effects on fluff pulp properties of two composite fluffing technologies were compared. It indicated that bleaching the virgin fiber initially and then treating it with enormous alkali towards the end of bleaching was the more preferable method. It also revealed that when fiber was treated by this method, brightness of it was 76.13% ISO and increased 51.71%, burst index was 0.57 kpa·m²/g and decreased 48.18%, the absorption time was 8.42 s and decreased 46.64% in comparison with virgin fiber. Meanwhile, absorption and dry bulkiness of the fiber decreased 10.23%, 6.63%, respectively. In addition, rationality of the more preferable method for its effects on fiber properties was also researched.

Key words:fluff pulp; composite fluffing technology; burst index; absorption; dry bulkiness

* 收稿日期:2013-08-26
基金项目:国家自然科学基金项目(31170559); 陕西科技大学学科带头人培育基金项目(XKD201002)
作者简介:徐永建(1970—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:低污染制浆技术、植物资源综合利用技术

0 引言

一次性卫生用品也称吸收性用即弃产品,英文名“absorbent disposable products”或“hygiene products”,如湿纸巾、餐巾纸、婴儿尿片、纸尿裤、医用手术纸、护垫纸、卫生巾等,一次性卫生用品的使用给人们的日常生活带来了极大的便利^[1]. 绒毛浆作为一次性卫生用品的吸水垫层材料^[2],由绒毛浆板在干态环境下经解离得到,如此一来,要求绒毛浆板容易起绒、起绒后纤维完整性好、粉尘少、浆垫松厚度大而且柔软、良好的吸液能力以及起绒时无小浆块或纤维结等^[3,4]. 因此,抄造绒毛浆板的纤维素纤维需要具备合适的纤维间结合强度及良好的吸收性.

“绒毛化”是在绒毛浆制备的过程中提出的一个概念,它指的是蒸煮、漂白、抄造工艺中为了实现绒毛浆性能要求所实施的物理、化学等一系列处理方法. 传统的绒毛化工艺中通过添加解键剂、膨松剂等化学助剂实现纤维之间的弱结合,进而得到易于干解离的绒毛浆板,然而,解键剂作用机理是通过屏蔽纤维表面的羟基来减少纤维间所形成的氢键的数量,与此同时也对纤维的吸收性能产生了不利影响^[5,6]. 论文采用马尾松硫酸盐浆为原料,提出复合绒毛化的概念,借助碱液处理对纤维形态及化学成分产生影响的特点,将漂白与浓碱处理进行复合,实现纤维的绒毛化处理,拟得到纤维间结合力适中、纤维吸收性能良好的绒毛浆. 通过对比两种方法对绒毛浆性能的影响,得到一种适合绒毛浆制备工艺的较优的复合绒毛化方法,并通过实验对该方法的合理性进行了进一步研究,从而使其更具有实际应用意义.

1 实验

1.1 原料、试剂

马尾松硫酸盐浆,由凤凰纸业有限公司提供. 卡伯值:16.57,白度:50.18% ISO.

化学试剂:NaOH、NaSiO₃、MgSO₄、EDTA、H₂O₂(107.95 g/L).

分析试剂:Na₂S₂O₃(0.1 mol/L,0.2 mol/L)、KI(100 g/L,1 mol/L)、淀粉指示剂(5 g/L)、钼酸铵饱和溶液.

1.2 仪器、设备

电热恒温水浴锅,HH-2 型,北京科伟永兴仪器有限公司;循环水多用真空泵,SHB-3 型,郑州

杜甫仪器厂;纤维解离器,ZQS4 型,陕西科技大学造纸机械厂;纸样抄取器,ZQJ1-B-II 型,陕西科技大学造纸机械厂;油压机,ZQYC 型,陕西科技大学造纸机械厂;光机,83 型,上海贤华公司;耐破度仪,DCP-NPY5600,四川长江造纸仪器有限责任公司;白度仪,NO.010916,温州仪器仪表有限公司.

1.3 复合绒毛化处理方法

复合绒毛化指的是将漂白与浓碱处理进行复合,借助碱液处理对纤维形态及化学成分产生影响的特点,实现纤维的绒毛化处理,拟得到纤维间结合力适中、纤维吸收性能良好的绒毛浆. 论文提出了两种复合绒毛化方法.

复合绒毛化方法一:将纸浆与浓碱液混合均匀,放入恒温水浴锅中处理,到达规定时间后取出,挤出残液后,补加水调节浆浓,将纸浆与漂白剂混合均匀(漂白剂用量均按占绝干原料百分比计)进行漂白处理,每隔 10 min 揉一次,处理规定时间后取出. 浆料处理完毕后,用清水进行抽滤洗涤,洗至浆料呈中性为止,便于后续得率的计算. 浆料脱水装入塑料袋中,平衡水分后备用.

复合绒毛化方法二:将纸浆与漂白剂(H₂O₂、NaOH、NaSiO₃、MgSO₄、EDTA)混合均匀(漂白剂用量均按占绝干原料百分比计),放入恒温水浴锅中处理,每隔 10 min 揉一次,到达规定时间后取出,挤出部分残液,用于溶解需要补加的碱,两者混合均匀后倒入浆料中充分混合,处理规定时间后取出. 浆料处理完毕后,用清水进行抽滤洗涤,洗至浆料呈中性为止,便于后续得率的计算. 浆料脱水后,装入塑料袋中,平衡水分后备用.

1.4 测试方法

复合绒毛化后纸浆纤维白度,浆板定量,耐破指数等检测方法参见文献[7].

浆板干解离后绒毛浆相关性能指标测试按 GB/T 21331-2008 所述方法进行,其中吸收时间由 t 表示,干蓬松度(A)、吸水速度(B)、吸水量(C)分别由如下公式计算得到:

$$A = s \cdot h / (10 \cdot x) \quad (1)$$

$$B = (y - x) / t \quad (2)$$

$$C = (y - x) / x \quad (3)$$

其中: s —试样底面积(19.64 cm²); h —绒毛浆浆样高度; x —取样质量(3g); t —绒毛浆试样从底部浸渍到顶部吸液所用时间; y —绒毛浆充分吸液后的湿样质量.

2 结果与讨论

徐斌等指出^[8],在碱液的作用下,纤维得到充分润胀,碱液扩散至纤维细胞壁内部,使纤维素结晶区间的半纤维素、树脂、色素等都能较好地溶解而除去,经碱液处理后的纤维变得光滑、圆润、扭曲.另外,纤维中的半纤维素是影响纤维结合及纤维吸收性能的主要因素.碱性条件中,半纤维素可以在较温和的条件下降解,发生剥皮反应^[9].纸浆纤维经过短时间碱处理时,纤维表面部分半纤维素发生降解,使得纤维之间的结合力削弱^[10].因此,论文利用碱液对纤维形态及成分的作用,对纤维进行 H₂O₂ 漂白与浓碱结合处理,即复合绒毛化.通过研究浓碱在漂白时添加的时间点,确定较优的复合绒毛化方法.

2.1 复合绒毛化处理研究方法研究

H₂O₂ 漂白时,pH 值是影响漂白效果的一个

表 1 两种复合绒毛化方法对绒毛浆性能影响对比

处理 方法	浓碱处理 时间/min	得率 /%	定量 /(g/m ²)	水分 /%	白度 /(%ISO)	耐破指数 /(kpa·m ² /g)	吸水速度 /(g/s)	吸收性 /(g/g)	干蓬松度 /(cm ³ /g)
1	10	92.32	630	5.10	73.91	0.61	3.21	8.62	17.68
	20	92.07	648	4.84	72.88	0.58	2.93	8.49	17.43
	30	87.43	678	4.92	71.54	0.56	2.21	8.46	17.19
2	10	92.89	640	5.44	76.66	0.57	3.39	8.95	17.19
	20	92.74	660	6.03	76.50	0.56	3.32	8.86	16.69
	30	88.59	674	5.91	75.72	0.54	2.13	8.56	17.15

注:1—复合绒毛化方法一;2—复合绒毛化方法二;两种处理方法总用碱量及 H₂O₂ 用量保持一致.

由表 1 可知,在相同的总碱量、H₂O₂ 用量、温度及复合绒毛化时间条件下,复合绒毛化方法二在纸浆白度、绒毛浆吸水速度及吸收性方面均优于复合绒毛化方法一.两种方法得到的绒毛浆板耐破指数相差不大,经方法二处理的绒毛浆的干蓬松度低于方法一.同一处理方法,浓碱处理时间不同时,纤维各项性能相差较小.因此,综合考虑可知,复合绒毛化方法二优于方法一.

分析可知,复合绒毛化方法一先对原浆纤维进行浓碱处理,然后挤出碱液,补加水调节纸浆浓度后直接进行 H₂O₂ 漂白,如果浓碱处理后残碱过高,挤出碱液后纸浆中可能存在过量的碱.而 pH 值是影响 H₂O₂ 漂白的一个重要因素,漂白时 pH 值过高,H₂O₂ 分解过快,生成的 HOO⁻ 离子来不及与木素反应便与 H₂O₂ 反应生成自由基 HO· 及 O₂·,而 O₂· 进攻木素芳核和其与碳水化合物中除去氢原子的速率基本一致,使得漂白反应对木素的选择性降低^[12,13],会发生“碱性变暗”而引起返黄,从而降低漂白效率.另外,残碱浓度过高,将

重要因素,pH 值主要由加入的 NaOH 量来调节,即要控制合适的 NaOH/H₂O₂ 比值(质量比值),中浓(9%~12%)漂白时,NaOH/H₂O₂ 为 1 较好^[11].论文研究的复合绒毛化工艺,需要将 H₂O₂ 漂白与浓碱处理相结合,拟通过短时间的浓碱处理,使纤维表面的部分半纤维素发生降解,从而降低纤维之间的结合力,而又不过多的损失纤维的吸收性.因此,以下工艺条件中 NaOH 用量远高于常规 H₂O₂ 漂白时的用量.接下来对复合绒毛化的两种方法进行对比研究.

初步拟定复合绒毛化工艺条件为:NaOH,8% (总碱量;以质量浓度计);H₂O₂ 用量,2%;Na₂SiO₃,2.5%;EDTA,0.4%;浆浓,10%;时间,60 min;温度,70 ℃.两种处理方法对绒毛浆性能的影响如表 1 所示(漂后检测残余 H₂O₂ 用量,数值较小,在表 1 中不做列举).

导致半纤维素在后续较长时间的漂白过程中的降解增加.因此,复合绒毛化方法一的纸浆白度及纤维吸收性均低于方法二.复合绒毛化方法二先对原浆纤维进行 H₂O₂ 漂白,在漂白接近终点时补加浓碱,对纤维进行短时间的浓碱处理,既减小了半纤维的损失几率,又适度降低了纤维间的结合强度.但此时,纸浆中木素的脱除率会增加,纤维经过漂液润胀后,浓碱处理对其强度的破坏也将更为容易,同时纤维粗度增大,浓碱对纤维的卷曲幅度变小,这都会影响后续绒毛浆的干蓬松度,并使其略有下降.

综上,复合绒毛化方法二优于方法一.方法二中,由于浓碱处理时间对纤维性能的影响差异不大,因此,为了便于工厂实际操作,同时减少半纤维素的降解以及 H₂O₂ 的无效分解,后续处理过程中均选取浓碱处理时间为 10 min.

2.2 复合绒毛化对纤维性能的影响

根据上节中确定的较优的复合绒毛化方法,论文对原浆纤维经过单独的碱处理、单独的 H₂O₂ 处

理及复合绒毛化后的纤维各项性能进行了对比,结果如表 2 所示.

表 2 复合绒毛化前后绒毛浆性能对比

浆样	得率 /%	定量 /(g/m ²)	水分 /%	白度 /(% ISO)	耐破指数 /(kpa·m ² /g)	吸收时间 /s	吸水速度 /(g/s)	吸收性 /(g/g)	干蓬松度 /(cm ³ /g)
1	—	642	6.03	50.18	1.10	15.78	1.89	9.97	18.41
2	93.87	651	6.67	57.56	0.72	8.51	3.36	9.52	18.26
3	92.75	650	6.66	74.05	0.82	11.55	2.17	9.02	16.69
4	92.89	640	5.44	76.66	0.57	8.42	3.39	8.95	17.19

注:1.原浆;2.碱处理后浆样(用碱量 8%,以质量浓度计);3.过氧化氢漂后浆样(H₂O₂ 用量 2%,以占绝干原料质量百分比计);4.复合绒毛化后浆样.

由表 2 可知,原浆纤维经复合绒毛化后的纸浆白度提高了 52.77%,绒毛浆板耐破指数下降了 48.18%,吸收时间减少了 46.64%,同时,吸收性及干蓬松度分别降低了 10.23%、6.63%.然而,原浆纤维经单独碱处理后纤维的吸收性及干蓬松度两个性能指标略优于经复合绒毛化后的纤维,其他如白度、耐破指数、吸收时间、吸收速度等性能指标不及经复合绒毛化后的纤维.而经单独 H₂O₂ 处理后纤维的白度、吸收性等各项性能指标均不及经复合绒毛化后的纤维.分析可知,在 H₂O₂ 漂终补加浓碱,进行短时间的碱处理,一方面减小了 H₂O₂ 无效分解的几率,还在一定程度上提高了漂白效率,进一步增加了纸浆白度;另一方面,纤维表面部分半纤维素发生碱性降解,利于达到后续较合适的纤维间结合强度的要求,而且纤维吸收性的降低幅度较小.

2.3 复合绒毛化工艺中补加浓碱对漂白效率的影响

为了进一步研究复合绒毛化工艺中,当 H₂O₂ 漂白接近终点时,补加浓碱对 H₂O₂ 漂白效率的影响,论文进行了如下研究.取一定量的原浆纤维,在浆料中加入少量的 H₂O₂,同时补加碱,作用 10 min.补加碱量占绝干原料百分比与复合绒毛化工艺条件一致,H₂O₂ 用量根据残余 H₂O₂ 量来添加(因为补加碱是在离 H₂O₂ 漂白结束还有 10 min 时加入,因此,此时的 H₂O₂ 剩余量应该在残余 H₂O₂ 用量的基础上略高一些).结果如表 3 所示.

表 3 浓碱对 H₂O₂ 漂白效率的影响

H ₂ O ₂ 用量/%	白度/(% ISO)
0	57.56
0.4	65.78
0.5	66.25
0.6	67.00
0.7	67.10

由表 3 可知,原浆纤维采用少量的 H₂O₂ 漂白,同时添加浓碱,纸浆白度最大可提高 33.72%,较相同用碱量的单独碱处理时提高了 16.57%.分

析表明,由于浓碱作用时间较短,对 H₂O₂ 的无效分解较少,从而使 H₂O₂ 无效分解所引起的消极影响远远低于浓碱的添加对纸浆白度所产生的积极影响,说明在 H₂O₂ 漂白接近终点时,补加浓碱进行短时间的处理,可以促进残余 H₂O₂ 漂白作用的有效发挥,进而在一定程度上提高 H₂O₂ 的漂白效率.

复合绒毛化方法二处理后纸浆纤维,经过工艺条件的优化及进一步补充漂白后,得到的绒毛浆各项指标均符合 GB/T 21331-2008 的要求,该方法对于提高国产绒毛浆质量具有实际意义.

3 结束语

(1)在纸浆漂白近终点时补加碱,对纤维进行短时间浓碱处理,采用这样的漂白与浓碱处理结合的复合绒毛化工艺,可以达到绒毛浆标准中有关白度、耐破指数、吸收性等性能的要求.

(2)原浆纤维经复合绒毛化后,纸浆白度为 76.66% ISO,提高了 52.77%,绒毛浆板耐破指数为 0.57 kpa·m²/g,下降了 48.18%,吸收时间为 8.42 s,减少了 46.64%,同时,吸收性为 8.95 g/g,干蓬松度为 17.19 cm³/g,这两个性能指标分别降低了 10.23%、6.63%.

(3)复合绒毛化将漂白与浓碱处理相结合,在 H₂O₂ 漂终补加浓碱,进行短时间的浓碱处理,一方面,减小了 H₂O₂ 无效分解的几率,还能够促进残余 H₂O₂ 漂白作用的有效发挥,进一步增加纸浆白度;另一方面,纤维表面部分半纤维素发生碱性降解,利于达到后续较低的纤维间结合强度的要求,而且纤维吸收性的降低幅度较小.

参考文献

[1] 罗建雄,陈亚红.干法纸[J].纸和造纸,1999,18(1):36.
[2] 徐永建,敬玲梅.马尾绒毛浆板耐破度及其吸水性的研究[J].纸和造纸,2010,29(10):26-29.



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0015-05

羧基改性 PAE 树脂的制备及应用研究

王 建^{1,2}, 严维博¹, 王志杰^{1,2}, 玉丽芳¹, 宋建伟³

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘 要:探讨了羧基改性剂对 PAE 树脂的改性方式、改性剂用量, 并对改性 PAE 树脂进行表征, 研究了改性 PAE 树脂的应用效果. 结果表明羧基改性剂可以对 PAE 树脂进行改性, 且改性后提高了 PAE 树脂的增干强效果. 实验结果显示:羧基改性剂对 PAE 树脂的末端改性优于过程改性; 末端改性时, 羧基改性剂的较佳引入量为 9%; 当末端改性后的 PAE 树脂用量为 0.5% 时, 与改性前相比, 能够使纸张干抗张指数提高约 11%, 湿抗张指数降低约 8%, 耐折度提高约 17%, 撕裂指数提高约 27%, 内结合强度提高约 47%. 另外, 在 PAE 树脂成品中引入羧基改性剂改性, 有利于 PAE 树脂成本的降低, 也有利于损纸的回收.

关键词:PAE 树脂; 羧基; 改性

中图法分类号:TS727+.2

文献标识码:A

Study on the preparation and application of carboxyl modified PAE resin

WANG Jian^{1,2}, YAN Wei-bo¹, WANG Zhi-jie^{1,2}, YU Li-fang¹, SONG Jian-wei³

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi university of science & technology, Xi'an 710021, China; 3. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: This paper researched on the modified method of PAE resin with carboxyl modifier, discussed the dosage of modifier, characterized modified PAE resin and studied the application of the modified PAE resin. The results showed that carboxyl modifier can undertake modification of PAE resin, and also improve the effect of the dry strength of PAE resin. Experimental results show that add carboxyl modifier into the PAE resin product is the best process. Modified PAE resin has high dry strength performance and low strong wet strength performance. The better dosage of carboxyl modifier is 9%. When modified PAE resin dosage was 0.5%, compared with traditional PAE resin can improve the paper dry tensile index about 11%, and reduce about 8% wet tensile index, folding resistance degree increases by about 17%, tearing index increases by about 27%, the bond strength increases by about 47%. The results of this research had a strong reference value on the modified PAE resin study, exploitation and application.

Key words: PAE resin; carboxyl; modified

* 收稿日期:2013-10-21

基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(2010JK451)

作者简介:王 建(1975—),男,四川彭山人,教授,博士,研究方向:造纸技术及造纸化学品

0 引言

聚酰胺多胺环氧氯丙烷树脂 (Polyamide-Polyamine Epichlorhydrin Resin, 简称 PAE 树脂) 是一种水溶性阳离子型热固性树脂, 具有增湿效果好、无游离甲醛、用量少、且成纸返黄少、无毒、损纸回收容易、中碱性条件熟化、成纸湿拉伸强度高, 吸水性好且兼有助留、助滤作用等特点^[1-4]。

在浆料中添加 PAE 树脂后, 因 PAE 树脂所带的正电荷与带负电荷的纤维相互吸引, 同时 PAE 树脂分子结构上的羟基与纤维表面上的羟基发生氢键作用使纤维表面吸附大量树脂。此外, 在湿纸页干燥时, 通过 PAE 树脂分子在干燥过程中的发生自交联作用, 最终在纸张中形成不易被水破坏、且键能远高于氢键的共价键, 从而使纸张具有一定的湿强度。

为了使 PAE 树脂更好地应用于造纸工业, 提高 PAE 树脂的使用效果及性能, 国内外专家开始对 PAE 树脂进行改性。例如聚脲改性^[5]、壳聚糖共聚接枝改性^[6]、丙烯酰胺接枝共聚改性^[7]、苯乙烯接枝共聚改性^[8]、酸酐改性^[9]、松香改性^[10]、蒙脱土接枝共聚改性^[11]、碱性木素溶液共混改性^[3]等。

目前, 国内外的造纸化学品研究工作者主要从以下几个方面针对 PAE 树脂的改性进行研究: 第一, 将 PAE 树脂和其它化学品接枝共聚而成新的聚化合物, 使其功能得到强化或者具备新的功能; 第二、在组成成分不变的情况下, 对传统 PAE 树脂的合成条件和结构进行优化, 尝试发掘其新的功能或者使其功能多样化; 第三, 通过在 PAE 树脂中引入廉价化学品对其进行改性, 来降低 PAE 树脂的使用成本。

本文在 PAE 树脂中引入相对廉价的羧基改性剂对其进行改性, 以期赋予 PAE 树脂一定的增干强性能, 并降低 PAE 树脂的使用成本。

1 实验部分

1.1 实验原料

漂白针叶木、阔叶木浆板、己二酸、二乙烯三胺、环氧氯丙烷、羧基改性剂 (固含量 9%)。

1.2 实验仪器

槽式打浆机, 型号: ZQS2-23; 纤维解离器, 型号: ZQS4; 抄片器, 型号: ZQJ1-B-I; 打浆度测试仪, 型号: ZQJ1-B1; 油压机, 型号: ZQYC II; 纸张撕裂

度测定仪, 型号: PROTEAR; 经济型微电脑抗张强度试验仪, 型号: DN-1190; 耐折度仪, 型号: German W. P. M; 傅里叶变换红外光谱仪, 型号: VECTOR-22。

1.3 改性 PAE 树脂的制备

1.3.1 聚酰胺预聚体 (中间体) 的合成

在三口烧瓶中加入二乙烯三胺, 油浴加热至 120 °C, 然后在搅拌状态下加入己二酸, 而后在搅拌状态下继续加热至 170 °C~175 °C, 保温 4 h, 停止加热。当反应物温度降至 100 °C 后, 加水稀释至固含量为 50% 备用。

1.3.2 改性

(1) 过程改性。在 PAE 树脂合成过程中, 引入羧基改性剂进行改性。取一定量上述中间体, 稀释至固含量为 25%, 搅拌下缓慢加入一定量的羧基改性剂, 而后再在搅拌下缓慢加入环氧氯丙烷, 滴加时间尽量控制在 5 min, 加热升温至 70 °C, 搅拌、保温至粘度 30~45 mPa·s, 立即加入盐酸调节 pH 值至 4 左右, 继续保温反应 1 h 后, 稀释至固含量为 12.5% 左右。

(2) 末端改性。在 PAE 树脂成品中, 引入羧基改性剂进行改性。取一定量上述中间体, 稀释至固含量为 25%, 搅拌下缓慢加入环氧氯丙烷, 加热升温至 70 °C, 搅拌、保温至粘度 30~45 mPa·s, 立即加入盐酸调节 pH 值至 4 左右, 加入一定量羧基改性剂, 保温 30 min, 停止加热, 稀释至固含量为 12.5% 左右。

1.4 手抄片制备

漂白针叶木、阔叶木浆板按照 4:1 混合打浆至 45 °SR 备用。取一定量上述浆料, 加入一定量改性 PAE 树脂, 制备 80 g/m² 手抄片, 经过 0.5 MPa 压榨时间 2 min, 在 105 °C 干燥 10 min, 平衡水分 24 h 后按照国标测定物理性能。

2 结果与讨论

2.1 傅立叶-红外光谱分析

羧基改性 PAE 树脂的红外谱图见图 1 所示, 其分析如下:

3 750~3 000 cm⁻¹ N—H, O—H 多分子氢键缔合吸收带;

~2 936 cm⁻¹, ~2 866 cm⁻¹ 亚甲基上 C—H 伸展峰;

~1 635 cm⁻¹ 二级酰胺 C=O 伸缩振动峰;

~1 542 cm⁻¹ 二级酰胺 N—H 弯曲振动峰;
~1 399 cm⁻¹ C—N 伸缩振动峰;
~1 250 cm⁻¹ C—O 伸缩振动峰;
~930 cm⁻¹ O—H 弯曲振动峰。

从图 1 来看,使用羧基改性剂对 PAE 树脂进行改性后,在 3 750~3 000 cm⁻¹ 出现胖峰,~1 399 cm⁻¹、~1 250 cm⁻¹ 以及 ~930 cm⁻¹ 上均出现吸收峰,说明改性后 PAE 树脂产生了新的官能团,即羧基。此外,经羧基改性后,改性 PAE 树脂的 $\nu_{\text{N-H}}$ 和 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸收峰与 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰明显比传统 PAE 树脂吸收强烈,说明改性后 PAE 树脂分子结构中的氢键和碳氧双键增多,有利于形成共价键,进而实现分子结构中氢键与共价键相互贯穿、协同作用,从而提高了增强效果。

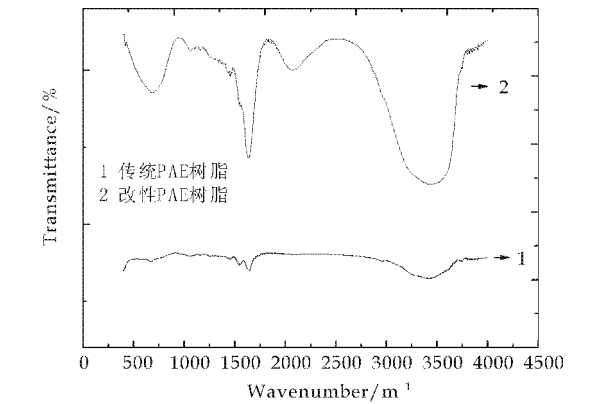


图 1 改性 PAE 树脂的红外光谱图

2.2 热重分析

从图 2 可以看出,改性 PAE 树脂的热固化过程可以分为三个阶段:(1)150 ℃ 以下为改性 PAE 树脂的水分蒸发阶段;(2)150 ℃~320 ℃ 是改性

PAE 树脂的稳态阶段;(3)320 ℃ 以上为改性 PAE 树脂的分解阶段。

第一个阶段重量之所以减少得如此迅速,是因为样品的固含量为 12.5%,当开始加热时,样品中的大部分水分迅速蒸发至绝干;由于第二阶段的温度还没到达改性 PAE 树脂的分解温度,因此曲线变化较趋于平缓;第三阶段的温度达到改性 PAE 树脂的分解温度,分解至最后的残余量为 1.40%,而改性前残余量为 0.40%。从图 2 可知,PAE 树脂改性前后热稳定性没有明显变化。

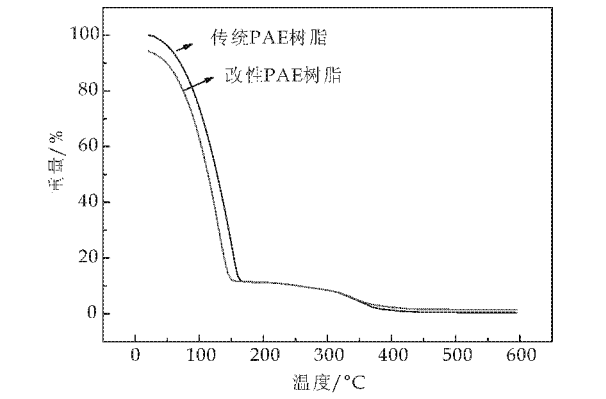


图 2 改性 PAE 树脂的 TG 曲线

2.3 改性 PAE 树脂的应用研究

2.3.1 改性工艺对改性 PAE 树脂贮存性能的影响

羧基改性剂中含有羧基,羧基电离形成羧酸根后,将可能与 PAE 树脂分子结构中的伯胺基、仲胺基等中带正电的氮产生阴、阳离子间的静电吸附,形成聚离子错体而产生絮聚。为了考察改性 PAE 树脂的稳定性,实验将改性 PAE 树脂于 35 ℃ 恒温放置,1 个月后的稳定性见表 1 所示。

表 1 两种改性工艺对改性 PAE 树脂稳定性的影响

方式	用量/%								
	0	3	6	9	12	15	18	21	24
过程改性	透明	透明	透明	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊
末端改性	透明	透明	透明	透明	透明	浑浊	浑浊	浑浊	浑浊

虽然通过两种改性方式均能制备出稳定的改性 PAE 树脂。但从表 1 可以看出,对于过程改性而言,当羧基改性剂用量超过 6% 后,产品放置 1 个月 后出现浑浊;而末端改性羧基改性剂用量超过 12% 才产生浑浊。产生浑浊,说明改性剂中的羧基电离产生的羧酸根与 PAE 分子产生了因正负电荷吸引,形成聚离子错体而发生絮聚。

实验结果显示,相较过程改性而言,末端改性

能够使用更多的改性剂。这是当过程改性时,由于二乙烯三胺与己二酸的预聚体与环氧氯丙烷进行烷基化时的 pH 值为碱性,在这样一种碱性介质中添加羧基改性剂,其所含羧基容易电离成羧酸根,从而易产生阴、阳离子的静电吸附,形成聚离子错体。

对末端改性而言,预聚体与环氧氯丙烷的烷基化已经完成,且 pH 值已经被降低至 4,此时添加

羧基改性剂,其所含的羧基电离在一定程度上被抑制,从而可以添加更多的改性剂.但是,由于 pH 值为 4 时,尚未达到羧基改性剂的等电点,因此末端改性产品放置 1 个月后,当改性剂用量超过 12% 时,改性 PAE 树脂同样产生了沉淀.虽然末端改性羧基改性剂用量为 12% 时,产品未出现浑浊,但羧酸根和 PAE 树脂分子间可能已经产生弱的絮聚(尚未以沉淀物形式出现),因此,为了确保产品的存储稳定性,羧基改性剂用量最好不要超过 9%.

2.3.2 改性工艺及改性剂用量对改性 PAE 树脂增强性能的影响

为了考察改性方式及改性剂用量对改性 PAE 树脂性能的影响,本实验将新制的改性 PAE 树脂应用于纸张增强.在改性 PAE 树脂用量为 0.5% 时,不同改性剂用量的改性 PAE 树脂增强性能见图 3 与图 4 所示.

由图 3 可以看出,随着羧基改性剂用量的增加,两种不同改性方式所获得的改性 PAE 树脂增强性能呈现先增加,后下降的趋势;且末端改性所获得的改性 PAE 树脂增强性能优于过程改性.

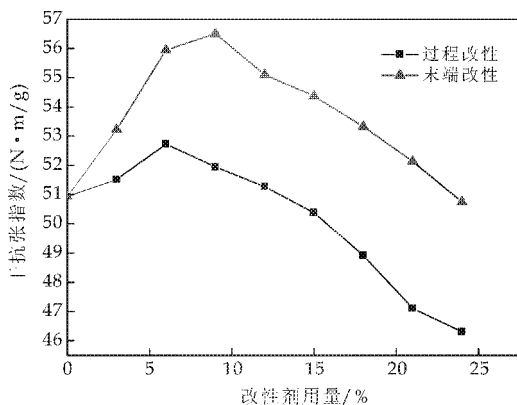


图 3 改性剂用量对改性 PAE 树脂增强性能的影响

改性 PAE 树脂增强性能呈现先增加后下降,这是由于当改性剂用量较大时,羧基改性剂中的羧基与 PAE 树脂产生了絮聚,这种絮聚不仅影响了改性 PAE 树脂在纸张中的分布均匀性,同时限制了 PAE 树脂分子链的伸展,从而使增强效果下降.

末端改性所获得的 PAE 树脂增强性能优于过程改性,是由于过程改性中的碱性条件使羧基改性剂中的羧基已经产生了较大程度的电离,羧酸根和 PAE 树脂分子已经产生了较弱的絮聚(尚未能以

沉淀物的形式出现),影响了分布的均匀性与分子链的伸展.

由图 4 可以看出,随着羧基改性剂用量的增加,两种不同改性方式所获得的改性 PAE 树脂增湿强性能均呈下降趋势,末端改性增湿强效果低于过程改性.而在废纸回收利用时,湿强度指数降低更有利于废纸的回收利用,从而降低回收废纸再利用的成本.

由羧基改性剂的售价来看,其价格为 15 000 元/吨,低于 PAE 树脂的成本价格(22 000 元/吨,折合为 100% 固含量计算).因此,引入的羧基改性剂越多,越有利于降低成本.然而,由于改性剂中的羧基电离后,容易与 PAE 树脂分子结构的阳离子基团形成聚离子络体,导致絮聚,限制了增强效果.因此,末端改性的方式更有利于改性 PAE 树脂的增强性能.

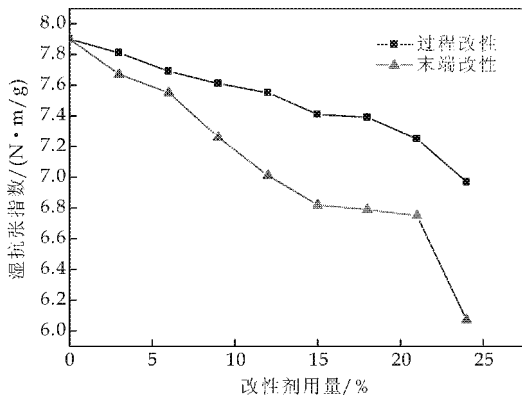


图 4 改性剂用量对改性 PAE 树脂增湿强性能的影响

综上所述,选择羧基改性剂对 PAE 树脂进行改性,较佳工艺为:使用末端改性,改性剂用量为 9%.

2.3.3 改性 PAE 树脂的用量对纸张增强性能的影响

将改性 PAE 树脂用于纸张的增强,并与传统 PAE 树脂进行对比,其结果见表 2 所示.

从表 2 可以看出,利用羧基改性剂对 PAE 树脂进行改性,改性后纸张的干抗张指数、湿抗张指数、耐折度、撕裂指数和内结合均增加.与原纸相比,表 2 中数据显示,当改性 PAE 树脂用量为 0.5% 时,纸张干强指数提高约 30%,湿强度保留率约为 13%(注:湿强保留率为湿抗张指数与干抗张指数的百分比),耐折度提高约 145%,撕裂指数提高约 46%,内结合强度提高约 146%.与传统

PAE 树脂相比,纸张干抗张指数提高约 11%,湿抗张指数降低约 8%,耐折度提高约 17%,撕裂指数提高约 27%,内结合强度提高约 47%。

表 2 改性 PAE 树脂对纸张增强性能的影响

树脂用量/%	干抗张指数 /(N·m/g)		湿抗张指数 /(N·m/g)		耐折度/次		撕裂指数 /(mN·m ² /g)		内结合 /(J/m ²)	
	改性前	改性后	改性前	改性后	改性前	改性后	改性前	改性后	改性前	改性后
0	43.48	/	0	/	11	/	5.89	/	134.31	/
0.1	46.54	47.86	5.51	4.64	14	17	5.93	6.51	146.27	231.83
0.2	47.36	50.43	6.51	6.14	17	20	5.97	7.34	172.32	248.64
0.3	48.76	52.65	7.27	6.81	20	24	6.11	7.67	193.67	285.89
0.4	49.29	53.17	7.76	7.01	22	25	6.26	8.14	209.57	318.14
0.5	50.94	56.51	7.9	7.26	23	27	6.76	8.57	225.17	330.86

这是由于这种改性的 PAE 树脂在纸张中形成共价键与氢键,所形成的氢键与共价键相互贯穿、彼此增效,从而提高了增强效果.同时,当羧基形成氢键后,将进一步拉拢纤维,从而使吸附在纤维表面的环氧基间距被缩短,有利于共价键的形成;当共价键形成后,将进一步使纤维靠拢,从而使纤维表面游离羟基的间距被进一步缩短,使得更多的氢键进一步生成,从而提高了增强效果。

3 结论

(1)利用羧基改性剂对 PAE 树脂进行改性,不仅可以降低 PAE 树脂的生产成本,而且可以提高 PAE 树脂的增干强效果.另外,湿强度指数的降低,将有利于废纸的回收利用,降低回收废纸再利用的成本。

(2)在 PAE 树脂成品中,引入羧基改性剂对 PAE 树脂进行改性,羧基改性剂的较佳引入量为 9%。

(3)利用羧基改性剂对 PAE 树脂进行改性,当末端改性后的 PAE 树脂用量为 0.5%时,与原纸相比,干强指数提高约 30%,耐折度提高约 145%,撕裂指数提高约 46%,内结合强度提高约 146%;与传统 PAE 树脂相比,纸张干抗张指数提高约 11%,湿抗张指数降低约 8%,耐折度提高约 17%,

撕裂指数提高约 27%,内结合强度提高约 47%。

参考文献

[1] 黄六莲. PAE 湿强剂的研制[J]. 江苏造纸, 2008(3): 32-35.

[2] 来水利, 王 宾, 柴 强, 等. 改性 PAE 树脂的合成与应用[J]. 中华纸业, 2011, 32(20): 32-35.

[3] 张国运, 程芳玲, 彭 莉, 等. 改性 PAE 湿强剂的制备及应用试验[J]. 纸和造纸, 2006, 26(6): 42-44.

[4] 张光华. 造纸湿部化学及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.

[5] 陈玉群, 沈一丁. 聚脲改性聚酰胺多胺环氧氯丙烷的制备及抗水性[J]. 纸和造纸, 2002(5): 50-52.

[6] 沈一丁, 石 洛. 壳聚糖交联阳离子高分子絮凝剂的表征及应用[J]. 高分子材料与工程, 2002, 18(4): 101-104.

[7] 王云芳, 刘 静. PAE 与丙烯酰胺接枝共聚改性的研究[J]. 合成树脂及塑料, 2002, 19(6): 19-22.

[8] 李建文, 秋化玉, 詹怀宇. 苯乙烯共聚物在造纸工业中的应用[J]. 中国造纸, 2005, 24(2): 49-52.

[9] 田德卿. 热固性湿强剂 KH560/PAE 的制备及其对纸张的增强性能[J]. 造纸化学品, 2008, 20(5): 24-27.

[10] 张光华, 李 慧, 李俊国, 等. 松香改性聚酰胺环氧氯丙烷树脂制备及对表面施胶性能的影响[J]. 中国造纸学报, 2007, 22(2): 55-58.

[11] 沈一丁, 彭晓凌. 聚酰胺多胺环氧氯丙烷的改性及应用进展[J]. 中国造纸, 2005, 24(4): 55-58.



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0020-05

杨木 P-RC APMP 细小纤维筛分组 分对纸张性能的影响

林 涛¹, 李 雪¹, 宋建伟¹, 殷学风¹, Mousa M. Nazhad²

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 亚州理工学院 制浆造纸技术中心, 泰国 巴吞他尼 12110)

摘 要:选用杨木 P-RC APMP 为原料,打浆至 68 °SR 后利用 SWECO 圆形振动筛筛分出三个类别(P200、P300、P400)的细小纤维,观察其形态,测定黏度、比沉降容积、表面电荷等参数,研究了不同 P-RC APMP 细小纤维筛分组分对纸张性能的影响.结果表明:筛网目数越高,所得细小纤维的表面电荷、粘度和丝状组含量越高.筛网目数越高的细小纤维,所得纸张的松厚度、透气度和不透明度越低,而强度性能越高.

关键词:P-RC APMP; SWECO; 筛分; 细小纤维特性; 纸张性能

中图法分类号:TS761.1

文献标识码: A

Effects of poplar P-RC APMP fines sub-fractions on handsheet properties

LIN Tao¹, LI Xue¹, SONG Jian-wei¹, YIN Xue-feng¹, Mousa M. Nazhad²

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Pulp and Paper Technology, Asian Institute of Technology Center, Pathum Thani 12110, Thailand)

Abstract: Poplar P-RC APMP was beaten to 68 °SR for generating fines and SWECO was used for collecting fines(P200, P300, P400), its morphology, viscosity, relative sediment volume, surface charge were studied, the effects of different P-RC APMP fines sub-fractions on handsheet properties were studied. The result showed that, the surface charge, viscosity and relative sediment volume of fines which classified on SWECO would increased with the increasing screen meshes. The higher density of screen meshes is, the lower of handsheet bulk, air permeability and opacity are.

Key words: P-RC APMP; SWECO; screening; fines characteristics; handsheet properties

0 引言

P-RC APMP 制浆工艺是温和的化学预处理加盘磨化学处理碱性过氧化氢漂白机械制浆方法,是上世纪 90 年代基于 APMP 制浆工艺而发展起来的新工艺^[1-3]。P-RC APMP 由于其本身独特的制浆工艺而含有相当数量的细小纤维,可以预见这些细小纤维在造纸生产中宏观上仍具有不同浆种细小纤维所具有的共性功能,比如,影响造纸湿部的运行、影响纸张的绝大部分物理强度和光学性能等^[2]。在 P-RC APMP 浆应用越来越广泛的趋势下,有必要对 P-RC APMP 浆的细小纤维进行探讨以使 P-RC APMP 浆得到更好利用。

不同网目筛分下的细小纤维因其尺寸、形态、比表面积、表面电学等方面的差异会导致细小纤维吸水润胀能力和表面吸附能力的不同,从而影响造纸湿部运行和纸张综合性能。

本研究以 18 °SR 的杨木 P-RC APMP 为原料,利用 SWECO 圆形振动筛筛分出三个类别(P200、P300、P400)的细小纤维,观察其形态,测定黏度、比沉降容积、表面电荷等参数,对比研究了不同 P-RC APMP 细小纤维筛分组分下所得纸张的性能,探讨不同细小纤维筛分组分对纸张性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料

18 °SR 杨木 P-RC APMP 风干浆(取自河南濮阳龙丰)、MgSO₄(分析纯)、去离子纯净水。

1.2 仪器设备

PFI 磨浆机,SWECO 圆形振动筛,多媒体光学显微镜,DDJ 动态滤水仪,PCD-03 型胶体电荷分析仪,LVDV2+ 型粘度计,纤维质量分析仪(FQA),BBS-3 纸页成型器,YQ-Z-48B 白度仪,DC-HJY03 电脑测控厚度紧度仪,SEO64 抗张强度仪,格尔莱透气度仪等。

1.3 实验方法

1.3.1 浆料准备

用 PFI 磨浆机进行磨浆,将杨木 P-RC APMP 原浆(18 °SR)磨浆至 68 °SR,测定水分后备用。

1.3.2 筛分

将原浆(18 °SR)充分疏解后利用 SWECO 圆形振动筛进行筛分(200 目筛网),初始筛分浓度为 0.1%,并同时收集 P200 细小纤维组分和对应筛

后纤维组分,将筛出的细小纤维悬浮液静置 48 h 后,抽出上层清液,调浓后备用。

将 68 °SR 浆料充分疏解后利用 SWECO 圆形振动筛进行多级筛分(200 目、300 目、400 目筛网),筛分浓度为 0.1%,分别得到 P200、P300、P400 3 个筛分的细小纤维组分和对应筛后纤维组分。将筛出的细小纤维悬浮液静置 48 h 后,抽出上层清液,调浓后备用。用 DDJ 测定打浆后的未筛浆和筛后浆中的细小纤维含量,并计算细小纤维筛分收益率。

1.3.3 标准纤维的制备

将上述去除 300、400 目细小纤维后的浆料再用 SWECO 圆形振动筛进行筛分(200 目筛网),筛除其中剩余的细小纤维,然后与前面去除 200 目细小纤维后的浆料混合脱水,测定水分后备用。

1.3.4 细小纤维和筛除细小纤维后纤维形态观察

对原浆(18 °SR)和 68 °SR 浆料筛分得到的细小纤维取样制片,利用多媒体显微镜观察细小纤维形态,同时观察 68 °SR 浆料筛除 P200 细小纤维后纤维形态的变化。

1.3.5 细小纤维特性指标测定

表面电荷、粘度、比沉降容积。

1.3.6 细小纤维 FQA 检测

分别对 68 °SR 浆料筛分得到的细小纤维筛分组分(P200、P300、P400)用 FQA 进行纤维质量分析。

1.3.7 抄片与物理性能检测

分别向标准纤维组分中添加 P200、P300、P400 细小纤维,并加入 CPAM 以助于细小纤维的留着。细小纤维添加比例为 20%,CPAM 的用量为 0.04%。用添加细小纤维的纸浆进行抄纸,同时设置纯标准纤维(筛后未添加细小纤维)抄纸作为对照,按相关标准检测手抄片物理性能。手抄片的定量为(60±3)g/m²。

2 结果与讨论

2.1 细小纤维和筛除细小纤维后纤维形态特征

由图 1、图 2 对比可以看出,原浆中 P200 细小纤维主要是带状和片状,其他则为一些块状细小纤维,而 68 °SR 浆中的 P200 细小纤维可以观察到一些丝状组分和纤维碎片,还存在少量片状组分。这说明,打浆度的提高可以增加丝状细小纤维的含量,这些丝状细小纤维是纤维表面不断细纤维化后的结果。而对比 68 °SR 浆中的 P300、P400 细小纤维可以发现,丝状组分和块状细小纤维有进一步增

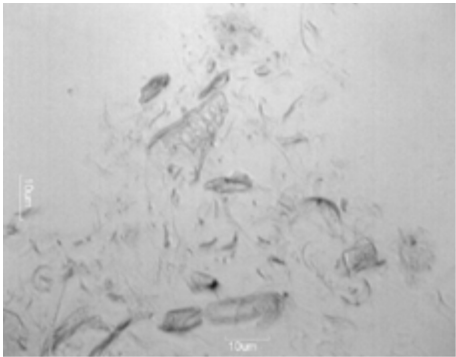
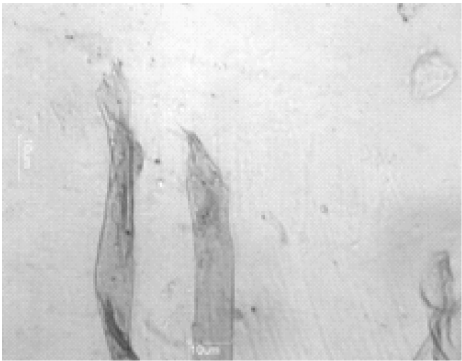
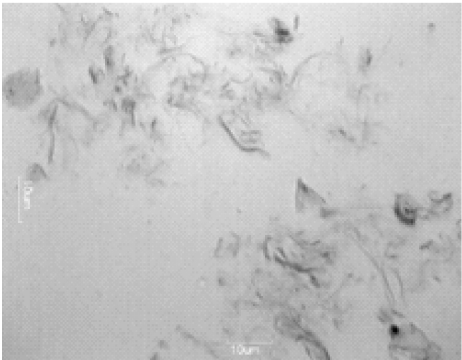


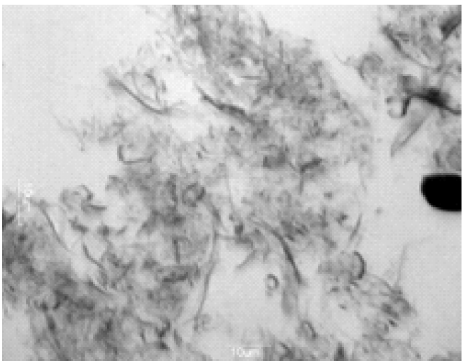
图 1 原浆中 P200 细小纤维形态



(a) 68 °SR 浆中 P200 细小纤维形态



(b) 68 °SR 浆中 P300 细小纤维形态



(c) 68 °SR 浆中 P400 细小纤维形态

图 2 68 °SR 浆中不同筛分下细小纤维形态

多的趋势,而大尺寸的纤维碎片和片状组分则不断减少.有资料显示,丝状细小纤维对纸张的强度性能的增加有积极的贡献,它具有更高的压缩常数,

而片状细小纤维对纸张更偏重于“填充”的作用^[3].

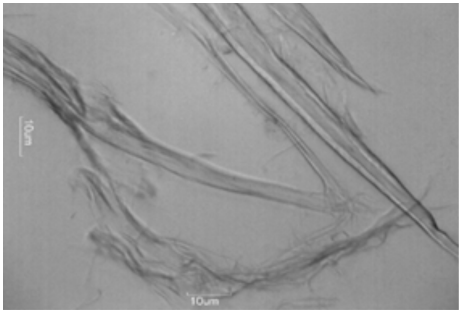


图 3 筛除 P200 细小纤维后
68 °SR 浆纤维形态

由图 3 可以看出,筛除 P200 细小纤维后的浆料中,已基本看不到细小纤维碎片和粒子,丝状纤维和单根纤维表面的细纤维化均可以明显观察到.

2.2 P-RC APMP 细小纤维含量及筛分收益率

表 1 细小纤维含量及收益率

细小纤维类别	打浆度	细小纤维含量	筛分收益率
	/ °SR	/ %	/ %
P200	68	41.4	91.9
P300	68	38.6	85.8
P400	68	36.5	81.3

注:细小纤维收益率=1-(筛分后的浆料细小纤维含量/未筛分的浆料细小纤维含量)

由表 1 可知,三种细小纤维筛分组分的筛分收益率均在 80% 以上,即可以用所制备收集的细小纤维进行实验,其性能可以表征打浆所得细小纤维的特征.另外,细小纤维筛分收益率随着筛网目数的增加而递减.

2.3 P-RC APMP 细小纤维特性指标

表 2 P-RC APMP 各细小纤维筛分组分特性指标

细小纤维类别	P200	P300	P400
打浆度 / °SR	68	68	68
表面电荷 / eq · g ⁻¹	1.82 × 10 ⁻⁵	2.03 × 10 ⁻⁵	2.14 × 10 ⁻⁵
粘度 / mPa · s	4.65	4.89	4.98
比沉降容积 / cm ³ · g ⁻¹	105	120	125

由表 2 可以看出,表面电荷量:P200 细小纤维 < P300 细小纤维 < P400 细小纤维.这是因为筛网目数越高的细小纤维因含有更多的纤维状组分而具有更大的比表面积,有更多的羧基电离,从而产生更多的表面电荷.粘度:P200 细小纤维 < P300 细小纤维 < P400 细小纤维,细小纤维的粘度反应了细小纤维网状结构的水化程度^[3],这说明筛网目数越高的细小纤维吸水润张程度更大.比沉降容积:P200 细小纤维 < P300 细小纤维 < P400 细小

纤维,细小纤维的比沉降容积和其中纤丝状组分含量相关性良好^[4-5],这说明筛网目数越高的细小纤维中含有更多的纤丝状组分.

2.4 P-RC APMP 细小纤维 FQA 指标

表 3 PRC-APMP 各细小纤维筛分组分 FQA 指标

类别	P200	P300	P400
细小纤维长度/mm			
数均纤维长度	0.196	0.182	0.151
细小纤维含量/%			
数均	73.20	75.13	86.80
卷曲指数			
数均	0.031	0.034	0.038
重均	0.039	0.038	0.039
扭结指数/1/mm	0.30	0.37	0.55
扭结角度	4.4	6.0	9.0

说明:细小纤维溶液浓度为 0.5 mg/L,设定检测细小纤维的长度范围为:0~0.2 mm.

由表 3 可以看出,P-RC APMP 细小纤维的平均长度小于 0.2 mm,且筛网目数越高平均长度越小,所配制细小纤维溶液中长度在 0~0.2 mm 之间的细小纤维含量均大于 70%,其中 P400 细小纤维中的含量大于 80%.从表中还可以看出,随着筛网目数的增加,细小纤维卷曲和扭结程度均增大,而卷曲和扭结程度提高的同时,与纤维之间的结合点增多,结合面积增加,有利于成纸强度的提高.

2.5 不同 P-RC APMP 细小纤维筛分组分对成纸

表 4 不同 P-RC APMP 细小纤维筛分组分对成纸性能的影响

纸张类别	松厚度 /(cm ³ ·g ⁻¹)	透气度 /(μm·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)	抗张指数 /(N·m·g ⁻¹)	耐破指数 /(kPa·m ² ·g ⁻¹)	不透明度 /%
筛分后	3.29	97.69	12.06	0.45	91.22
添加 P200	2.72	31.35	20.68	0.66	89.34
添加 P300	2.63	29.82	21.95	0.74	88.54
添加 P400	2.56	24.48	24.03	0.79	87.86

2.5.2 抗张强度、耐破度

由表 4 看出,相对添加细小纤维所得到纸张的性能而言,筛出细小纤维后纸张的强度性能降低了,这说明细小纤维能增加纸张的强度性能.这是由于细小纤维的存在使得纤维之间接触面积增大,形成了更多氢键,结合更为紧密,使得强度增加^[7].另外由表 4 可以看出,添加不同目数的细小纤维后,所得纸张强度性能的大小顺序是 P400>P300>P200,这说明细小纤维越小,对纸张的强度越有利,这是因为筛网目数越高的细小纤维含有更多的丝状组分,更易于充斥在纤维的空隙间,形成了一个致密而紧凑的纤维网络,增加了纤维间的结合强度.因此添加细小纤维的级别越高,对强度影响更大.

2.5.3 不透明度

性能的影响

2.5.1 松厚度、透气度

由表 4 可以看出,相对添加细小纤维所抄纸张,去除细小纤维后,纸张的松厚度最高.细小纤维组分在纤维网络中发挥填充和架桥作用,去除细小纤维后,纤维网络结合不再致密,大量的长纤维暴露出来,从而使纸张变得蓬松,所以,细小纤维对纸张的松厚度是不利的.且筛网目数越高的细小纤维越不利纸张松厚度,这是因为筛网目数越高的细小纤维尺寸更小,呈纤丝状,丝状组分比表面积大,与纤维间的交织面积更大,从而更易于充斥在纤维的空隙间,形成了一个紧凑而致密的纤维网络系统,从而更能降低纸张松厚度.细小纤维对纸张透气度的影响与对纸张松厚度的影响趋势基本一致,这是因为去除细小纤维后,增加了纸张纤维间的空隙,从而提高了纸张透气度.添加 P400 细小纤维所抄纸张透气度最低,P200 与 P300 细小纤维对透气度的影响差不多.这是因为筛网目数越高的细小纤维多数呈纤丝状,尺寸及形态一致性更高,在纸张中它们可紧密地沉积在纤维表面,从而减少了纸张纤维间的空隙^[6],故添加 P 400 细小纤维的纸张透气度最低.

由表 4 可以看出,相对添加细小纤维所得到纸张,筛出细小纤维后纸张的不透明度最高,这是因为添加细小纤维后,纸页中的空隙被细小纤维所填充,纤维间结合更加紧密,纤维间隙更少,减少了光线的反射或散射以及吸收的程度^[8-10],从而使得纸张的透明性增加,不透明度降低.另外细小纤维的级别越高,纸张的不透明度更低,这是因为筛网目数越高的细小纤维,其中纤丝状细小纤维含量高,而筛网目数低的细小纤维中片状细小纤维含量高,纤丝状细小纤维含量高的细小组分对纸张的不透明度有消极的影响,而片状细小纤维含量高的细小组分则有积极的影响^[11-12],故添加 P400 细小纤维的纸张不透明度最低.

3 结束语

(1)在打浆过程中,随着打浆度的升高,丝状细小纤维含量增多了.且筛网目数越高的细小纤维含有更多的丝状组分,而大尺寸的纤维碎片和片状组分则不断减少.筛除细小纤维后的浆料中,纤维之间虽然不存在细小组分,但纤维表面仍有大量的丝状纤维存在.

(2)筛网目数越高,所得细小纤维的表面电荷、粘度和丝状组分含量越高.

(3) P-RC APMP 细小纤维的平均长度不超过 0.2 mm,且筛网目数越高,平均长度越短,卷曲和扭结程度均随筛网目数的增加而增大.

(4)细小纤维能降低纸张的松厚度、透气度,且细小纤维的级别越高降低程度越大.

(5)细小纤维能提高纸张的强度性能,且细小纤维的级别越高,对纸张的强度越有利.

(6)细小纤维能降低纸张的不透明度,且细小纤维的级别越高,不透明度越低.

参考文献

[1] 陈 菊,张美云,王 建,等.打浆对杨木 P-RC APMP 质

量的影响[J]. 纸和造纸,2011,30(7):27-30.

[2] 黄 驰,李魁伟.化学浆细小纤维的特性[J]. 国际造纸,2008,27(1):42-44.

[3] 李海明,何北海.纸浆细小组分对纸张性能影响的研究进展[J]. 中国造纸学报,2006,21(3):102-106.

[4] Marton R,Robie J D. Characterization of mechanical pulps by a settling technique[J]. Tappi J,1969,52(12):2 400-2 406.

[5] Karl Luukko, Hannu Paulapuro. Mechanical pulp fines: effect of particle size and shape[J]. Tappi J,1999,82(2): 95.

[6] 方 刚,林 涛,王志杰,等.不同打浆设备对二次细小纤维产生及质量的影响[J]. 中华纸业,2010,31(22):38-42.

[7] 何志斌,倪永浩,周亚军.高得率浆的特性及其对造纸过程湿部化学的影响. 国际造纸,2007,26(3):25-34.

[8] 王志杰,王 畅,王彬彬. APM P 浆细小纤维与纸张性能的关系[J]. 纸和造纸,2007,26(2):33-36.

[9] 宋建伟,林 涛,王志杰,等.不同级别 P-RC APMP 细小纤维对纸张性能的影响[J]. 黑龙江造纸. 2012(4):4-7.

[10] 朱勇强.造纸纤维和细小纤维的湿部化学特性[J]. 上海造纸,2004,35(1):47-51.

[11] Sirviö J,Nurminen I. Systematic changes in paper properties caused by fines[J]. Pulp and Paper Canada,2004,105 (8):39-42.

[12] 刘丽莎,戴红旗,王 燕,等.桉木浆细小纤维表面化学特性[J]. 中国造纸学报,2006,21(4):44-47.

(上接第 14 页)

[3] 徐永建.绒毛浆板解离过程中缠结问题的研究[J]. 中华纸业,2006,27(4):50-53.

[4] 徐永建.绒毛浆的性能以及制浆方法[J]. 中华纸业,2003,24(6):56-57.

[5] Goswami P.,Richard S.,Blackburn. Effect of sodium hydroxide pre-treatment on the optical and structural properties of loycell[J]. European Polymer Journal,2009,45 (2):455-465.

[6] Marrinan H. J.,Mann J. A study by infra-red spectroscopy of hydrogen bonding in cellulose[J]. Journal of Applied Chemistry,1954,4(4):204-211.

[7] 石淑兰,何福望.制浆造纸分析与检测[M]. 北京:中国轻工业出版社,2010:127-128,174-177,187-190.

[8] 徐 斌,郑炽嵩,胡 健,等.马尾松纤维丝光化研究[J]. 广东造纸,2000,19(6):4-8,44.

[9] 杨淑慧.植物纤维化学第三版[M]. 北京:中国轻工业出版社,2008:231-233.

[10] 王洪振,赵传山,于淑慧.如何提高啤酒过滤纸板滤水性能[J]. 纸和造纸,2010,29(1):22-25.

[11] 谢来苏,詹怀宇.制浆原理与工程第二版[M]. 北京:中国轻工业出版社,2008:291.

[12] 郭大亮,李新平.提高硫酸盐竹浆高温高压过氧化氢漂白效率的研究[J]. 中国造纸,2008,27(4):9-12.

[13] 詹怀宇,张厚明.针叶木硫酸盐浆压力高温过氧化氢漂白的研究[J]. 中国造纸,1997,29(3):9-12.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0025-06

制革污泥中产脂肪酶真菌的筛选及产酶条件优化

马宏瑞, 罗 茜, 朱 超

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过利用罗丹明 B 培养基和溴甲酚紫培养基初筛和酶活的测定法复筛,从制革厂含铬污泥(2.77 mg/L)中筛选出一株产脂肪酶的真菌,经形态学观察、生理生化测定和分子生物学鉴定,初步鉴定该菌株为子囊菌门煤炱目下 *Teratosphaeriaceae* 科的一种,暂定名为 *Teratosphaeriaceae* Cr12. 同时对该菌株的摇床培养产酶条件进行了初步优化,得到最佳发酵条件为初始 pH 值为 5.5,培养温度为 35 ℃,种龄 18 h,接种量为 2.5%(V/V),发酵周期为 72 h,转速为 150 r/min,酶活力最高达到 8.5 U/mL.

关键词:制革污泥; 脂肪酶; 真菌; 筛选; 发酵; 优化

中图法分类号:X172 文献标识码:A

Screening of fungi producing lipase from tanning sludge and optimization of the lipase production

MA Hong-rui, LUO Xi, ZHU Chao

(College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:A chromium tolerated fungi, which belongs to *Teratosphaeriaceae* under *Capnodi-ales* of *Ascomycota*, was screened from tanning sludge in south China by the color agar plate method, morphological observation, determination of enzyme activity, physiological and bi-chemical determination and molecular biological identification, and was nominated as *Teratosphaeriaceae* Cr12. Preliminary optimization of the shaker-based fermentation conditions of the lipase from *Teratosphaeriaceae* Cr12 were determined. The optimum fermentation conditions for enzyme production were as follows, initial pH value as 5.5, fermentation temperature at 35 ℃, inoculum age of 18 h, inoculum concentration of 2.5% (V/V), fermentation time of 72 h, and rotating speed at 150 r/min. In these conditions, the lipase activity will reached 8.5 U/mL.

Key words:tanning sludge; lipase; fungi; screening; fermentation; optimizati

0 引言

脂肪酶(EC3.1.3.3)是一种重要的工业酶类。在油脂化工和有机合成中,脂肪酶具有条件温和、耗能低、原料要求低、成品质量高等优点,尤其是 1,3 位专一脂肪酶,可用于特殊脂肪酸、单甘酯的合成及立体选择性化学合成和拆分,具有巨大的应用潜力^[1,2]。在脂肪酶的广泛来源中产自微生物的

* 收稿日期:2013-08-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21177079); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-29); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:马宏瑞(1963—),男,山西太原人,教授,博士,研究方向:化工污染控制与资源化技术及环境污染物环境安全与修复机制

脂肪酶最具研究价值. 近二十年来,被深入研究和应用于工业生产的微生物脂肪酶种类不断增加,并借助于遗传工程提高了脂肪酶的产量. 目前其在食品生产加工、乳制品、药物、洗涤剂、纺织、生物柴油和化妆品行业领域中都有应用^[3,4]. 洗涤剂行业是脂肪酶的主要应用领域^[5],脂肪酶的添加增加了洗涤剂去除顽固油渍的能力,同时具有环境友好性^[6].

但脂肪酶也存在稳定性差、底物的不溶于水、酶的来源面较窄、提纯困难以及极端环境应用受限,特别是工业用酶在某些生产工艺中面临易受产物和抑制剂的抑制,且半衰期短以及工艺要求的温度和 pH 不在酶反应的最适条件范围内等问题^[7,8]. 到目前为止各国仍在努力寻找和研究不同来源的具有潜在应用价值的微生物脂肪酶,以满足各方面的不同要求^[9]. 从某些极端或特殊生产环境中分离具备一定抗性的产脂肪酶微生物是扩大脂肪酶来源的重要方法之一. 制革污泥生产环境中的主要成分为:蛋白质、油脂混合物、铬、钠等的氯化物、硫化物、硫酸盐以及少量的重金属盐等,还含有 Al、Mn、Pb、Ti、Fe 等微量元素,铬、钙、钠、硫化物、硫酸盐及氯化物的含量较高^[10],同时,还具有各类有抗性的微生物. 目前还未见从含铬制革污泥这种特殊环境中分离产脂肪酶菌株的相关报道.

本研究的目的在于从制革厂污泥中分离潜在的具有高产酶能力的菌株并进行初步的产酶条件优化,为今后的进一步应用起到指导作用.

1 材料和仪器

1.1 材料

1.1.1 分离样品

本实验所用产脂肪酶微生物分离样品来自于海宁某牛皮制革厂的综合污泥,污泥烘干至 105℃ 时含水率为 14.4%,样品性质见表 1.

表 1 污泥所含主要元素检测结果

化合物种类	含量/%	化合物种类	含量/%
C	22.23	MgO	1.160
H	2.659	Cl	1.060
N	3.356	Na ₂ O	0.960
P ₂ O ₅	35.50	Al ₂ O ₃	0.550
CaO	23.00	K ₂ O	0.078
SO ₃	16.10	CuO	0.011
Cr ₂ O ₃	2.770	PbO	0.002
SiO ₂	2.610	ZrO ₂	—

1.1.2 培养基

溴甲酚紫平板筛选培养基(g/l):橄榄油乳化液 100,(NH₄)₂SO₄ 1,K₂HPO₄ 1,KCl 0.5,NaCl

1,MgSO₄·7H₂O 0.5,FeSO₄ 0.1,1.6% 溴甲酚紫 1,琼脂 15,用 NaOH 调节到 pH 6.5~7.0;罗丹明 B 培养基(g/l):橄榄油乳化液 100,(NH₄)₂SO₄ 1,K₂HPO₄ 1,KCl 0.5,NaCl 1,MgSO₄·7H₂O 0.5,FeSO₄ 0.1,0.2% 罗丹明溶液 1,琼脂 15,用 NaOH 调节到 pH 6.5~7.0;富集培养基(g/l):胰蛋白胨 10,酵母提取物 5,NaCl 10,琼脂 15,用 NaOH 调节到 pH 7.0;种子液培养基(g/l):胰蛋白胨 10,酵母提取物 5,NaCl 10,用 NaOH 调节到 pH 7.0;发酵培养基(g/l):蔗糖 60,豆饼粉 20,KH₂PO₄ 3,MgSO₄·7H₂O 2,KCl 0.5,(NH₄)₂SO₄ 5,橄榄油 30 mL/L,用 NaOH 调节到 pH 7.0~7.2.

1.2 主要仪器

420-BS 电热恒温培养箱(上海博泰);HC-3018R 高速冷冻离心机(安徽中科中佳);PHC-3C 雷磁 pH 仪(上海精科);RH-QG 型全温光照振荡器(金坛市金南仪器);HS-1300-V 型超净工作台(苏州安泰空气技术有限公司);T-gradient 型 PCR 仪(美国 ABI);Gel-Doc2000 凝胶成像仪(英国 SYNGENE).

2 实验方法

2.1 菌株初筛

取 5 g 分离样品加入 40 mL 无菌水,震荡,静置,取上清液梯度稀释至 10⁻⁵,取 10⁻⁴ 稀释水样 0.5 mL 分别涂布于 6 个罗丹明 B 培养基和溴甲酚紫培养基,各设三个平行;取 10⁻⁵ 稀释水样 0.5 mL 分别涂布于 6 个罗丹明 B 培养基和溴甲酚紫培养基,各设三个平行,共制作 12 个平板. 培养皿分别放入 15℃、30℃ 和 40℃ 的培养箱中培养,将未进行淹水培养的平板按照同样的方式进行培养,培养时间为 3 d.

2.2 平板复筛

从初筛平板生长菌落中挑选出 16 株变色圈较大且具有代表性的微生物,进行平板划线,置于 30℃ 恒温培养箱中培养 1 d.

2.3 平板复壮

挑取划线培养的单菌落接种于 30 mL 的种子培养基中,于 28℃,150 r/min 条件下震荡培养 24 h.

2.4 发酵培养

将种子培养液按 5%(V/V)的接种量接种于 30 mL 的发酵培养基中,于 28℃,150 r/min 震荡

培养 72 h.

2.5 酶活测定

取 30 mL 发酵培养液,在 4 000 r/min 下离心 10 min 后,取上清液进行酶活的测定.测定方法为改进后的碱滴定法:取 50 mL 烧杯 2 只,分别加入 PVA 橄榄油 5 mL 和 0.05 mol/L、pH=10.30 甘氨酸-NaOH 缓冲液 4 mL,在 25 ℃ 水浴中预热 10 min 后,加酶液 1 mL,并立即计时,反应 10 min 后立即加入 15 mL 工业乙醇终止反应.用 0.05 mol/L NaOH 标准溶液进行滴定,pH 值 10.50 为终点,对照样品的乙醇应在酶液之前加入.在反应条件下,每分钟水解产生 1 μg 分子脂肪酸的酶量定义为一个脂肪酶国际单位.酶活计算公式如下:

酶活力 = $\frac{V - V_0}{t} \times 50 \times n$ (1)

式中 V 为测定样品耗碱毫升数;V₀ 为对照样品耗碱毫升数;t 为反应间 (min);50 为 1 mL 0.05 mol/L NaOH 的微克分子数;n 为释倍数.

2.6 二次发酵培养和酶活测定

选酶活较高的株菌直接使用其发酵液作为接种物进行二次发酵培养,方法同 2.4,接种量为 2.5 (V/V),并测定酶活,酶活最高者作为候选菌株,并进行后续试验.

2.7 菌株形态学鉴定及生理生化特征

观察菌株 *Teratosphaeriaceae* Cr12 在平板培养基上的菌落形态和革兰氏染色结果.生理生化测定参照文献进行^[8,11].

2.8 菌株分子生物学鉴定

参考 Kim 等^[12]和 Rainey 等^[13]的方法少量提取总 DNA.引物为真菌通用 18Sr RNA ITS1 (5'-GTAGTCATATGCTTGTCTC-3') 和 Fungi (5'-CATTCCCGTTACCCGTTG-3'). PCR 扩增体系:DNA (70 ng/μL) 模板 2 μL; dNTPMixture (2.5 mM) 2.5 μL; 27 F (20 μM) 1.5 μL; 1492R (20 μM) 1.5 μL; 10×Ex Taq Buffer (Mg2+ plus) 5 μL; Ex Taq 酶 (5 U/μL) 0.2 μL; 补足 ddH₂O 到 50 μL. PCR 扩增程序:94 ℃ 预变性 3 min; 94 ℃ 变性 1 min, 55 ℃ 退火 1 min, 72 ℃ 延伸 3 min, 30 个循环; 72 ℃ 延伸 5 min. Ex Taq DNA Polymerase 等扩增所用试剂均购自 TaKaRa 公司, PCR Purification Kit 购自 Promega, 引物由上海生工合成. PCR 产物经试剂盒纯化 (Axygen), 连接到 pMD18-T 载体上, 并转化至 DH5α 感受态细胞中后外送测序. 序列提交 NCBI 数据库, 使用 Clustal

X 软件比对后,用 Mega 5.1 构建系统发育进化树.

2.9 产酶条件优化

分为以下条件的优化,所有处理设置三个平行,之后进行酶活的测定.

2.9.1 接种量的优化

总发酵体积为 100 mL,按体积比分别接种 1.5%、2.5%、3.5%、4.5% 和 5.5%,接种液为种子培养基培养 24 h 后培养物.培养时间为 72 h,培养温度 28 ℃,初始 pH 为 6,转速 150 r/min.

2.9.2 发酵周期的优化

在 2.9.1 的基础上设置不同的发酵时间,分别为 24 h、48 h、72 h、96 h、120 h.

2.9.3 发酵温度的优化

在 2.9.1 的基础上设置不同的发酵温度,分别为 10 ℃、15 ℃、20 ℃、30 ℃、35 ℃、40 ℃.

2.9.4 初始 pH 的优化

在 2.9.1 的基础上设置不同的发酵初始 pH 值,分别为 5、5.5、6、6.5、7、7.5、8 和 9.

2.9.5 种龄的优化

在 2.9.1 的基础上选取不同种龄接种物进行接种,分别为 6 h、12 h、18 h、24 h、30 h.

2.9.6 保存时间对酶活的影响

将最优条件下所产酶提取在 4 ℃ 下保存不同的时间,分别为 0 h、1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h,之后分别测酶活.

3 结果与讨论

3.1 脂肪酶产生菌筛选结果

对平板筛选出的 16 株菌进行划线培养,得到单菌落,使用单菌落在种子培养基中进行接种液培养,后进行发酵培养,并测定其酶活,通过酶活测定以及平板筛选时菌株在罗丹明 B 培养基上长出的透明圈的大小两个指标共同判断菌株的产脂肪酶能力的大小,结果见表 2. 经复筛后,确定命名为 *Teratosphaeriaceae* Cr12 (表中 T. Cr12) 作为后续试验菌株.

表 2 平板筛选酶活测定结果

菌株序号	酶活/(U/mL)	透明圈大小
1	15.50	+++
2	12.30	+
3	12.10	+
4	14.50	+++
5	15.25	+++
Cr12	17.68	+++

3.2 菌种形态学特征

菌株 *Teratosphaeriaceae* Cr12 的平板培养形态如图 1.

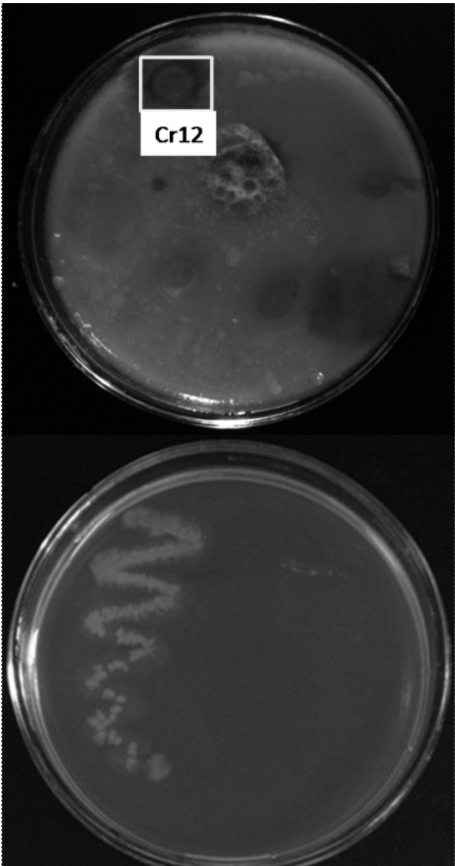


图 1 脂肪酶产生菌 Cr12 的菌落形态

该菌为革兰氏阳性菌. 菌株 30℃ 72 h 在琼脂糖培养基上形成直径约为 50 mm, 圆形、扁平、边缘较整齐、表面光滑湿润、半透明、呈淡橘红色, 长时间放置后表面变成微细粉末状或颗粒状.

3.3 部分生理生化性质测定结果

表 3 为筛选菌株 Cr12 的部分生理生化特性, 由表可知该菌株为专性需氧菌, 不具备蛋白水解酶, 耐高温生长. 从鸟氨酸脱羧酶和精氨酸双水解.

表 3 产脂肪酶菌株 Cr12 部分生理生化特性

项目	结果
葡萄糖产酸	+
接触酶(过氧化氢酶)	+
葡萄糖产气	—
丙二酸盐利用	+
精氨酸双水解酶	—
鸟氨酸脱羧酶	—
液化明胶	—
30℃	+
37℃	+
42℃	+
溶血	—

酶试验结果为阴性可知 Cr12 蛋白质利用能力有限. Cr12 可在沙堡弱培养基和马铃薯葡萄糖琼脂上生长, 菌落淡橘红色或橘黄色, 可确定为真菌. 后续分子生物学鉴定因此基于 18S rRNA 进行.

3.4 菌株 Cr12 的分子生物学鉴定

18S rRNA 序列是真核生物分子鉴定的重要指标, 是真菌分子系统进化研究的标准. 通过测定菌株 Cr12 的 16S rRNA 部分序列(登录号为 KF646801)并在 GeneBank 中进行序列的 Blast 比对, 选出部分参比序列进行系统进化树的构建, 经鉴定命名分离株为 *Teratosphaeriaceae* Cr12.

由图 2 可见 Cr12 在系统进化树上与 *Teratosphaeriaceae* sp. 的亲缘关系最近, 推测其为同源种. 作为 outgroup 的贝氏硫细菌(*Beggiatoa alba*)某株在进化树上独成一枝, 和其他真菌参比序列明显分离, 证实了真菌簇的聚类是合理的.

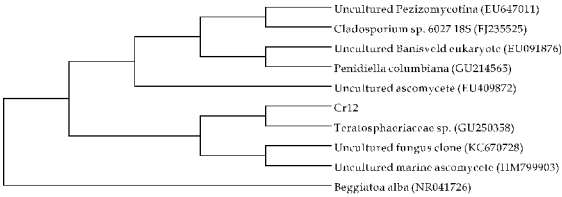


图 2 基于 18S rRNA 的部分以 NJ 法构建的系统进化树

3.5 发酵条件对菌株 Cr12 的脂肪酶活力影响

图 3 为接种量对菌株 Cr12 的脂肪酶活力的影响.

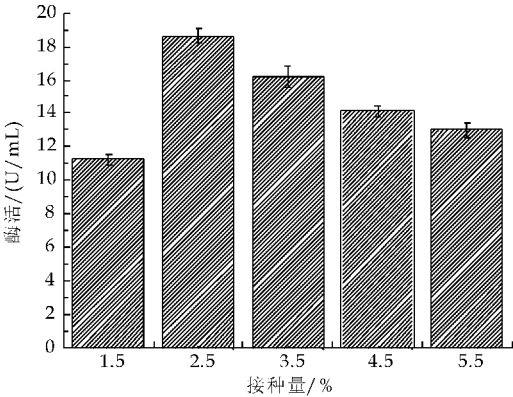


图 3 接种量对碱性脂肪酶酶活的影响

由图 3 可知, 当接种量为 2.5% 时, 脂肪酶活力达 18.62 U/mL 最高. 当接种量超过 2.5%, 酶活开始下降, 可能是高接种量带来的种群规模增长过快导致的密度制约.

图 4 为发酵周期对菌株 Cr12 的脂肪酶活力的影响.

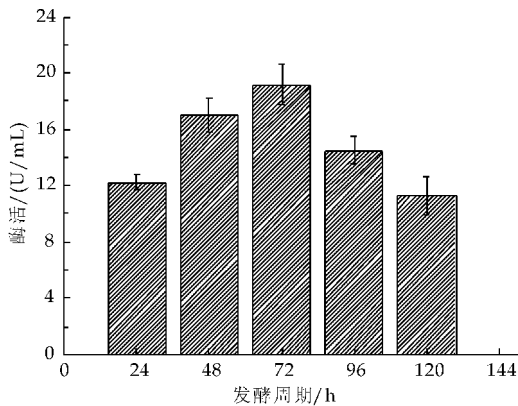


图 4 发酵周期对碱性脂肪酶酶活的影响

发酵周期为 72 h 时,脂肪酶活力最大,达 19.25 U/mL,周期过长会导致酶活的下降,可能是菌株发酵后期其他代谢产物的抑制作用。

图 5 为发酵温度对菌株 Cr12 的脂肪酶活力的影响。

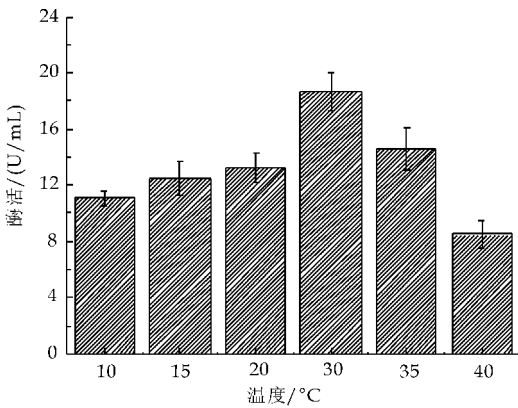


图 5 发酵温度对碱性脂肪酶酶活的影响

由图 5 可知,随着培养温度的升高,脂肪酶的活力增大,到 30 °C 时,脂肪酶活力最大,超过 30 °C,酶活下降。因此,适宜的产酶温度为 30 °C,这基本符合真菌的最适生长温度,但菌株 Cr12 在 35 °C 甚至是 40 °C 也有产酶活力,说明该分离株对制革污水的高温表现出适应性。

图 6 为起始 pH 值对菌株 Cr12 的脂肪酶活力的影响。

结果表明,培养基起始 pH 值为 6.5 左右时,脂肪酶活力最大,为 19.78 U/mL。说明脂肪酶产生菌 Cr12 在中性偏酸条件下有利于脂肪酶的合成和分泌,这也基本符合真菌生存的环境 pH 值。

图 7 为种龄对菌株 Cr12 的脂肪酶活力的影响。

结果显示,接种种龄在 18 h,脂肪酶活力达 18.85 U/mL。一般接种种龄以对数生长期的后期

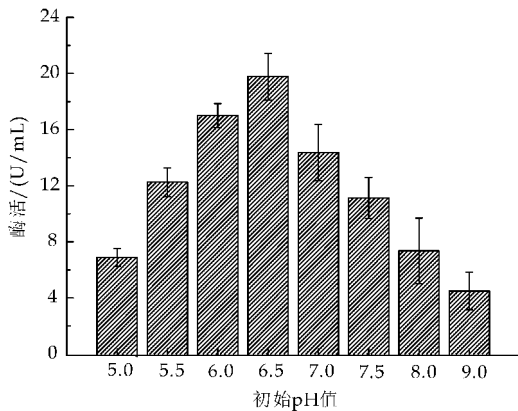


图 6 初始 pH 值对碱性脂肪酶酶活的影响

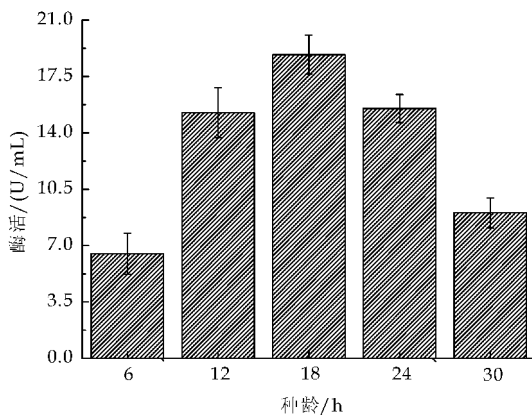


图 7 种龄对碱性脂肪酶酶活的影响

较为适宜,太年轻的种子接种后往往会出现发酵前期菌体生长缓慢,延长发酵周期;过老的种子虽然菌量较多,但接种后菌体会过早自溶,导致生产能力下降。而且一般真菌生长速度较细菌缓慢,所以在种龄适当老于细菌发酵种子效果会好些。

图 8 为不同保存时间下的酶活,提取酶液后即刻测定酶活最高。

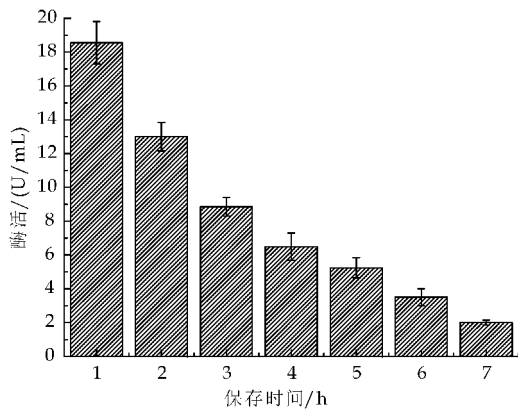


图 8 保存时间对脂肪酶酶活的影响

结果显示,当保存时间到从 0~3 h 时酶活急剧下降至初始酶活的将近 50%,保存时间从 3~6

h 酶活逐渐下降至初始酶活的 11% 左右,说明菌株 Cr12 所产生脂肪酶半衰期大概为 3 h.

综上可知,本研究所分离菌株 Cr12 为子囊菌门煤炱目下 *Teratosphaeriaceae* 的一种,能够在含铬 2.77% 的制革污泥中存活,并在高温环境下保持产酶活性,说明极端环境下存在产脂肪酶真菌,这与子囊菌门成员本身代谢速率快^[14]、世代时间较短^[15]、缺少有性繁殖^[16,17]带来的高进化速率和变异性高度相关.

4 结论

本研究利用平板筛选法从含铬制革污泥中筛选出 6 株产脂肪酶细菌,进一步测其摇瓶发酵脂肪酶活力,选出一株脂肪酶活力最高的菌株 Cr12,通过细菌形态、生理生化特性和分子生物学方法确定其为子囊菌门煤炱目下 *Teratosphaeriaceae* 的种属.另外对 Cr12 产脂肪酶进行了摇瓶发酵优化,得到 Cr12 最佳发酵条件为初始 pH 为 6.5,培养温度为 30 ℃,接种量(V/V)为 2.5%,发酵周期 72 h,脂肪酶活力达到 18.62~19.78 U/mL,虽然酶活较之已有研究有些低,但属于特殊工业环境下的产脂肪酶微生物资源的开发,丰富了产脂肪酶微生物家族成员,对于产耐铬脂肪酶编码基因的研究提供了基础.

参考文献

[1] Grant W D,Heaphy S. Metagenomics and recovery of enzyme genes from alkaline saline environments[J]. Environmental Technology,2010,31:1 135-1 143.

[2] Guncheva M,Zhiryakova D,Radchenkova N,et al. Properties of immobilized lipase from bacillus stearothermophilus MC7[J]. World Journal of Microbiol Biotechnology, 2009,25(4):727-731.

[3] Dharmaraj S. Marine streptomyces as a novel source of bioactive substances[J]. World Journal of Microbiol Biotechnology,2010,26(12):2 123-2 139.

[4] Lee H K, Lee J K, Kim M J, et al. Immobilization of lipase

on single walled carbon nanotubes in ionic liquid[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society,2010,31:650-652.

[5] Mitidieri S,Martinelli A H S,Schrank A,et al. Enzymatic detergent formulation containing amylase from *Aspergillus niger*; a comparative study with commercial detergent formulations[J]. Bioresource Technology,2006,97:1 217-1 224.

[6] Jeon J H, Kim J T, Kim Y J, et al. Cloning and characterization of a new cold-active lipase from a deep-sea sediment metagenome[J]. Applied Microbiology and Biotechnology,2009,81:865-874.

[7] 谈重芳,王雁萍,陈林海,等. 微生物脂肪酶在工业中的应用及研究进展[J]. 食品工业科技,2006,27(7):193-195.

[8] 东秀珠,蔡妙英. 常见细菌系统鉴定手册[M]. 北京:科学出版社,2001:364-390.

[9] Du W, Li W, Sun T, et al. Perspectives for biotechnological production of biodiesel and impacts[J]. Applied Microbiology and Biotechnology,2008,79(3):331-337.

[10] 谭擎天,刘文涛,李国英. 制革污泥处理技术的现状及研究进展[J]. 皮革与化工,2010,27(4):20-25.

[11] 沈 萍,范秀容,李广武,等. 微生物学实验[M]. 北京:高等教育出版社,1999:116-123.

[12] Kim S B, Yoon J H, Kim H, et al. A phylogenetic analysis of the genus *Saccharomonospora* conducted with 16S rRNA gene sequences[J]. International Journal of Systematic Bacteriology,1995,45:351-356.

[13] Rainey F A, Ward-Rainey N, Kroppenstedt R M, et al. The genus *Nocardiopsis* represents a phylogenetically coherent taxon and a distinct actinomycete lineage: proposal of *Nocardiopsiaceae* fam. nov[J]. International Journal of Systematic Bacteriology,1996,46:28-96.

[14] Rand D M. Thermal habit, metabolic-rate and the evolution of mitochondrial DNA[J]. Trends in Ecology & Evolution,1994,9:125-131.

[15] Kohne D E. Evolution of higher-organism DNA[J]. Quarterly Reviews Of Biophysics,1970,3:327-375.

[16] Moran N A. Accelerated evolution and Muller's ratchet in endosymbiotic bacteria[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 1996,93:2 873-2 878.

[17] Lynch M, Blanchard J L. Deleterious mutation accumulation in organelle genomes[J]. Genetica,1998,103:29-39.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0031-05

生物质炭施用量及水热条件对淹水土壤 CO₂ 释放的影响

花莉¹, 唐志刚¹, 洛晶晶¹, 贾卫华²

(1. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021; 2. 国家林业局 林产工业规划设计院, 北京 100010)

摘要:通过模拟土柱实验,向水稻土中添加质量分数分别为 0%(C0)、2%(C2)、5%(C5)、8%(C8)的生物质炭,并在不同淹水深度和温度下培养,旨在了解生物质炭的施用量及其水热条件对土壤 CO₂ 释放的影响,以期通过控制生物质炭的施炭量和改进农田管理措施,从而为农业温室气体碳减排提供依据. 研究发现:施加生物质炭对土壤 CO₂ 释放的抑制作用明显,与对照相比,2%、5%、8%施炭量处理的土壤 CO₂ 累计释放量分别降低了 5.1%、2.4%和 26.5%. 低施炭量对土壤 CO₂ 的释放降幅较少,而较高施炭量可能对抑制土壤 CO₂ 释放的效果更好;温度越高,土壤的呼吸作用越强,CO₂ 释放速率也越快;在昼夜变化上,土壤夜间 CO₂ 的释放速率要高于白天;就淹水深度而言,土壤灌水深度愈深,CO₂ 的释放速率愈低. 此外,还从施炭量和水热条件对土壤 CO₂ 和 CH₄ 释放的综合排放效应进行了展望.

关键词:生物质炭; 温度; 淹水深度; 水稻土; CO₂ 释放

中图法分类号:S141.6; X171.1 **文献标识码:**A

Effects of carbon dioxide emissions from waterlogged soils by biochar amendments and hydrothermal condition

HUA Li¹, TANG Zhi-gang¹, LUO Jing-jing¹, JIA Wei-hua²

(1. College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Survey & Planning Institute of State Forestry Administration, Beijing 100010, China)

Abstract:A waterlogged soil environment was simulated and added with mass fraction of 0% (C0), 2% (C2), 5% (C5), and 8% (C8) of biochar to paddy soils to realize the effects of carbon dioxide emissions by biochar amendments and hydrothermal condition under different irrigated water depths and culture temperature. It is aimed at decreasing agricultural greenhouse gases emissions by means of controlling biochar amendments and improving field management measures. The results showed that there is a significant inhibition of carbon dioxide emission from soils due to biochar amendment. Compared with the control, cumulative carbon dioxide emissions from soils by biochar addition of 2%, 5%, and 8% were reduced by 5.1%, 2.4% and 26.5% respectively. In terms of inhibition of carbon dioxide emission from

* 收稿日期:2013-09-26

基金项目:国家自然科学基金项目(41003042); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2011JK5001); 陕西省教育厅科技计划项目(2013JK0890); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:花莉(1978—),女,贵州兴义人,副教授,博士,研究方向:生物质炭作用于农业温室气体排放机理

soils by biochar amendment, higher biochar amendments might be better than lower amendments;with the higher temperature, the stronger soil respiration became, and the faster release rate of carbon dioxide was; on the change of daytime and nighttime about carbon dioxide emission, the former was higher than the latter; as far as irrigated water depth was concerned, a lower release rate of carbon dioxide depends on deeper irrigated water depth. Furthermore, the comprehensive effect on carbon dioxide and methane emissions from soils under different biochar amendments and hydrothermal condition also were discussed at last.

Key words:biochar; temperature; irrigated water depth; paddy soils; emissions of carbon dioxide

0 引言

目前,全球温室效应已成为社会关注的焦点.CO₂ 作为最主要的温室气体,对全球温室效应的贡献达 50%~60%^[1].大气中约 20%的 CO₂ 来源于农业活动及其相关过程^[2].据 IPCC(联合国政府间气候变化专门委员会)数据显示,2007 年农业温室气体排放约占全球总温室气体排放量的 17%^[3].其中,稻田生态系统作为农业 CO₂ 温室气体的主要排放源,在全球温室效应中起着重要作用.因此,控制稻田温室气体排放对缓解全球气候变暖问题具有重要意义.

据世界观察研究所的一篇报道^[4]称,通过改变农业耕作方式等 5 项措施可以减少土壤 25%的 CO₂ 释放量,其中包括向土壤中施加生物质炭.由于生物质炭在农业和环境保护中的巨大应用前景,以及对土壤碳的增汇减排作用,近几年来一直都是土壤学和环境科学的研究热点^[5].

已有研究^[6,7]表明,土壤中施用生物质炭,能明显改变土壤的理化性质和微生物活性,进而影响土壤 CO₂ 的释放.然而由于受生物质炭的种类、施炭量、土壤有机质含量以及土地利用方式等因素的影响,目前对生物质炭作用于土壤 CO₂ 释放的影响效应,各研究者的看法不一,也未曾有系统阐述生物质炭对土壤 CO₂ 释放影响机理的报道.

此外,土壤 CO₂ 释放本身还受温度、淹水深度、土地利用方式等外界条件的影响,因此很有必要从生物质炭添加量、农业管理等方面提出合理的调控措施,从而为促进稻田 CO₂ 温室气体的减排提供可靠依据.

1 材料与方法

1.1 研究区概况与供试土壤的基本信息

本实验土壤采自西北关中平原水稻田(34°2′

54″N,108°46′4″E),属渗育型水稻土,该地区年均气温 13.1℃,年均降水量约 660.6 mm.采样时为冬闲期,稻田表层无积水.采用 S 型取样,共分 16 点取土,采样时刨除 1 cm 表层土,取 2~15 cm 厚层的土壤,带回实验室.将取回来的水稻土,一部分置于聚乙烯自封袋 4℃下冷藏保存,测其理化性质.其余捣碎,剔除石子和枝叶,实验前先过 2 mm 筛.

土壤的有机碳测定参照重铬酸钾氧化-分光光度法:取风干土样 0.2 g,先后加入 0.1 g 的硫酸汞、8 mL 8 g/L 的重铬酸钾,再缓慢加入 7.5 mL 的浓硫酸,135℃消解 30 min,冷却后定容,于 585 nm 处测定其吸光度;土壤总氮采用半微量凯氏法,总磷采用碱熔-钼锑抗分光光度法,具体参照标准方法 HJ632-2011.

供试土壤的基本理化性质如表 1 所示.

表 1 供试土壤的基本理化性质

pH	含水率 /%	有机碳 /(mg·g ⁻¹)	总氮 /(mg·g ⁻¹)	总磷 /(mg·g ⁻¹)
6.43	21.76	21.66	1.04	0.19

1.2 生物质炭的基本信息

本实验所用生物质炭来自陕西亿鑫生物能源有限公司,炭化材料为果木废弃物.炭化温度为 450℃~700℃,基本理化性质如表 2 所示.

表 2 生物质炭的基本理化性质

pH	含水率 /%	有机碳 /(mg·g ⁻¹)	灰分 /%	平均粒径 /μm	电导率 /(μs·cm ⁻¹)	含碳量 /%
7.33	6.25	125.61	5.65	63.87	78.30	82.73

1.3 主要仪器

CO₂ 气体检测采用便携式红外 CO₂ 气体检测仪(HT4-ZDR-CJ,北京中西远大).

1.4 实验设计与装置

采用静态箱法^[8]设计加工,该装置整体呈圆柱形,由有机玻璃材料组成(如图 1 所示).顶部开口,并设有玻璃罩,中间用橡胶垫圈连接,玻璃罩、橡胶

垫和法兰均钻有一排螺丝孔,检测气体时用来实现密封。顶部玻璃罩向上开两个长嘴小孔,检测 CO₂ 时用来连接进气管和排气管。

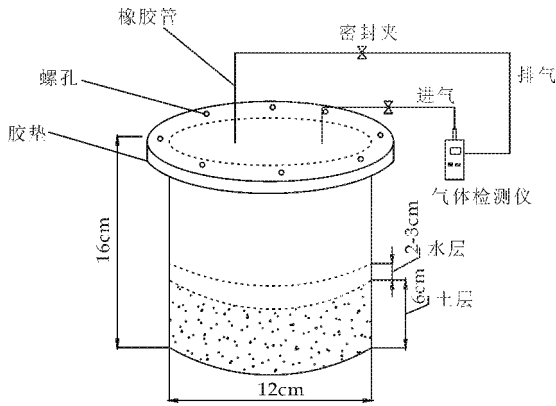


图 1 静态箱式实验装置

向上述每个装置里加入 0.5 kg 经预处理后的水稻土,以绝干质量为基准,分别添加土壤质量 2%(C2),5%(C5),8%(C8)的果木炭,同时设不加炭为对照(C0),每组处理设 3 个平行,气体 CO₂ 的释放量取其平均值。施用果木炭前,先将其粉碎并过 2 mm 筛,然后加水将炭土混匀,保证土壤淹水深度约为 2~3 cm。待培养超过 1 月后,每日测定土壤的 CO₂ 释放量。

1.5 CO₂ 的采集与测定

本实验培养时间自 2013 年 6 月初开始,9 月初结束。研究了第 51 d 至第 74 d 土壤 CO₂ 的释放量变化。每天密封时长为 9 h(密封时间若超过 20 h,CO₂ 浓度容易超仪器测定量程;密封时间若低于 9 h,各处理之间的数据差异不明显),主要集中在 11:00~20:00 之间。

CO₂ 的排放通量按下式计算^[9]:

$$F = \frac{M}{V_0} \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot H \cdot \frac{d_c}{d_t} \quad (1)$$

式中: F 为 CO₂ 排放通量($\text{mg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$), M 为气体的摩尔质量, P_0 和 T_0 为理想气体标准状态下的气压和温度, V_0 为 CO₂ 在标准状态下的摩尔体积($22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$), H 为静态箱气室高度, P 和 T 为采样时静态箱内的实际气压和温度, d_c/d_t 为静态箱内单位时间内 CO₂ 浓度的变化。

1.6 数据处理与分析

采用 origin8.5 对数据进行处理与绘图;不同因素与土壤 CO₂ 释放的相关性分析采用 SPSS 19.0 方差分析(ANOVA)。

2 结果与讨论

2.1 施炭量对淹水土壤 CO₂ 释放的影响

土壤根系呼吸和土壤微生物对有机质的氧化分解是土壤空气中 CO₂ 的主要来源^[10]。已有研究^[6,11,12]表明,生物质炭的添加对土壤 CO₂ 的释放有明显抑制作用,这主要是通过以下两个途径来实现:一是通过改变土壤的理化性质,如土壤的通透性、团聚体结构等,从而降低土壤的有机碳矿化速率;二是改变土壤微生物的活性,进而减少土壤呼吸代谢所产生的 CO₂。Randon 等^[13]指出,施加生物质炭可以显著提升土壤的稳定性碳库,降低土壤有机碳的矿化速率,从而达到增汇减排的目标。

图 2 和图 3 分别为不同施炭量处理在淹水条件下土壤 CO₂ 的排放通量和累计释放量。从图中可以看出,C2、C5、C8 处理的土壤 CO₂ 排放速率和累计排放量明显低于对照(C0),且高施炭量处理下土壤 CO₂ 的排放速率更低。淹水时间越长,土壤有机质特别是活性有机质被快速分解后,CO₂ 释放速率逐渐降低。由于培养过程中,每日温度变化对 CO₂ 释放速率影响较大,以及周期取样对土壤的扰动,短期内减少了土壤的厌氧程度,因而期间出现了 CO₂ 的释放速率周期性的波动。但与对照相比,2%、5%、8%施炭量处理的土壤 CO₂ 累计释放量分别降低了 5.1%、2.4%和 26.5%。显然,高施炭量对土壤 CO₂ 释放的抑制作用更为明显。

至于 C5 比 C2 的释放量略高,这可能是由于不同施炭量对土壤酶活性造成的差异(脱氢酶活性, $C0 > C5 > C2 > C8$,见图 4 所示)。土壤脱氢酶是一种氧化还原酶,可以反映土壤体系内活性微生物量以及其对有机物的降解活性。脱氢酶活性越高,土壤的微生物量和活性越强,对土壤有机质的分解作用可能也越强,CO₂ 的释放速率也越快。

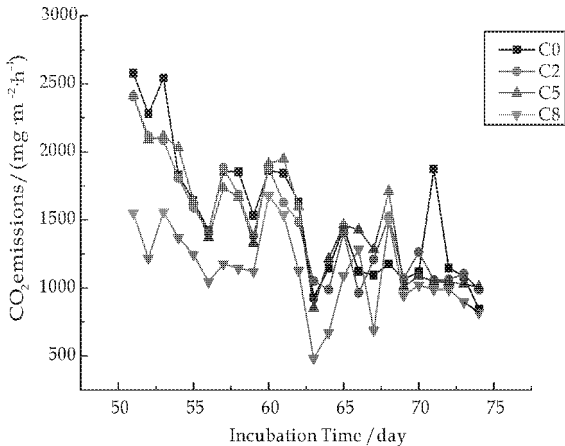


图 2 不同施炭量对淹水土壤 CO₂ 排放通量的影响

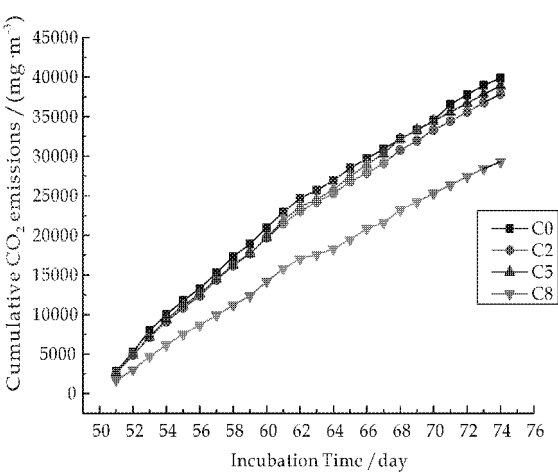


图 3 不同施炭量对淹水土壤 CO₂ 累计释放量的影响

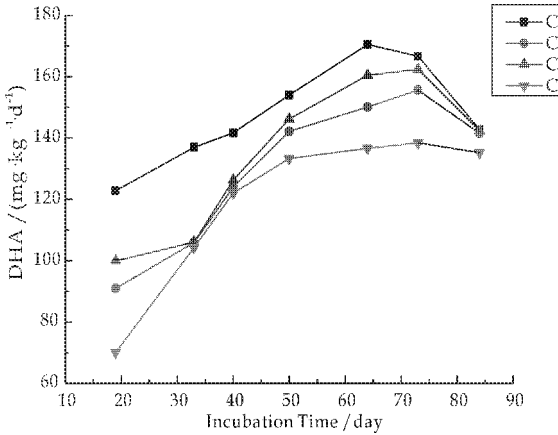


图 4 不同施炭量对土壤脱氢酶活性的影响

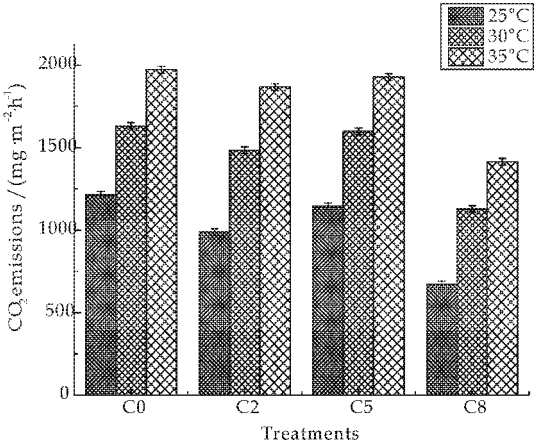


图 5 温度对淹水土壤 CO₂ 释放速率的影响

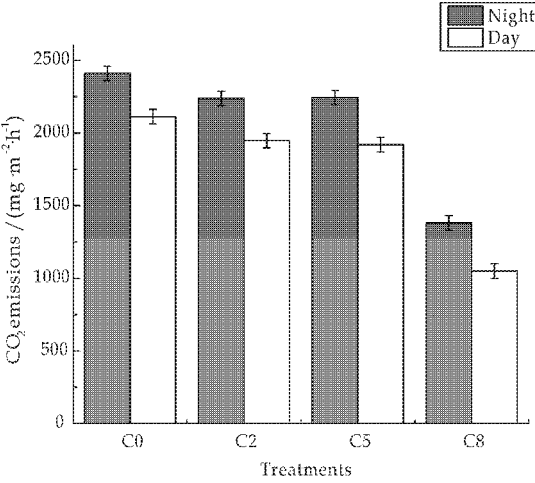


图 6 昼夜条件对土壤 CO₂ 释放速率的影响

2.2 温度和昼夜变化对淹水土壤 CO₂ 释放的影响

温度和水是影响土壤呼吸的两大重要环境因子^[14]。由图 5 可知,随着环境温度的升高,土壤 CO₂ 的释放速率明显增加,这归因于土壤根系和微生物的呼吸作用增强,土壤有机质的分解矿化速率加快。然而,同一温度条件下各处理之间 CO₂ 的释放速率趋势与施炭量对 CO₂ 释放的影响趋势一致。

图 6 为昼夜变化对不同施炭量处理土壤 CO₂ 释放速率的影响。显然,夜间土壤 CO₂ 释放速率要高于白天,这可能是因为夜晚土壤根系和微生物以呼吸作用为主;而白天有光照的存在,土壤微生物能够利用光合作用实现部分 CO₂ 转化。从昼夜温差来看,由于是模拟土柱实验,昼夜温差很小,基本上可以排除因温差而造成的 CO₂ 释放量差异。

2.3 淹水深度对土壤 CO₂ 释放的影响

土壤含水量的高低直接影响土壤的通透性和

微生物活性,当土壤水分增加到一定程度时,土壤呼吸速率则表现出下降的趋势^[15]。同时,过高的含水量会影响土壤中氧气的扩散,植物根系和好氧微生物的活性也会受到抑制^[16]。

而对于淹水稻田来说,土壤长期处于淹水,土壤根系和微生物的呼吸作用受到很大的抑制。这时土壤微生物对有机质的厌氧分解起重要作用,然而微生物的降解活性也依赖于一定的温度条件。灌水深度直接决定土壤与外界空气、温度的交换。如图 7 所示,灌水深度愈深,土壤温度和水层温度上升越慢^[17],土壤厌氧分解所产生的 CO₂ 量也越少,因而 CO₂ 的释放量表现为随灌水深度的增加而减少。

3 结论

综上所述,生物质炭的添加对淹水土壤 CO₂ 的释放量有明显的抑制作用,且高施炭量下的抑制效果更好;环境温度是影响土壤 CO₂ 释放的重要

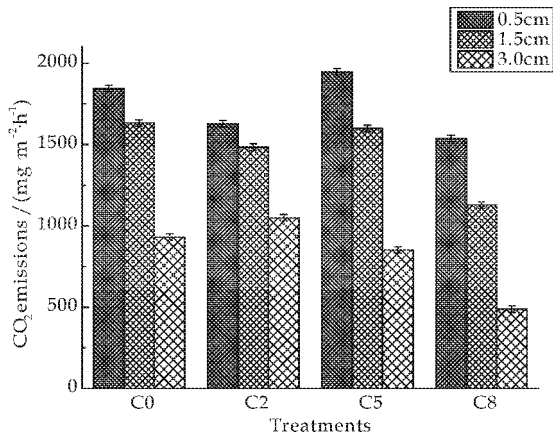


图 7 淹水深度对淹水土壤 CO₂ 释放速率的影响

因素,温度越高,CO₂ 释放速率越快;夜间 CO₂ 的释放量要高于白天;淹水深度与土壤 CO₂ 的释放呈反比,合理的灌溉措施有利于减少 CO₂ 温室气体的释放。

综合考虑 CO₂ 和 CH₄ 排放的温室效应,施加 8% 的生物质炭对土壤 CO₂ 的释放有较好的抑制作用。对于温度较高的外界条件下,应增加灌水深度从而减少 CO₂ 的释放。例如,在水稻抽穗期高温来临之前,应提高灌水深度,此举不仅可以减少高温热害作用^[18],还可以抑制土壤有机质的厌氧分解和产甲烷菌的活性。然而,灌水深度不断增加带来的另一个客观结果是,土壤的氧化还原电位越来越低,产甲烷潜力也会逐渐增强。因此,综合考虑,建议采用间歇灌溉的方式,在作物生长季增加淹水深度,在作物成熟期采取烤田措施。而在冬季,应采取免耕,并尽可能减少田间持水量,以减少 CO₂ 和 CH₄ 的综合排放效应。

参考文献

[1] 张玉铭,胡春胜,张佳宝,等. 农田土壤主要温室气体 (CO₂、CH₄、N₂O) 的源/汇强度及其温室效应研究进展 [J]. 中国生态农业学报,2011,19(4):966-975.

[2] Bouwman A F. Soils and the greenhouse effect[M]. New York: John Wiley and Sons,1990:61-127.

[3] IPCC. Contribution of working group III to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change[R]. Climate Change: Mitigation. Cambridge: Cambridge University Press,2007.

[4] Sara J. Scherr, Sajal Sthapit. Mitigating climate change through food and land use [C]//Worldwatch Institute Technical Report No. 179. Washington: Worldwatch Institute and Ecoagriculture Partners,2013:9-18.

[5] 袁金华,徐仁扣. 生物质炭的性质及其对土壤环境功能影响的研究进展[J]. 生态环境学报,2011,20(4):779-785.

[6] 花莉,金素素,唐志刚. 生物质炭输入对土壤 CO₂ 释放影响的研究[J]. 安徽农业科学,2012,40(11):6 501-6 503,6 540.

[7] Yuxue Liu, Min Yang, Yimin Wu, et al. Reducing CH₄ and CO₂ emissions from waterlogged paddy soil with biochar [J]. Journal of Soils and Sediments,2011,11(6):930-939.

[8] 刘孝富,王文杰,王 维,等. 嵌套式静态采样箱的设计及其在稻田甲烷通量监测中的应用[J]. 环境工程技术学报,2011,1(6):538-543.

[9] 卢 妍,徐洪文,宋长春. 植株密度对湿地植物生长及湿地生态系统 CO₂ 排放通量的影响[J]. 江苏农业科学,2011,39(5):487-490.

[10] 梁福源,宋林华,王 静. 土壤 CO₂ 浓度昼夜变化及其对土壤 CO₂ 排放量的影响[J]. 地理科学进展,2003,22(2):170-176.

[11] 匡崇婷. 添加生物质炭对红壤水稻土有机碳矿化和微生物量碳的影响[J]. 土壤,2012,44(4):570-575.

[12] Van Zwieten L, Singh B P, Joseph S, et al. Biochar and emissions of non-CO₂ greenhouse gases from soil, in: biochar for environmental management: Science and technology[M]. London: Earthscan,2009:227-249.

[13] Rondon M A, Molina D, Hurtado M, et al. Enhancing the productivity of crops and grasses while reducing greenhouse gas emissions through biochar amendments to unfertile tropical soils [C]//18th World Congress of Soil Science. USA: Philadelphia,2006:9-15.

[14] 寇太记,朱建国,谢祖彬,等. 大气 CO₂ 体积分数升高环境温度与土壤水分对农田土壤呼吸的影响[J]. 生态环境,2008,17(3):950-956.

[15] 彭家中,常宗强,冯 起. 温度和土壤水分对祁连山青海云杉林土壤呼吸的影响[J]. 干旱区资源与环境,2008,22(3):660-661.

[16] 唐英平. 土壤呼吸温度敏感性及土壤有机碳分解速率的研究[D]. 福州: 福建师范大学,2008.

[17] 李茂柏,曹黎明,程 灿,等. 水稻节水灌溉技术对甲烷排放影响的研究进展[J]. 作物杂志,2010(6):98-101.

[18] 张 彬,郑建初,黄 山,等. 抽穗期不同灌水深度下水稻群体与大气的温度差异[J]. 应用生态学报,2008,19(1):87-92.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0036-04

厌氧折流板反应器预处理生活污水研究

张安龙¹, 吴冰华², 王家宏²

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用厌氧折流板反应器(ABR)对生活污水进行预处理试验研究,确定最佳水力停留时间 HRT,并考察该工艺对生活污水中 COD、SS、TN、NH₄-N 和 TP 的去除效果及其影响因素. 研究表明:(1)最佳运行条件为 HRT 6 h.(2)在最佳运行条件下,污水中 COD_{Cr}、SS 的去除率分别稳定在 68.1%、88.3% 左右,实现了较好的预处理效果;对生活污水中 NH₄-N、TN 和 TP 的去除效果较差.

关键词:生活污水; 厌氧折流板反应器; 水力停留时间; 容积负荷; 最佳运行条件

中图法分类号:X703.1 **文献标识码:**A

Research on pretreatment of domestic sewage by anaerobic baffled reactor (ABR)

ZHANG An-long¹, WU Bing-hua², WANG Jia-hong²

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2. College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The pretreatment of anaerobic baffled reactor (ABR) was conducted to treat the domestic sewage. The optimum hydraulic retention time (HRT) was determined, and the COD, SS, TN, NH₄-N, TP removal efficiency and influencing factors of the process was investigated. The research results showed that the optimum operation conditions of the process were HRT 6 h. Under the optimum conditions, the process presented perfect COD_{Cr}, SS removal efficiency with about 75% and 88% of COD_{Cr} and SS can be removed respectively. NH₄-N, TN, TP removal efficiency of the process was unsatisfactory.

Key words: domestic sewage; anaerobic baffled reactor (ABR); hydraulic retention time; volume loading; the optimum process condition

0 引言

近年来,随着经济的迅速发展,人民生活水平的迅速提高及生活条件的明显改善,居民用水量日益加大,使得生活污水排放量不断增加. 生活污水

主要包括冲刷污水、生活洗涤污水、厨房污水和人畜粪便污水等,其主要特征有:(1)污水日排放量较小;(2)间歇排放,水质水量随季节、昼夜变化大,日变化系数达到 3.5~5.0;(3)基本不含重金属和有毒有害物质,但其中含有大量氮磷等污染物质;(4)

* 收稿日期:2013-09-24

基金项目:十二五国家科技支撑计划项目(2011BAC11B04);陕西省科学技术研究发展计划社发攻关项目(2013K13-01-07);咸阳市科技局科技计划项目(2011K10-03);陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:张安龙(1963—),男,陕西延安人,教授,研究方向:造纸工业废水生物处理

悬浮物浓度较高,有机物浓度低;(5)B/C 在 0.5 左右,属于易降解污水^[1];(6)管网收集系统不健全.若不加处理而直接排放,不但污染水体,增加市政管网建设的负担,还浪费了大量的再生水水源.据统计,95% 以上的生活污水或粪便废水被直接排放到地下或江河湖泊^[2].

目前,成熟的生活污水处理技术如序批式活性污泥反应器(SBR)、生物膜反应器等^[3],由于投资大、能耗高、运行费用高、管理难度大等原因,在农村难以推广应用,因此寻求一种高效节能的废水处理工艺十分必要.与传统好氧工艺相比,厌氧工艺具有以下特点:(1)不需要曝气系统,大大降低了造价和运行、维护费用;(2)水力条件良好,能有效降解有机物,具有污泥消化池的功能,剩余污泥产生量少,能实现污水、污泥一次处理.厌氧折流板反应器(ABR)是 MCCARTY 及其合作者在厌氧生物转盘反应器的基础上改进开发出来的一种新型高效厌氧反应器,由于分割多级串联结构使其具有良好的水力特性、耐冲击负荷及良好固体截留能力^[4,5].近年国内外对 ABR 的研究较为活跃,但一般局限于处理高浓度有机废水的研究,对低浓度生活污水的研究在国内报道很少,仅在国外有个别运行先例^[6-9].Mahmoud N 等的研究证明 ABR 在处理生活污水方面具有很好的效果^[10].将厌氧处理和以人工湿地为代表的生态处理相结合,是因地制宜、经济合理的农村废水处理方法.ABR 作为预处理单元,可以增强系统的抗冲击能力,降低有机负荷和悬浮物浓度,从而提高后续生态处理系统的处理负荷,减缓堵塞问题,提高使用寿命.

本实验采用厌氧折流板反应器对生活污水进行预处理,研究了不同水力停留时间和有机负荷对反应器出水水质的影响,为其在实际工程中应用提供理论性指导.

1 实验部分

1.1 试验用水

试验用水取自陕西科技大学生活区排放的生活污水,经粗筛网过滤后作为试验用水.试验用水水质情况如表 1 所示.

表 1 试验用水水质情况

温度 /℃	SS /(mg·L ⁻¹)	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	TN /(mg·L ⁻¹)	氨氮 /(mg·L ⁻¹)	总磷 /(mg·L ⁻¹)
20~30	150~380	100~450	35~65	15~32	2~6

1.2 指标测定方法

COD_{Cr}:重铬酸钾滴定法^[11];NH₄-N:纳氏试

剂分光光度法^[11];TN:碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法^[11];TP:钼酸铵分光光度法^[11];SS:干热恒重法(105℃烘干称重)^[11];温度:水银温度计.

1.3 实验装置

厌氧折流板反应器(ABR, Anaerobic Baffled Reactor)实验装置如图 1 所示. ABR 由有机玻璃制成,有效容积为 21.6 L. 反应器分为 3 个隔室,每个隔室由上下流室组成,隔室下部的折板角度为 135°,以减少水流死角,实现布水均匀.反应器上部进水,上部出水.反应器安装在恒温水浴箱中,通过 WMZK-01 型温度控制仪控制温度在(35±1)℃.

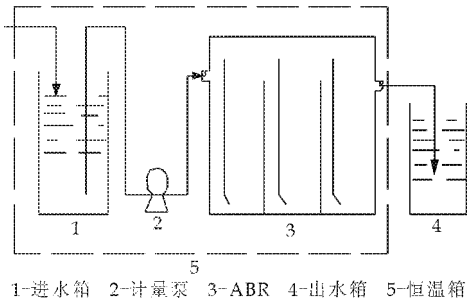


图 1 实验装置图

1.4 反应器的启动

ABR 反应器内的接种污泥取自西安市某污水处理厂的厌氧池,污泥浓度 MLSS 为 31.2 g·L⁻¹,其中 MLVSS 占 53.6%,在(35±1)℃恒温培养箱中培养.每隔两天加一次新鲜营养液,同时每隔 2 h 搅拌一次,发现有大量气泡产生时,则污泥培养成熟.污泥培养成熟后,将污泥量为反应器体积 1/10 的成熟污泥加入到 ABR 反应器中,其中第一隔室投放相对多些,剩余污泥均匀投入二三隔室,添加新鲜营养液,静置 1 d.

采用低负荷启动方式.启动初期间歇进水,固定水力停留时间为 24 h,每天进水 10 h,20 天后开始连续进水,废水流量控制在 1.5 L·h⁻¹左右.40 天后反应器底部污泥呈灰白色,显微镜观察到大量产酸细菌和产甲烷细菌.60 天后,ABR 反应器的各隔室都形成稳定的污泥床,污泥呈黑褐色,出水较清澈,COD_{Cr} 的去除率稳定在 63% 左右,说明此时 ABR 反应器已经成功启动.

2 结果与讨论

2.1 最佳水力停留时间的确定及其容积负荷对处理效果的影响

在进水水质保持不变的情况下,研究系统的最

佳水力停留时间 HRT,进而在最佳反应条件下,考察不同容积负荷对生活污水处理效果的影响.

2.1.1 最佳水力停留时间的确定

不同水力停留时间的实验结果如图 2 和图 3 所示.

从图 2 可知,随着水力停留时间的增加,出水 COD_{Cr} 浓度逐渐降低,COD_{Cr} 的去除率逐渐提高.这主要是因为水力停留时间的延长,使微生物与水中的有机物充分接触,从而有效降解水中有机污染物,达到出水 COD_{Cr} 浓度降低的效果.但当 HRT 大于 6 h 时,COD_{Cr} 去除率变化不大,基本稳定,即厌氧反应在一定程度上不受反应时间的控制,这与厌氧的去除机理有关,在这一阶段主要是相对分子质量较大的有机污染物的分解过程,从形式上和性质上发生变化,而在数量上变化较小^[12]. Yu^[13] 的研究结果表明,要达到去除 SS 的目的,HRT 必须大于 5 h.由图 3 可知,当 HRT=6 h 时,SS 可以得到较好的去除,且随着 HRT 的增加,去除率不断增大.综合考虑处理效果与投资费用,选取 6 h 为最佳水力停留时间.

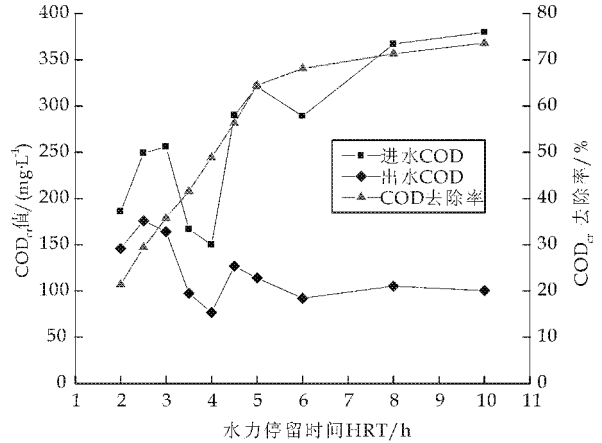


图 2 水力停留时间对 COD_{Cr} 去除效果的影响

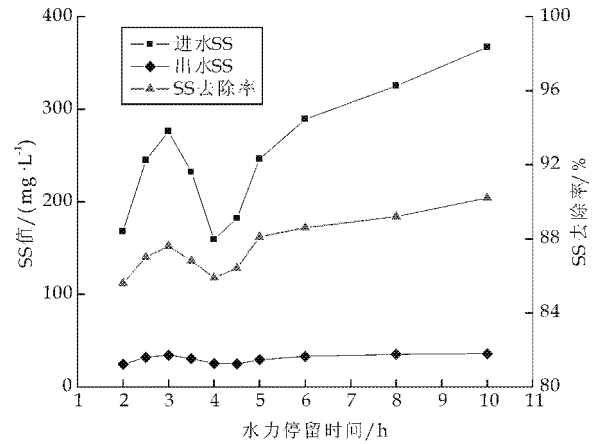


图 3 水力停留时间对 SS 去除效果的影响

2.1.2 容积负荷对处理效果的影响

水力停留时间固定为 6 h,通过改变进水 COD_{Cr} 浓度,容积负荷随之变化,实验结果如图 4 所示.由图 4 可知,提高进水有机物浓度对 COD_{Cr} 和 SS 去除率影响不大,说明 ABR 反应器具有较强的抗冲击负荷能力.这主要因为 ABR 独特的隔室结构,折流板迫使水流上下折流,改善了泥水接触效果,提高了 COD 的去除率,更适合于低浓度有机废水(如生活污水)的厌氧处理.

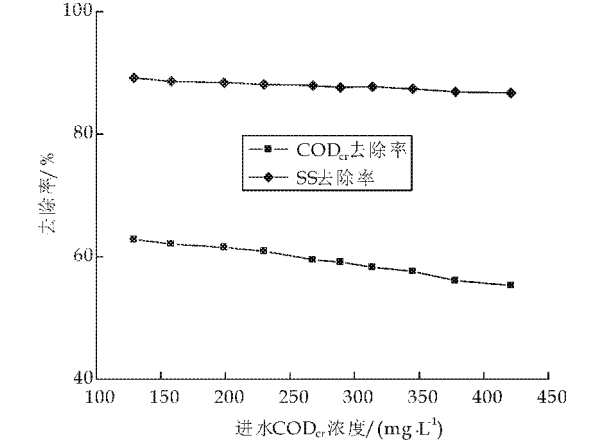


图 4 容积负荷对处理效果的影响

2.2 最佳工艺条件下连续运行时进出水水质分析
在最佳工艺条件(水力停留时间为 6 h)下,连续运行 40 d,实验结果如图 5、图 6、图 7、图 8 和图 9 所示.

2.2.1 对 COD_{Cr} 的去除效果

由图 5 可知,生活污水进水 COD_{Cr} 波动较大(100~450 mg/L),经过 ABR 反应器的预处理后,COD_{Cr} 平均去除率稳定在 68.1%左右,说明该工艺对生活污水具有较好的预处理效果.

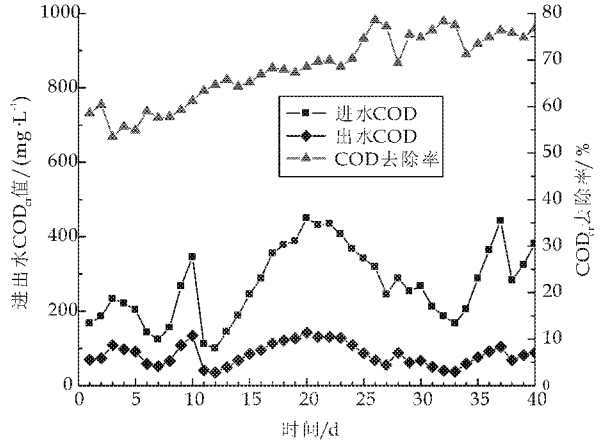


图 5 最佳工艺条件下连续运行时 ABR 进、出水中 COD_{Cr} 及其去除率的变化

2.2.2 对悬浮物 SS 的去除效果

ABR 反应器作为处理低浓度生活污水的预处理阶段,对悬浮物 SS 的处理效果如图 6 所示. 由图 6 可知,由于微生物对大分子物质的吸附及降解作用,经 ABR 反应器的预处理后,水中 SS 得到较高的去除. 虽然进水悬浮物的波动较大,但经 ABR 预处理后,出水 SS 较低,且基本稳定在 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下. 进水悬浮物 SS 质量浓度越高,其去除率越高,由此可知,ABR 系统对悬浮物 SS 具有良好的截留效果.

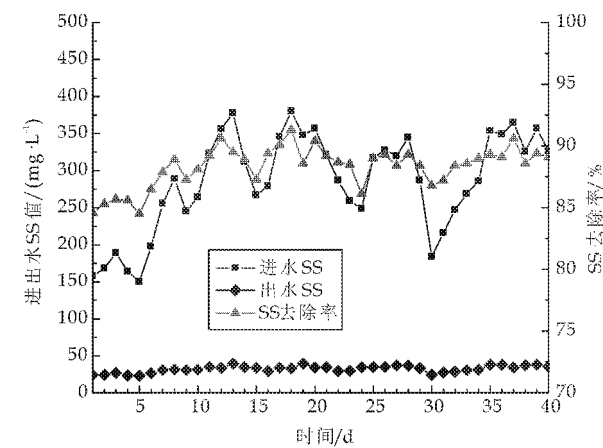


图 6 最佳工艺条件下连续运行时 ABR 进、出水中 SS 及其去除率的变化

2.2.3 对氨氮和总氮的去除效果

在最佳反应条件下连续运行 40 d,进出水氨氮及总氮的浓度均隔天测定,测定结果分别如图 7、图 8 所示.

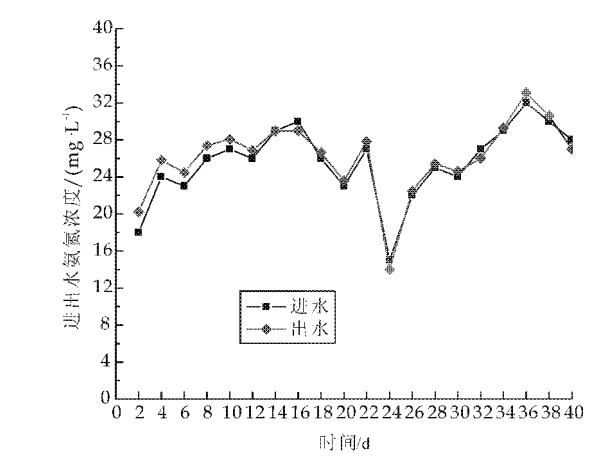


图 7 最佳工艺条件下连续运行时 ABR 进、出水中氨氮质量浓度的变化

由图 7 可知,ABR 反应器对氨氮基本没有去除效果,氨氮浓度略微下降主要是由微生物的同化作用和厌氧氨氧化造成. ABR 反应器对氨氮的去除率甚至出现负值,主要由于水体中的有机氮在厌氧条件下通过厌氧菌的作用转化为氨氮,从而使氨氮含量上升;而氨氮在无氧或缺氧条件下无法向

NO_2^- 和 NO_3^- 转化,因而难以去除.

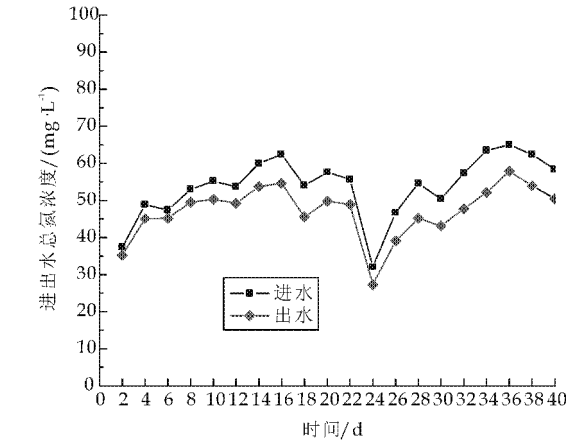


图 8 最佳工艺条件下连续运行时 ABR 进、出水中总氮质量浓度的变化

由图 8 可知,ABR 反应器对 TN 的去除效果很小,对 TN 的平均去除率仅为 13.2%. 总氮的去除主要是由微生物的同化作用合成自身蛋白质及厌氧反硝化作用变为氮气造成的.

对有脱氮要求的生活污水处理系统,ABR 必须与好氧处理单元联用,组成厌氧-好氧处理系统才能有效除氮.

2.2.4 对总磷的去除效果

在最佳反应条件下连续运行 40 d,进出水总磷的浓度均隔天测定,测定结果和图 9 所示.

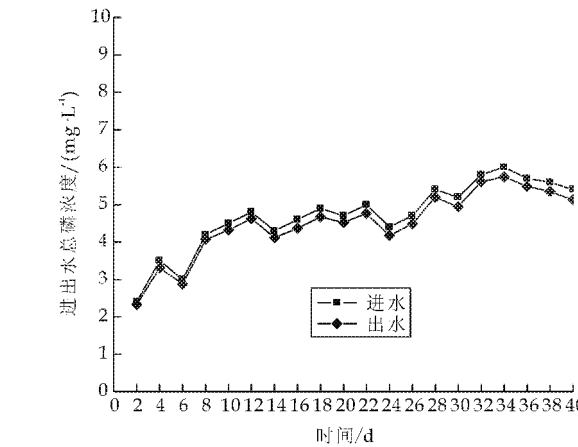


图 9 最佳工艺条件下连续运行时 ABR 进、出水中总磷质量浓度的变化

由图 9 看出,ABR 反应器的除磷效果不好,去除率仅为 4.3% 左右,主要是由微生物的同化作用造成的. ABR 同其他厌氧反应器一样,只能产生释磷作用(将有机磷转化为磷酸盐),对有除磷要求的生活污水处理系统,ABR 也必须与好氧处理单元联用,组成厌氧-好氧处理系统(含排泥过程)才能有效去除磷.



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0040-05

旱田黄土中氯吡硫磷的超声辅助-机械振荡提取 及紫外、气相检测方法比较研究

范春辉¹, 贺磊¹, 王家宏¹, 马宏瑞¹, 唐志刚¹, 薛喜东²

(1. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021; 2. 南开大学 环境科学与工程学院, 天津 300071)

摘要:以模拟氯吡硫磷污染旱田黄土为研究对象, 尝试建立相应的氯吡硫磷紫外检测法, 并与气相色谱法进行结果对比, 采用超声辅助-机械振荡法强化氯吡硫磷提取效果并进行样品实测. 研究发现: 紫外分光光度法测定氯吡硫磷的标准曲线为 $y=0.0092x-0.0026$, 相关系数 r 为 0.9998, 紫外法和气相法的精密度、准确度等参数接近. 在实验条件下, 超声辅助-机械振荡法能显著提高黄土氯吡硫磷的提取效果, 回收率为 50.20%~61.70%, 认为黄土组分 (尤其是有机组分) 的吸附效应是导致回收率结果偏低的重要因素. 紫外分光光度法可以用于旱田黄土氯吡硫磷的检测分析.

关键词:氯吡硫磷; 紫外分光光度法; 旱田黄土; 气相色谱法

中图分类号:O434.2; X53

文献标识码:A

Ultrasonic-assisted extraction of chlorpyrifos from arid loess and UV-GC analysis

FAN Chun-hui¹, HE Lei¹, WANG Jia-hong¹, MA Hong-rui¹,
TANG Zhi-gang¹, XUE Xi-dong²

(1. College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2. College of Environment Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The ultraviolet spectrophotometry (UV) was established to reveal the chlorpyrifos concentration, the results achieved by UV spectrophotometry and gas chromatography (GC) were analyzed, and the concentration of chlorpyrifos, extracted from arid loess with ultrasonic-assisted treatment, was investigated with UV spectrophotometry. The results showed: the standard curve of chlorpyrifos by UV spectrophotometry is $y=0.0092x-0.0026$ with coefficient of r 0.9998. The experimental parameters of precision and accuracy are similar by UV and GC methods. The ultrasonic-assisted treatment is effective for the extraction process of chlorpyrifos in arid loess (recovery rates vary from 50.20% to 61.70%), and the organic components in loess is believed to be an important reason for the low values of recovery rates. The UV spectrophotometry is appropriate for chlorpyrifos analysis in arid loess.

Key words: chlorpyrifos; ultraviolet spectrophotometry; arid loess; gas chromatography

* 收稿日期: 2013-07-28

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目(2012M511968); 陕西省教育厅科研计划项目(12JK0474)

作者简介: 范春辉 (1982-), 男, 黑龙江汤原人, 讲师, 博士, 研究方向: 污染环境修复技术

0 引言

氯吡硫磷($C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$)又名毒死蜱、乐斯本,是 20 世纪 60 年代中期美国陶氏化学公司研发的一种广谱杀虫剂^[1],已成为世界上生产量和使用量最大的农药品种之一,在我国多个地区得到了广泛应用.目前,田间喷洒农药的总体利用率相对较低,部分农药会富集于农产品体内和土壤体系中,造成较严重的农药残留污染,并最终通过食物链的循环危害人体健康^[2].鉴于此,如何对农药残留进行有效检测,便成为一个亟待解决的首要问题.

气相色谱法灵敏度高、分析速度快、应用范围广,已成为农药类物质定量分析的重要方法^[3].毛应明^[4]利用 SPE 和 GC-NPD 方法研究了氯吡硫磷在小麦植株及其生长土壤中的残留特性,证实该方法对氯吡硫磷的最小检出量为 1.2×10^{-12} g.谢慧^[5]通过 GC-FPD 建立了氯吡硫磷残留的测定方法,发现氯吡硫磷的保留时间为 1.74 min,变异系数小于 5%.但气相色谱法确实也存在某些不足之处,比如在测定不同样品时,需要不同类型的色谱柱和载气,导致实验操作过程略显繁琐,同时实验仪器比较昂贵,可能会限制该技术的实际推广和应用.氯吡硫磷有效成分的化学名称为 O, O-二乙基-O-(3, 5, 6-三氯-2-吡啶基)硫代磷酸酯,分子结构中含有生色团(双键),能够对紫外光产生特征吸收.因此,可以尝试使用紫外分光光度法测定氯吡硫磷含量.

目前,从土壤中提取农药残留的前处理方法有索氏提取、超临界流体萃取、超声波提取、加速溶剂萃取、机械振荡提取等,其中超声波辅助提取法效率高、时间短、操作易、成本低,更适用于批次土壤样品农药残留的连续提取^[6].西北旱田黄土区是我国重要的粮食、蔬菜和水果产地,随着农业生产的不断发展,黄土农药污染状况愈发严重.氯吡硫磷是黄土区旱田广泛使用的农药品种,深入研究并建立适用于旱田黄土区氯吡硫磷残留提取的技术方法,对于明确典型地区氯吡硫磷残留的环境行为、寻求适合的污染环境修复技术都具有重要的理论和现实意义.本文首先尝试建立氯吡硫磷的紫外分光检测法,从灵敏度、准确度、精密度等方面检验方法的适用性,同时采用超声辅助-机械振荡法强化旱田黄土氯吡硫磷的提取效果并进行样品实测,力图为同类研究提供参考.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

紫外-可见分光光度计,气相色谱仪,数控超声波发生器,低速台式离心机,恒温振荡器, pH 计.氯吡硫磷标准品,40%氯吡硫磷乳油.实验用水为桶装纯净水,其余试剂为分析纯或色谱纯.

1.2 供试土壤

供试土壤为黄土,采集于 2013 年 3 月,采集地点为陕西科技大学教学区南侧树林-草坪植被带.使用五点取样法采集 0~20 cm 土壤表层样品,挑出砂砾、石块、植物根茎等杂物,过 1 mm 孔径尼龙筛.将过筛后的 1 kg 土样装入聚乙烯塑料专用样品袋,贴标签,放于 4℃冰箱中保存备用.供试土壤基本理化性质如下: pH 值为 8.10,有机质含量为 $22.92\text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,含水率为 12.60%.

1.3 实验方法

1.3.1 氯吡硫磷最大吸收波长

以石油醚为溶剂,配制浓度为 $40\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯吡硫磷溶液,在 250~400 nm 波长范围内进行扫描,确定氯吡硫磷的最大吸收波长.

1.3.2 氯吡硫磷标准曲线

称取 $0.1 \pm 0.001\text{ g}$ 氯吡硫磷,以石油醚为溶剂定容至 100 mL,即得 $1\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯吡硫磷储备液,保存于 4℃冰箱中备用.使用时,将储备液稀释成浓度分别为 10、20、30、40、50、60、70、80 和 90 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯吡硫磷-石油醚溶液,在最大吸收波长下测定溶液吸光度,绘制标准曲线.

1.3.3 紫外法灵敏度分析

准确配制浓度分别为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50、100 和 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯吡硫磷-石油醚溶液,在以提高准确度、降低溶液浓度相对误差的前提下,分析紫外分光光度法对氯吡硫磷的浓度检出限和灵敏度.

1.3.4 紫外法与气相法可靠性比较

以石油醚为溶剂稀释储备液,分别配制浓度为 25、37.5、62.5、75、100、120、125 和 150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯吡硫磷溶液.为了真实反映检测方法的可行性,人为调控氯吡硫磷溶液浓度间距不同.采用紫外分光光度法和气相色谱法验证结果的可靠性,每个样品做五次重复,以平均值为结果.其中氯吡硫磷气相色谱法的测定条件如下^[7]: DB 1701 石英毛细管柱 30 m×0.53 mm×0.25 mm,电子检测器;进样口温度 250℃,柱温 250℃,检测器温度 310

℃;载气(N₂)流速 40 mL·min⁻¹,进样量 1 μL.

1.3.5 旱田黄土氯吡硫磷的提取

分别取 1±0.01 g 风干过筛的黄土样品装入 8 个锥形瓶中,各加入 5 mL 纯净水改善土壤溶解性;将锥形瓶分为两组,每组 4 个.同时做空白对照.向每组锥形瓶中依次加入 25 mL 浓度分别为 10 mg·L⁻¹、30 mg·L⁻¹、60 mg·L⁻¹和 90 mg·L⁻¹的氯吡硫磷溶液,保鲜膜封口.平衡 2 h 后,其中一组于 120 r·min⁻¹摇床中振荡 120 min (无超声辅助),另外一组于超声辅助条件下强化提取效果,其中超声功率 100 w、超声温度 25 ℃、超声时间 120 min.将实验得到的样品于 5 000 r·min⁻¹离心 5 min,再用 25 mL 石油醚提取 3 次,紫外分光光度法测定溶液吸光度并计算氯吡硫磷回收率.

2 结果与讨论

2.1 氯吡硫磷最大吸收波长

氯吡硫磷分子具有双键结构和特征能级,能够吸收紫外光产生 π→π* 或 n→π* 跃迁. Hebert 认为^[8]:氯吡硫磷对于 290 nm 左右波长的紫外光具有吸收作用,可以通过紫外分光光度法测定氯吡硫磷含量.由图 1 可知:在紫外扫描波长为 250~400 nm 范围内发现一个较强吸收峰,峰形完整,基线平稳,平滑度较好,最大吸收波长 λ_{max} 在 292.5 nm,可以定性为氯吡硫磷吸收峰.

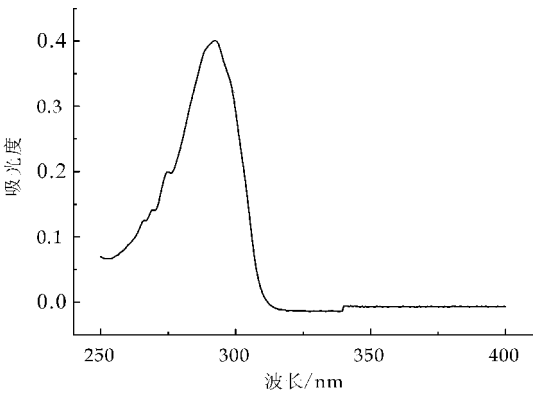


图 1 氯吡硫磷的紫外吸收图谱

2.2 氯吡硫磷标准曲线

在 292.5 nm 波长下测得氯吡硫磷浓度与吸光度线性关系结果见图 2. 标准曲线的线性方程为 y=0.009 2x-0.002 6,相关系数 r 为 0.999 8. 这说明在实验条件下,氯吡硫磷溶液浓度与吸光度线性关系良好,初步说明使用紫外分光光度法测定氯吡硫磷是可行的.

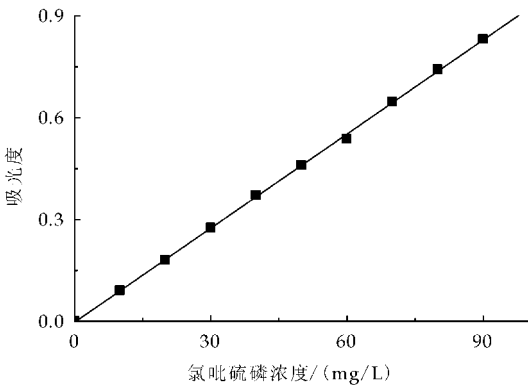


图 2 氯吡硫磷标准曲线

2.3 紫外法灵敏度

灵敏度指在浓度线性范围内标准曲线的斜率,是衡量实验方法的重要技术指标.由表 1 可知:在氯吡硫磷浓度小于 0.2 mg·L⁻¹时,无法检测出氯吡硫磷的吸光度;而当氯吡硫磷浓度为 100 mg·L⁻¹时,吸光度值达到了 0.873. 氯吡硫磷在天然土壤中的半衰期从几天到几百天不等^[9],这表明土壤氯吡硫磷的残留浓度不会很高.在氯吡硫磷浓度为 0.2~100 mg·L⁻¹范围内,线性方程(y=0.008 7x+0.011 9)的拟合系数 r 为 0.999 2. 因此,本文所建立的紫外分光光度法对于检测中低浓度(0.2~100 mg·L⁻¹)氯吡硫磷是可行的,可以预期有较大的实际应用潜力.

表 1 氯吡硫磷紫外检测的灵敏度

浓度/(mg·L ⁻¹)	0.2	0.5	1.0
吸光度	0.003	0.006	0.014
浓度/(mg·L ⁻¹)	2.0	5.0	10
吸光度	0.046	0.072	0.090
浓度/(mg·L ⁻¹)	20	50	100
吸光度	0.180	0.459	0.873
浓度/(mg·L ⁻¹)	200		
吸光度	1.926		

2.4 紫外法可靠性

采用紫外分光光度法和气相色谱法测定氯吡硫磷含量,比较两种方法的可靠性,实验结果见表 2 和表 3. 研究发现:对于氯吡硫磷的定量分析,紫外法和气相法测定结果的绝对误差分别波动于-3.4~-0.3 mg·L⁻¹和-4.16~1.32 mg·L⁻¹之间,说明这两种方法的准确度都较高,紫外法测定结果略好.随着添加浓度的增加,绝对误差和相对误差值有增大的趋势,表明紫外法对中低浓度氯吡硫磷检测效果更好.紫外法和气相法测定过程的相对标准偏差较小,测定结果较集中,说明两种方法的精密度较好.总体来看,对于氯吡硫磷的测定,紫外法的分析结果是可以接受的.

表 2 紫外法测定氯吡硫磷可靠性检验

添加浓度 /(mg·L ⁻¹)	实测浓度 /(mg·L ⁻¹)	绝对误差 /(mg·L ⁻¹)	相对误差 /%	相对标准 偏差/%
25	24.50	-0.50	-2.00	0.85
37.5	37.20	-0.30	-0.80	2.10
62.5	60.10	-2.40	-3.84	1.62
75	72.10	-2.90	-3.87	1.48
100	98.50	-1.50	-1.50	1.37
120	117.80	-2.20	-1.83	1.36
125	121.90	-3.10	-2.48	2.38
150	146.60	-3.40	-2.27	1.26

表 3 气相法测定氯吡硫磷可靠性检验

添加浓度 /(mg·L ⁻¹)	实测浓度 /(mg·L ⁻¹)	绝对误差 /(mg·L ⁻¹)	相对误差 /%	相对标准 偏差/%
25	25.34	0.34	1.36	0.60
37.5	37.28	-0.22	-0.59	0.92
62.5	63.56	1.06	1.70	0.43
75	73.96	-1.04	-1.39	0.41
100	101.32	1.32	1.32	0.85
120	115.84	-4.16	-3.47	0.63
125	124.43	-0.57	-0.46	1.08
150	148.09	-1.91	-1.27	1.68

2.5 旱田黄土氯吡硫磷的提取

采用机械振荡和超声辅助-机械振荡法提取黄土氯吡硫磷结果见图 3。实验结果表明:机械振荡法对氯吡硫磷的提取回收率为 32.80%~45.20%,而超声辅助-机械振荡法的回收率为 50.20%~61.70%。超声辅助能明显改善氯吡硫磷的提取效果,较低浓度氯吡硫磷的回收率略好。任丽萍^[10]和郎印海^[11]认为:超声辅助能提高土壤农药和有机卤化物的提取效率,原因在于超声波的空化作用能促进传质和吸附质在土壤表面的解吸效应。本文的研究也初步证明了这一点,但从实验结果来看,本文的氯吡硫磷回收率结果偏低。

对于土壤农药回收率过低的问题,诸多学者也得出了类似的研究结果。比如朱雪梅^[12]采用索氏提取法得到的有机氯农药回收率在 42.15%~84.18%之间,即使使用加速溶剂萃取法获得的结果也仅在 72.18%~93.12%之间;采用不同净化方法测定水稻土中 8 种有机氯农药回收率仅为 42.50%~84.80%^[13]。一般认为,影响土壤农药回收率的因素可能涉及到基质效应、操作过程的损失(瓶壁吸附、萃取不完全、挥发降解等)、土壤组分的吸附效应等方面。笔者曾经研究过早田黄土对氯吡硫磷的吸附行为,发现黄土原样和去除有机质后的旱田黄土对氯吡硫磷的吸附量分别为 0.903 3 mg·g⁻¹和 0.537 3 mg·g⁻¹,本文认为土壤组分(尤其是有机组分)的吸附作用是导致氯吡硫磷回收率偏低的重要因素。上述一系列研究说明:紫外分光光度法在测定旱田黄土氯吡硫磷方面是可行的,

预期可以通过完善和改进提取条件增强该方法的实用性。

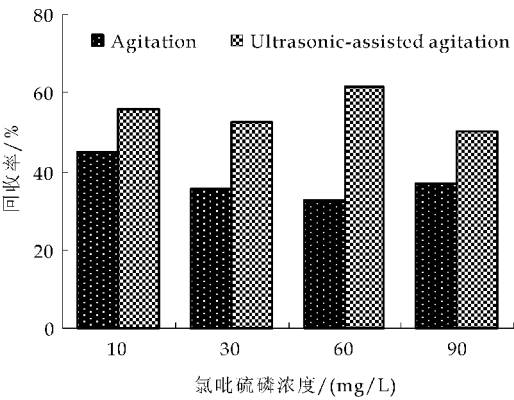


图 3 机械振荡和超声辅助-机械振荡法对氯吡硫磷回收率的影响

3 结论

(1)紫外分光光度法测定氯吡硫磷是可行的,氯吡硫磷最大吸收波长在 292.5 nm,标准曲线方程为 $y=0.009\ 2x-0.002\ 6$,相关系数 r 为 0.999 8。

(2)本文所建立的紫外分光光度法对于检测中低浓度(0.2~100 mg·L⁻¹)氯吡硫磷效果更好,在准确度、精密度等方面能够取得与气相色谱法接近的实验效果。

(3)相比于常规的机械振荡法,超声辅助-机械振荡法能显著提高旱田黄土氯吡硫磷的回收率(50.20%~61.70%),认为土壤有机组分的吸附作用是导致氯吡硫磷回收率偏低的重要因素。

参考文献

[1] Moutushi D,Devashis S,Raktim P,et al. Effect of chlorpyrifos on microbial biomass and activities in tropical clay loam soil[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2010,160(1/2/3/4):385-391.

[2] Deepali L. K, Fulekar M H. Rhizosphere remediation of chlorpyrifos in mycorrhizospheric soil using ryegrass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 172(2/3):1 344-1 350.

[3] Suresh N S,Ramavati P, Aruna D,et al. Effect of dissociation energy on ion formation and sensitivity of an analytical method for determination of chlorpyrifos in human blood, using gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS in MS/MS)[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2006,253(1/2):48-57.

[4] 毛应明,王学松,沈伟健,等. 毒死蜱在小麦植株及土壤环境中的残留特性[J]. 环境科学研究, 2007, 20(5): 105-109.

[5] 谢 慧,朱鲁生,王 军,等. 水体和甘蓝及土壤中毒死蜱残留检测方法[J]. 环境化学,2012,31(8):1 268-1 274.

[6] Goncalves C, Alpendurada M F. Assessment of pesticide contamination in soil samples from an intensive horticulture area, using ultrasonic extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Talanta,2005,65(5):1 179-1 189.

[7] 李界秋,黎晓峰,沈方科,等. 毒死蜱在土壤中的环境行为研究[J]. 中国农学通报,2007,23(1):168-171.

[8] Hebert V R, Hoonhout C, Miller G C. Use of stable tracer studies to evaluate pesticide photolysis at elevated temperatures[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000,48(5):1 916-1 921.

[9] Horwood M A. Rapid degradation of termiticides under field conditions[J]. Australian Journal of Entomology, 2007,46(1):75-78.

[10] 任丽萍,周启星,宋玉芳,等. 污染土壤和底泥中可提取态有机卤化物的分析方法研究[J]. 环境科学学报,2002,22(6):701-705.

[11] 郎印海,蒋 新,赵振华,等. 土壤中 13 种有机氯农药超声波提取方法研究[J]. 环境科学学报,2004,24(2):291-296.

[12] 朱雪梅,崔艳红,郭丽青,等. 用加速溶剂提取仪提取污染土壤中的有机氯农药[J]. 环境科学,2002,23(5):113-116.

[13] 朱雪梅,郭丽青,崔艳红,等. 污灌水稻土有机氯农药残留分析的样品净化[J]. 环境化学,2002,21(2):177-182.

(上接第 39 页)

3 结 束 语

(1)随着水力停留时间的延长,COD_{Cr}去除率逐渐提高,但当 HRT 大于 6 h 时,COD_{Cr}去除率基本稳定;当 HRT=6 h 时,SS 可以得到较好的去除,且随着 HRT 的增加,去除率不断增大. 综合考虑,ABR 反应器的最佳水力停留时间选为 6 h.

(2)进水有机负荷的变化对 COD_{Cr}、SS 去除率的影响不大,说明 ABR 反应器具有较强的抗冲击负荷能力.

(3)在最佳工艺条件下,ABR 作为生活污水的预处理单元,对生活污水中 COD_{Cr}、SS 的去除率分别稳定在 68.1%、88.3%左右,实现了较好的预处理效果,且与好氧处理工艺相比,大大降低了处理成本. 但 ABR 处理系统的脱氮除磷作用很小,氮磷的去除主要是由水中微生物的同化作用合成自身蛋白质造成的.

参 考 文 献

[1] 张彬彬,李艳菊,王开春,等. 厌氧折流板反应器-生物接触氧化组合工艺处理生活污水研究[J]. 环境污染与防治, 2012,34(8):21-25.

[2] 郑 戈,李景明,张幽英,等. 中小城镇生活污水净化沼气工程产业化发展对策研究[J]. 中国沼气,2002,20(3):28-30.

[3] 刘荣荣,杨 波,周建冬,等. 厌氧颗粒污泥启动复合式厌氧折流板反应器的研究[J]. 环境工程学报,2009,3(1):103-107.

[4] 王建芳,沈耀良,宋小康. 改进型厌氧折流板反应器预处理农村生活污水效能研究[J]. 水处理技术,2012,38(8):69-72.

[5] Ji G D, Sun T H, Ni J R, et al. Anaerobic baffled reactor (ABR) for treating heavy oil produced water with high concentrations of salt and poor nutrient[J]. Bioresource Technology,2009(100):1 108-1 114.

[6] 沈耀良,王宝贞. 废水生物处理新技术理论与应用[M]. 北京:中国环境科学出版社,2001:73.

[7] 王建龙,韩英健,钱 易. 折流式厌氧反应器(ABR)的研究进展[J]. 应用与环境生物学报,2000,6(5):490-498.

[8] 刘大银,毕亚凡,李庆新,等. ABR 反应器处理生活污水的研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版),2003,37(4):514-517.

[9] 沈耀良. 厌氧折流板反应器在废水处理中的研究与应用[J]. 苏州科技学院学报(工程技术版),2003,16(2):9-17.

[10] Mahmoud N, Zeeman G, Gijzen H, et al. Anaerobic sewage treatment in a one-stage UASB reactor and a combined UASB-Digester system[J]. Water Research,2004,38:2 348-2 358.

[11] 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]. 北京:中国环境科学出版社,2002.

[12] 王 森,张安龙. 草浆中段废水水解酸化预处理的研究[J]. 中国造纸,2007,26(5):25-28.

[13] Yu H, Anderson G K. Performance of a combined anaerobic reactor for municipal wastewater treatment at ambient temperature resource[J]. Conservation and Recycling,1996,17:259-271.



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0045-06

TiO₂/SiO₂ 核壳结构微粒的合成及超疏水防紫外线功能织物的制备

薛朝华, 张 平, 姬鹏婷, 贾顺田

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以正硅酸乙酯为前驱体,采用溶胶-凝胶法在纳米 TiO₂ 表面包覆 SiO₂ 壳层,制备 TiO₂/SiO₂ 核壳结构复合微粒,并将其负载在涤纶织物上,然后对织物进行疏水化处理,得到具有超疏水和防紫外线双重功能的织物.采用透射电子显微镜对复合微粒进行了表征;采用扫描电子显微镜对涤纶及处理后的涤纶织物的表面形貌进行了观察;采用视频光学接触角测量仪对涤纶织物表面的润湿性能进行测试;对织物超疏水性能的稳定性以及织物的紫外线防护性能进行了研究.结果表明:TiO₂/SiO₂ 复合微粒在纤维表面的负载不仅极大地提高了纤维表面的粗糙性,有利于超疏水表面的形成,并且由于 TiO₂ 的引入使织物获得了良好的紫外线防护性能;SiO₂ 壳层对 TiO₂ 的包覆降低了 TiO₂ 的光催化作用,从而有效地提高了超疏水表面的紫外光照射稳定性.

关键词:二氧化钛;二氧化硅;超疏水;防紫外线;核壳结构微粒

中图法分类号:TB334

文献标识码:A

Preparation of TiO₂/SiO₂ core-shell particles and their coating on fibers for superhydrophobic textiles with UV-shielding property

XUE Chao-hua, ZHANG Ping, JI Peng-ting, JIA Shun-tian

(College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: TiO₂ particles were coated with SiO₂ using tetraethyl orthosilicate as precursor by Sol-Gel to form TiO₂/SiO₂ core-shell particles. The as-obtained composite particles were loaded on the surface of poly(ethylene terephthalate) (PET) textiles via a process of dip-pad-dry, followed by hydrophobization to fabricate superhydrophobic textiles with UV-shielding property. The morphologies of the composite particles were characterized by transmission electron microscopy. The morphologies of PET textiles were observed by using scanning electron microscope, and the surface wetting property of PET textiles was measured by video optical contact angle system. The stability of the superhydrophobicity and the UV property of the textiles were also investigated. The results showed that loading of composite particles roughened the fibers to favour the realization of superhydrophobicity, and improved the UV-shielding property of the textiles due to the incorporation of TiO₂. And importantly, the

* 收稿日期:2013-09-14

基金项目:国家自然科学基金项目(51372146);教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-12-1042);教育部科学技术研究重点项目(212171);陕西省科技厅重大科技创新专项计划项目(2011ZKC05-7)

作者简介:薛朝华(1974—),男,贵州清镇人,教授,研究方向:纤维基有机/无机纳米复合材料及界面功能材料的制备

coating of SiO_2 on TiO_2 lowered the photoactivity of TiO_2 , thus improved the UV durability of the superhydrophobicity on the textiles.

Key words: titanium dioxide; silica; superhydrophobic; UV-shielding; core-shell particles

0 引言

润湿性是固体表面的重要特征之一,它取决于表面的化学组成和形态结构^[1]. 近几年来,在织物基材上构筑超疏水表面受到了广泛地关注. 超疏水纺织品具有特殊的浸润性,即水滴在织物表面的接触角大于 150° ,并在其表面易于滚动^[2,3]. 具有紫外线防护性能的超疏水织物是重要的户外保护用品,正受到研究人员的广泛关注^[4]. 防紫外线超疏水纺织品在工业、医疗、军事和日常生活中具有广泛的应用. 近年来,这个领域已经成为研究的热点之一.

制备超疏水纺织品的关键技术有两点^[5-7]: (1) 在表面构筑微纳粗糙结构,即提高表面的微观粗糙度; (2) 对其进行低表面能处理. 目前,在织物表面构筑微纳粗糙结构的方法主要有: 溶胶-凝胶法^[8-12]、层层组合法^[13,14]、水热生长法^[15-17]、纳米微粒负载法^[18-20]、聚合物接枝法^[21,22]等. 迄今为止,获得最佳防紫外线效果的织物的生产方法是涂银胶法,如日常生活中的太阳伞,但银胶受水浸渍会脱落.

Liu^[23]等在棉织物表面负载氧化锌/二氧化硅制备防紫外线超疏水棉织物. 首先,在棉织物表面做氧化锌晶种,通过水热生长法在其表面生长氧化锌纳米棒,再在氧化锌纳米棒表面沉积二氧化硅壳,以屏蔽氧化锌的光催化降解性;最后,用十八烷基三甲氧基硅烷进行疏水化修饰得到防紫外线超疏水棉织物. 整理后的棉织物具有很好的紫外线防护性,其 UPF 为 101.51,同时其超疏水性具有很好的光稳定性. Xue^[24]等在涤纶织物表面负载氧化锌/二氧化硅微粒,再对其进行疏水整理得到防紫外线超疏水棉织物.

上述研究中主要利用了 ZnO 的紫外线吸收性能. 众所周知,纳米 TiO_2 同样具有优良的紫外线屏蔽作用. 本研究正是利用纳米 TiO_2 赋予织物紫外线防护性能,采用溶胶-凝胶法在纳米 TiO_2 表面包覆 SiO_2 壳层得到 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 核壳结构复合微粒. 该复合微粒具有紫外线吸收性能,同时 TiO_2 纳米颗粒的光催化作用受到屏蔽,将其负载织物表面并进行疏水化整理得到具有超疏水和防紫外线双重功能的织物.

1 实验部分

1.1 材料及试剂

(1) 材料: 涤纶机织物 ($16\text{ s}+16\text{ s}\times 10\text{ s}$, 84×35 , 230 g/m^2).

(2) 药品: 纳米 TiO_2 (P25), 德国赛纳米二氧化钛 P25; 氯化钠 (AR), 天津市河东区红岩试剂厂; 聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDPA, 含量 40%), 海宁市黄山化工有限公司; 聚苯乙烯磺酸钠 (PPS, 含量 20%), 上海喜润化学工业有限公司; 无水乙醇 (AR), 天津市河东区红岩试剂厂; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, AR), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 十六烷基三甲氧基氯化铵 (1631, $\geq 99\%$), 厦门先端科技有限公司; 六偏磷酸钠 (SH, AR), 天津市福晨化学试剂厂; 25% 氨水 (AR), 天津市滨海科迪化学试剂厂; 正硅酸乙酯 (TEOS, AR), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 正十六烷基三甲氧基硅烷 (CP), 杭州斯隆材料科技有限公司.

1.2 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 核壳结构复合微粒的制备

1.2.1 电解质层层自组合法制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 核壳结构微粒

将 0.5 g 纳米 TiO_2 分散在 50 mL 体积分数为 10% 的乙醇水溶液中, 滴加 5 mL 质量浓度为 1 g/L 含摩尔浓度为 0.5 mol/L 氯化钠的 PDPA 溶液, 磁力搅拌 20 min, 离心水洗 3 次, 再滴加 5 mL 质量浓度为 1 g/L 含摩尔浓度为 0.5 mol/L 氯化钠的 PSS 溶液, 磁力搅拌 20 min, 离心水洗 3 次, 重复上述过程可控制电解质的层数.

用氨水调节 pH 值至 9 左右, 然后向溶液中滴加 1.8 mL TEOS 和 50 mL 无水乙醇的混合溶液, 4 h 滴完, 磁力搅拌, 30°C 下反应 24 h 后, 离心水洗至 pH 为 7 左右. 分别制备了电解质层数为 2、4、6 的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 核壳结构复合微粒, 用 $\text{TiO}_2/\text{PE}_j/\text{SiO}_2$ 表示, 其中 PE 代表电解质, j 代表电解质的层数.

1.2.2 直接包覆法制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 核壳结构微粒

将 0.25 g TiO_2 分散在 50 mL 体积分数为 10% 的乙醇水溶液中, 超声分散 15 min, 滴加分散剂 (分别为 1631、PVP、SH). 磁力搅拌 20 min. 用氨水调节 pH 值至 9 左右, 然后向溶液中滴加 2.5

mLTEOS 和 50 mL 无水乙醇的混合溶液,4 h 滴完,磁力搅拌,30 ℃ 下反应 24 h,离心水洗至 pH 为 7 左右.

1.3 将复合微粒负载在织物上

将复合微粒整理液及纳米 TiO₂ 分散液的固含量调节到 0.4%. 对涤纶织物进行碱减量处理(碱减量工艺为:NaOH 20g/L,促进剂 1 227 2 g/L,浴比 40:1,温度 90 ℃,时间 60 min).

首先把涤纶减量织物浸渍于质量浓度为 1 g/L 含摩尔浓度为 0.5 mol/L 氯化钠的 PDDA,10 min 后水洗,用轧车轧匀(轧余率为 70%~80%),在 80 ℃ 下烘干,再将织物浸渍于固含量为 0.4% 的复合微粒整理液中,10 min 后用轧车轧匀(轧余率为 70%~80%),在 80 ℃ 下烘干,重复三次,最后在 150 ℃ 下焙烘 2 min.

1.4 对织物进行疏水化处理

配制疏水处理液(质量分数为 1% 的正十六烷基三甲氧基硅烷的无水乙醇溶液),将负载了复合微粒的涤纶碱量织物浸渍于疏水处理液中,10 min 后用轧车轧匀(轧余率为 70%~80%),再在 80 ℃ 下烘干,重复三次,最后在 150 ℃ 下焙烘 5 min.

1.5 测试与表征

(1)复合微粒形貌表征:将复合微粒超声分散在去离子水中,然后将分散液滴在铜网上,常温下放置 15 min,采用透射电子显微镜(H-600,HITACHI,日本)对复合微粒进行形貌观察.

(2)织物形貌表征:将织物剪成小块用导电双面胶贴在样品盘上,然后进行溅射喷金,通过扫描电子显微镜(TM-1000,日本)观测涤纶织物.

(3)织物的紫外线屏蔽效果:采用双光束紫外-可见分光光度计(UV1900、上海佑科,中国).将织物放置在双光束紫外-可见分光光度计样品槽上垂直放置测试,扫描波长 200~800 nm.

(4)超疏水性的耐紫外线稳定性测试:紫外线灯(UV 灯,型号:300W,Osram,德国)辐射 290~370 nm 波长范围的紫外线.

将织物在紫外灯下照射不同时间后,观察样品疏水性的变化.用水滴静态接触角来表征样品的疏水性,用视频光学接触角测试仪(WCAs,型号:OCA20,Dataphysics,德国)进行测试.

水滴大小主要采用 5 μL,但是当织物不能把水滴沾下来时采用 8 uL. 每个样品的接触角数据都是通过对同一样品表面上 5~6 个不同位置进行测试后计算平均值.

2 结果与讨论

2.1 复合微粒的形貌

从图 1(a)可以看出,纳米 TiO₂ 颗粒的粒径在 20 nm 左右,其粒径大小分布均匀,有一定程度的团聚.经过 SiO₂ 直接包覆后,从图 1(b)中可以看出,TiO₂ 表面形成了一层 SiO₂ 壳层,其厚度大约为 10 nm 左右.图中 SiO₂ 壳层的厚度不均匀且不规整,TiO₂/SiO₂ 核壳结构不是很明显,有待进一步证明.

图 1(c)~(e)是采用电解质层层自组合法制备的核壳结构复合微粒的透射电镜,依次为 TiO₂/PE₂/SiO₂、TiO₂/PE₄/SiO₂、TiO₂/PE₆/SiO₂.从图中可以看出用电解质层层自组合法制备的 TiO₂/SiO₂ 核壳结构微粒其粒径大约在 20 nm 左右.SiO₂ 壳层不是很明显,但某些地方可以看到 SiO₂ 壳层,其厚度不一,形貌不规整,同时还有一部分是共混的.

由上述结果可知直接包覆法制备的 TiO₂/SiO₂ 复合微粒核壳结构最明显.

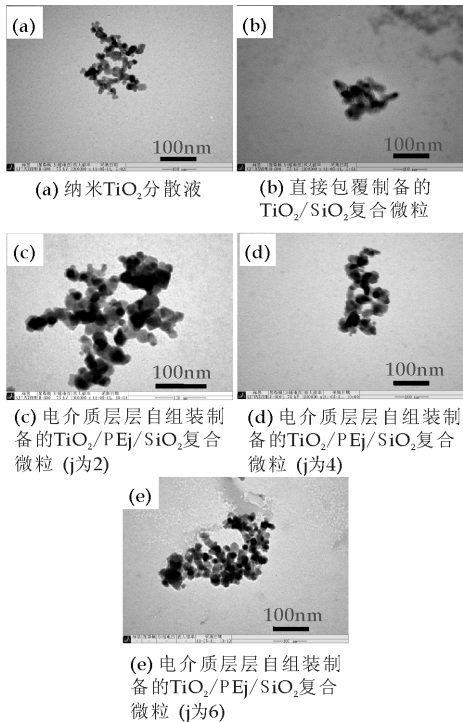


图 1 微粒的透射电镜图

2.2 织物表面的形貌

从图 2(a)可以看出,经碱量处理后的涤纶纤维其表面失去原来的光泽,出现了挖蚀的斑痕.图 2(b)是负载纳米 TiO₂ 后涤纶纤维的扫描电镜图,由图可知在涤纶纤维表面稀稀疏疏地负载了一定

数量的纳米 TiO_2 颗粒,但是纳米 TiO_2 在纤维表面的负载不均匀.图 2(c)是负载直接包覆法制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 后涤纶纤维的扫描电镜图,由图知纤维表面紧密地负载了一层 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 颗粒,颗粒分布均匀.

图 2(d)~(f)是负载电解质层层自组装法制备的 $\text{TiO}_2/\text{PE}_j/\text{SiO}_2$ (j 依次为 2、4、6).由图可知,随电解质层数的增加,颗粒的粒径越小,纤维表面负载的 $\text{TiO}_2/\text{PE}_j/\text{SiO}_2$ 颗粒越紧密.由此可知,可通过控制负载微粒的尺寸来调节纤维表面的粗糙化程度.

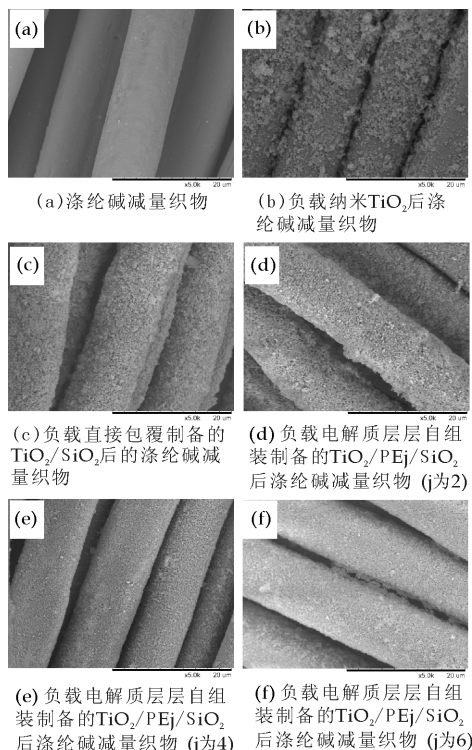


图 2 织物的扫描电镜图

图 3 为负载了直接包覆制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 颗粒后涤纶纤维的能谱图.图 3 中出现 Au 元素是由于制样时喷金引起的,其中 Si 元素峰明显,说明负载在涤纶碱量织物上的颗粒含有 Si 元素,进一步证明了纳米 TiO_2 表面包覆了 SiO_2 .

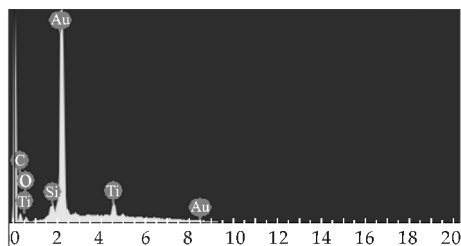


图 3 负载了直接包覆制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 颗粒后涤纶纤维的能谱图

2.3 织物表面的润湿性能

图 4(a)表示的是 $8\ \mu\text{L}$ 水滴在负载了直接包覆制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 核壳结构微粒的涤纶碱量织物上的形态,其静态接触角为 160.4° .图 4(b)~(c)表示的是 $5\ \mu\text{L}$ 水滴在负载了直接包覆 PVP 改性和 1631 改性制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 核壳结构微粒的涤纶碱量织物上的形态,其静态接触角依次为 162.5° 、 161.6° .(d)~(f) 是 $8\ \mu\text{L}$ 水滴在负载了电解质层层自组装制备的 $\text{TiO}_2/\text{PE}_j/\text{SiO}_2$ 核壳结构微粒的涤纶碱量织物上的形态,其静态接触角依次为 163.3° 、 164.0° 、 159.6° .由结果可知,整理后的涤纶织物其静态接触角都大于 150° ,达到了超疏水对静态接触角的要求.

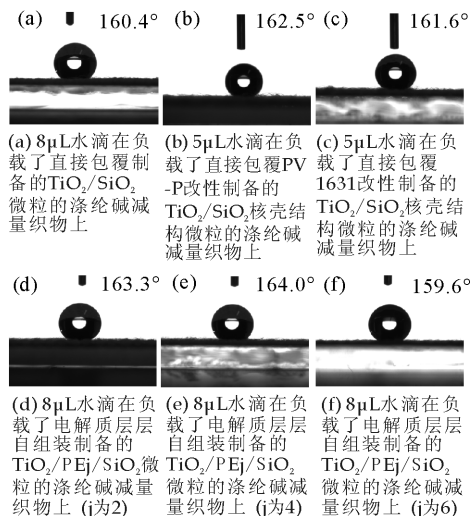


图 4 水滴在织物表面的形态

2.4 织物表面超疏水性能的稳定性

图 5 表示的是不同时间紫外灯照射下整理后涤纶碱量织物的静态接触角的变化.其反映的是负载在涤纶碱量织物上 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合微粒光催化性能的强弱.

由图 5 可知,在紫外灯照射 $30\ \text{min}$ 后,负载纳米 TiO_2 的整理后涤纶碱量织物的静态接触角下降得最快,负载 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 及 $\text{TiO}_2/\text{PE}_j/\text{SiO}_2$ 的整理后涤纶碱量布样的静态接触角没有很明显的变化,但有轻微波动.

负载 TiO_2 的整理后涤纶碱量织物经过 $30\ \text{min}$ 紫外灯照射后,其静态接触角下降到 70.5° ,织物由超疏水变为亲水;而负载 $\text{TiO}_2/\text{PE}_j/\text{SiO}_2$ 的整理后涤纶碱量织物经过 $30\ \text{min}$ 紫外灯照射后,其静态接触角仍在 150° 以上,织物仍具有超疏水性.

这说明本实验成功地在纳米 TiO_2 表面包覆

了一层 SiO_2 , 且 SiO_2 能一定程度地屏蔽纳米 TiO_2 的光催化性能, 降低纳米 TiO_2 对低表面能物质正十六烷基三甲氧基硅烷的光催化降解作用, 因此提高了超疏水防紫外线织物的紫外稳定性。

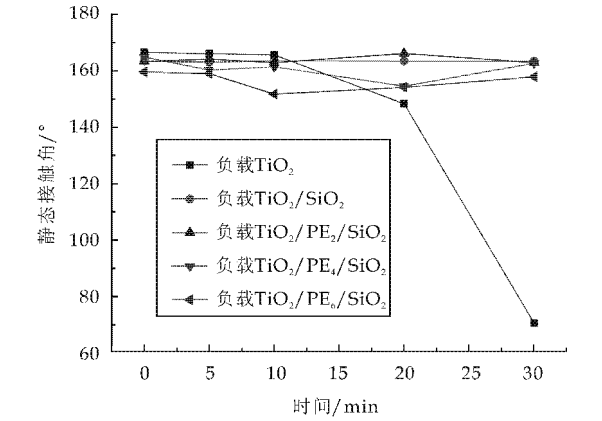


图 5 负载 TiO_2 及电解质层层自组装法制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 超疏水涤纶碱量织物在不同时间紫外灯照射下静态接触角的变化

为了更进一步表征 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合微粒光催化性能以及不同制备方法对 TiO_2 的光催化性能屏蔽的影响, 本实验对整理后的涤纶碱量织物在紫外灯照射下由超疏水变成亲水所用时间做了研究, 具体实验结果见表 1 所示。

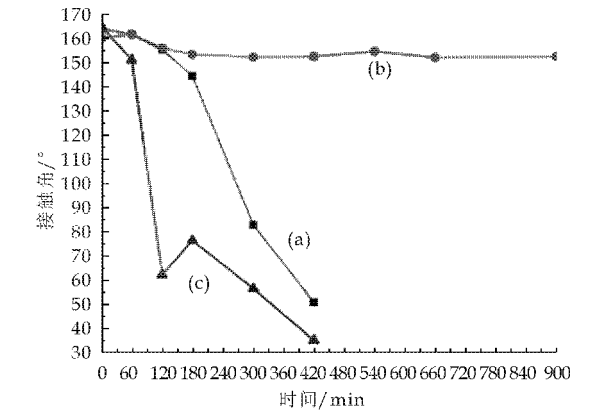
由表 1 可知, 负载了纳米 TiO_2 颗粒的整理后涤纶碱量织物在紫外灯下照射 30 min 后疏水性能消失; 负载了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 颗粒的整理后涤纶碱量织物在紫外灯下照射 180 min 后疏水性能消失; 负载了 $\text{TiO}_2/\text{PE}_j/\text{SiO}_2$ 颗粒的整理后涤纶碱量织物在紫外灯下照射 120 min 后疏水性能消失。

由此可见, 纯 TiO_2 的光催化性能高, 在紫外灯照射下能有效地分解低表面能物质, 使织物失去超疏水性, 而在 TiO_2 表面包覆 SiO_2 能一定程度上屏蔽 TiO_2 的光催化性。其中直接包覆法制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合微粒的光催化性能比电解质层层自组装法制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合微粒低, 这与图 1 中结果吻合。故后面的实验将在直接包覆法的基础上改善。

表 1 整理后涤纶碱量布由超疏水变成亲水所需的紫外灯照射时间			
样品	负载 TiO_2	负载 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	负载 $\text{TiO}_2/\text{PE}_j/\text{SiO}_2$
时间/min	30	180	150

图 6 是负载采用不同分散剂制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合微粒的整理后碱量涤纶织物, 在不同时间紫外线照射下接触角的变化。其中, (a) 分散剂为 1631, (b) 分散剂为 PVP, (c) 分散剂为 SH。

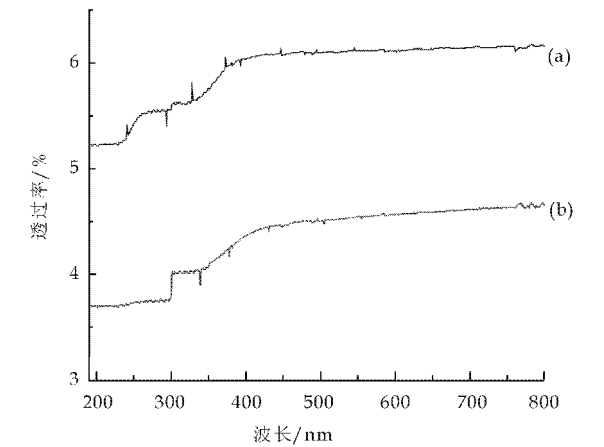
由图 6 可知, 负载直接包覆法 PVP 改性制备的 $\text{TiO}_2/\text{PVP}/\text{SiO}_2$ 复合微粒的整理后涤纶织物在紫外灯照射下接触角变化最小, 具有很好的紫外线稳定性, 有一定的实用价值。因为 PVP 的烷基长链具有一定的疏水性, 而其环状结构上的羰基具有较强的亲水性。因此, PVP 在 TiO_2 的分散过程中起分散剂的作用, 促进了 TiO_2 的分散。同时, 由于附着于 TiO_2 表面的 PVP 分子中羰基可以与 TEOS 水解形成的 SiO_2 之间形成强烈的氢键, 有利于 SiO_2 在 TiO_2 表面的包覆。



a: 分散剂为 1631; b: 分散剂为 PVP; c: 分散剂为 SH
图 6 负载直接包覆法制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 超疏水织物在不同时间紫外灯照射下静态接触角的变化

2.5 织物表面的紫外线防护性能

图 7 表示的是碱量率为 40.3% 的碱量涤纶织物整理前后在波长 190~800 nm 之间的透过率。



a: 涤纶碱量织物; b: 负载了直接包覆 PVP 改性制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的涤纶碱量织物

图 7 涤纶织物处理前后的透过率曲线
其中, (a) 表示涤纶碱量织物; (b) 表示负载了直接包覆法 PVP 改性制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 颗粒的整理后涤纶碱量织物。

由图 7 可知,波长在 200~340 nm 之间时,未整理的碱量率为 40.3% 的涤纶织物的透过率大约为 5.25% 左右,而负载了直接包覆法 PVP 改性制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 颗粒的整理后涤纶织物的透过率大约为 3.75% 左右。

结果表明,负载了直接包覆 PVP 改性制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 颗粒的整理后涤纶织物的紫外线透过率与碱量涤纶织物相比大大地降低了,这说明负载了直接包覆 PVP 改性制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 颗粒的整理后涤纶织物具有一定的防紫外线性能。

3 结论

本研究制备了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合微粒. 将其负载在涤纶纤维表面,一方面提高织物表面的粗糙度,另一方面赋予织物一定的防紫外线性能,对该织物进行低表面能处理可以获得涤纶织物超疏水防紫外线功能表面。

采用直接包覆法用 PVP 改性制备的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合微粒,其紫外线稳定性能好,能有效地提高超疏水表面的紫外光照射稳定性,对户外用纤维材料超疏水表面功能稳定性的保持具有积极的作用。

参考文献

- [1] 叶金兴. 具有荷叶效应的超疏水纺织物[J]. 现代纺织技术, 2010(2): 52-54.
- [2] Anish T, Wonjae C, Minglin M, et al. Designing superoleophobic surfaces[J]. Science, 2007, 318(5 856): 1 618-1 622.
- [3] Yang L, Long L, Junqi S, et al. Bioinspired self-healing superhydrophobic coatings[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49: 6 129-6 133.
- [4] Lingling W, Xintong Z, Yang F, et al. Bioinspired preparation of ultrathin SiO_2 shell on ZnO nanowire array for ultraviolet-durable superhydrophobicity[J]. Langmuir, 2009, 25(23): 13 619-13 624.
- [5] Hozumi A, Osamu T. Preparation of ultra water-repellent films by microwave plasma-enhanced CVD[J]. Thin Solid Films, 1997, 303(1-2): 222-225.
- [6] Shibuichi S, Yamamoto T, Onda K, et al. Super water and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure[J]. J. Colloid Interface Sci., 1998, 208(1): 287-294.
- [7] Yue L, Weiping C, Bingqiang C, et al. Two-dimensional hierarchical porous silica film and its tunable superhydrophobicity[J]. Nanotechnology, 2006, 17(1): 238.
- [8] 薛朝华, 贾顺田, 张 静. 二氧化钛溶胶-凝胶法制备含氟

- 超疏水棉织物[J]. 印染, 2009, 35(23): 1-4.
- [9] Wei D, Anjian X, Yuhua S, et al. Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics with UV protection based on CeO_2 particles[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50(8): 4 441-4 445.
- [10] 李正雄, 邢彦军, 戴瑾瑾. 棉织物溶胶-凝胶法的超疏水整理[J]. 印染助剂, 2008, 25(9): 31-34.
- [11] 高琴文, 刘玉勇, 朱 泉, 等. 棉织物无氟超疏水整理[J]. 纺织学报, 2009, 30(5): 78-81.
- [12] 庄 伟, 蔡再生, 徐 璧, 等. 硅水溶胶法棉织物无氟超疏水整理研究[J]. 印染助剂, 2011, 28(3): 35-38.
- [13] Chaohua X, Shuntian J, Liqiang T, et al. Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(16): 4 593-4 598.
- [14] Yan Z, Yanwei T, Xunwei W, et al. Superhydrophobic cotton fabricated by electrostatic assembly of silica nanoparticles and remarkable buoyancy[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(22): 6 736-6 742.
- [15] 齐高臻, 张 焕, 袁志好, 等. 氧化锌纳米棒改性涤纶绸缎的超疏水与抑菌性能[J]. 无机盐工业, 2010, 42(4): 58-60.
- [16] Bi X, Zaisheng C. Fabrication of a superhydrophobic ZnO nanrod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(18): 5 899-5 904.
- [17] 薛朝华, 童 斌, 贾顺田, 等. 纳米 ZnO 在棉纤维表面的生长及织物拒水整理研究[J]. 印染助剂, 2010, 27(10): 14-17.
- [18] Alla S, Ria K, Leonid I, et al. Water-Repellent textile via decorating fibers with amphiphilic janus particles[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3(4): 1 216-1 220.
- [19] Boxun L, Zhengzhong S, Weihua M, et al. Superoleophobic cotton textiles[J]. Langmuir, 2009, 25(4): 2 456-2 460.
- [20] Mohammad Shateri Khalil Abad, Mohammad E. Yazdanasheenas. Superhydrophobic antibacterial cotton textiles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 351(1): 293-298.
- [21] Bo D, Ren C, Yang Y, et al. Laundering durability of superhydrophobic cotton fabric[J]. Adv. Mater., 2010, 22(48): 5 473-5 477.
- [22] Hua Z, Hongxia W, Tong L, et al. Fluoroalkyl silane modified silicone rubber/nanoparticle composite: a super durable, robust superhydrophobic fabric coating[J]. Advanced Materials, 2012, 24(18): 2 409-2 412.
- [23] Lingling W, Xintong Z, Bing L, et al. Superhydrophobic and ultraviolet-blocking cotton textiles[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3(4): 1 277-1 281.
- [24] Chaohua X, Wei Y, Shuntian J, et al. UV-durable superhydrophobic textiles with UV-shielding properties by coating fibers with ZnO/ SiO_2 core/shell particles[J]. Nanotechnology, 2011, 22(41): 415 603-415 610.



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0051-03

GMG 色彩管理在数码印刷中的应用

郭凌华, 舒娟

(陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:用 X-Rite528 分光密度计对北京盛通印刷股份有限公司 HPindigo750 数码打样稿测试并计算,对过 GMG 色样与普通色样分析对比发现,过 GMG 的样张比未过 GMG 的样张网点扩大值小、印刷反差大,对生产实践具有指导意义.

关键词:GMG; 色彩管理; 数码印刷

中图法分类号:TS805.4

文献标识码:A

The application analysis of GMG color management in digital printing

GUO Ling-hua, SHU Juan

(College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:X-Rite528 spectral density meter was used to measure the Printing proofs from Beijing ChengTong printing co., Ltd. The parameters were calculated and analyzed, through the experimental analysis, we come to a conclusion that the GMG proot dot enlargement is lower than those who did not handled with GMG, and printing contrast bigger, and this conclusion is consistent with the basic theory.

Key words:GMG; color management; digital printing

0 引言

数码印刷已经成为印刷行业未来的发展趋势,为了追求颜色的一致性和稳定性,色彩管理^[1]在数码印刷中应用越来越重要,而 GMG (GmbH & Co. KG)德国的色彩管理公司,为客户提供色彩管理和打样的高品质色彩解决方案.北京盛通印刷股份有限公司,拥有目前行业内先进的数码印刷设备 HPindigo750^[2,3],同时公司将 GMG 应用于数码打印中,通过对贵公司的印刷样张进行分析,得到了对生产实践有指导意义的结论.

1 实验

1.1 实验材料

120 g 胶版纸过 GMG^[4,5] 色彩管理软件打印样张;120 g 胶版纸未过 GMG 色彩管理^[6] 软件打印样张.

1.2 实验仪器

HPindigo750(美国惠普公司); X-Rite528 分光密度计(美国爱色丽公司).

* 收稿日期:2013-09-11

基金项目:陕西省教育厅重点实验室计划项目(11JS018); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-01); 2012 国家级大学生创新创业训练计划项目(201210708001)

作者简介:郭凌华(1970—),女,山东烟台人,副教授,博士,研究方向:印刷材料适性及印刷颜色

2 实验结果与讨论

测量两种样张的 Y、M、C 网点梯尺上密度值，并计算各色彩参数，结果记录如表 1、2、3、4、5、6 所

表 1 打样纸未过 GMG 黄色网点梯尺上密度值与各色彩参数的计算结果

原稿网点百分率	实测网点密度	实测实地	网点面积率	网点扩大值	反差值
$F_o\%$	D_t	D_s	$F_p/\%$	$\triangle F/\%$	
20	0.23	0.9	47.03	27.04	0.74
40	0.39	0.9	67.79	27.79	0.57
60	0.59	0.9	84.99	24.99	0.34
80	0.74	0.9	93.58	13.58	0.18

表 2 打样纸过 GMG 黄色网点梯尺上密度值与各色彩参数的计算结果

原稿网点百分率	实测网点密度	实测实地	网点面积率	网点扩大值	反差值
$F_o\%$	D_t	D_s	$F_p/\%$	$\triangle F/\%$	
20	0.2	0.92	41.94	21.94	0.78
40	0.34	0.92	61.71	21.71	0.63
60	0.48	0.92	76.02	16.02	0.47
80	0.68	0.92	89.91	9.91	0.26

由图 2 可知，对于黄色网点梯尺，过 GMG 的样张印刷反差值^[8]比未过 GMG 的样张的印刷反

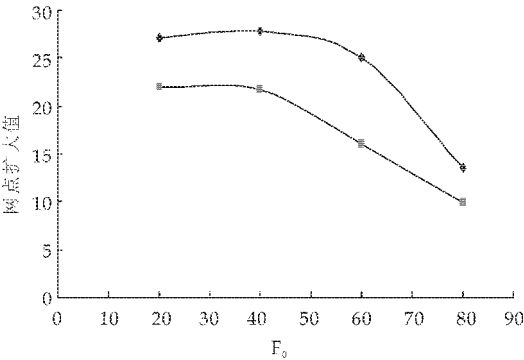


图 1 原稿网点面积率与打样纸网点扩大值的关系

由图 1 可知，对于黄色网点梯尺，过 GMG 的样张网点扩大值^[7]比未过 GMG 的样张的网点扩大值小。

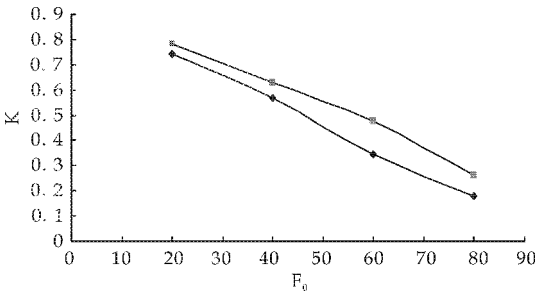


图 2 原稿网点面积率与打样纸印刷反差的关系

差值大。而在稳定的印刷压力和良好的印刷作业条件下，K 值^[9]最大时，网点增大值最小。

2.2 品红色网点梯尺上色彩参数值

表 3 打样纸过 GMG 品红色网点梯尺上密度值与各色彩参数的计算结果

原稿网点百分率	实测网点密度	实测实地	网点面积率	网点扩大值	反差值
$F_o\%$	D_t	D_s	$F_p/\%$	$\triangle F/\%$	
20	0.26	1.24	47.79	27.79	0.79
40	0.44	1.24	67.58	27.58	0.64
60	0.62	1.24	80.65	20.65	0.5
80	0.88	1.24	92.12	12.12	0.29

表 4 打样纸未过 GMG 品红色网点梯尺上密度值与各色彩参数的计算结果

原稿网点百分率	实测网点密度	实测实地	网点面积率	网点扩大值	反差值
$F_o\%$	D_t	D_s	$F_p/\%$	$\triangle F/\%$	
20	0.27	1.28	48.86	28.86	0.78
40	0.42	1.28	65.41	25.41	0.67
60	0.59	1.28	78.41	18.41	0.53
80	0.82	1.28	89.56	9.56	0.35

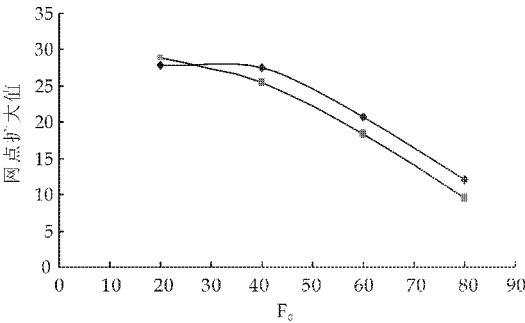


图 3 原稿网点面积率与打样纸
网点扩大值的关系

由图 3 可知,对于品红色网点梯尺^[10],过 GMG 的样张网点扩大值比未过 GMG 的样张的网点扩大值小。

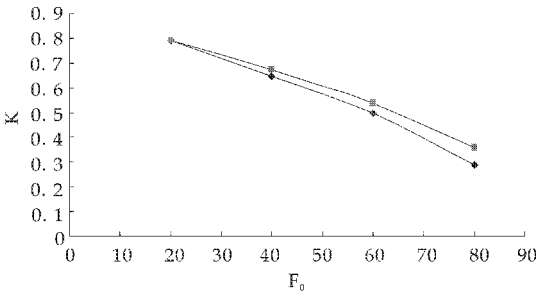


图 4 原稿网点面积率与打样纸
印刷反差的关系

由图 4 可知,对于品红色网点梯尺,过 GMG 的样张印刷反差值比未过 GMG 的样张的印刷反差值大。

2.3 青色网点梯尺上密度值与各色彩参数

表 5 打样纸过 GMG 青色网点梯尺上密度值与各色彩参数的计算结果

原稿网点百分率	实测网点密度	实测实地	网点面积率	网点扩大值	反差值
$F_o\%$	D_t	D_s	$F_p/\%$	$\Delta F/\%$	
20	0.26	1.15	48.47	28.47	0.77
40	0.43	1.15	67.63	27.63	0.62
60	0.63	1.15	82.39	22.39	0.45
80	0.87	1.15	93.10	13.10	0.24

表 6 打样纸未过 GMG 青色网点梯尺上密度值与各色彩参数的计算结果

原稿网点百分率	实测网点密度	实测实地	网点面积率	网点扩大值	反差值
$F_o\%$	D_t	D_s	$F_p/\%$	$\Delta F/\%$	
20	0.24	1.24	45.04	25.04	0.80
40	0.4	1.24	63.862	23.86	0.67
60	0.59	1.24	78.83	18.83	0.52
80	0.81	1.24	89.67	9.67	0.34

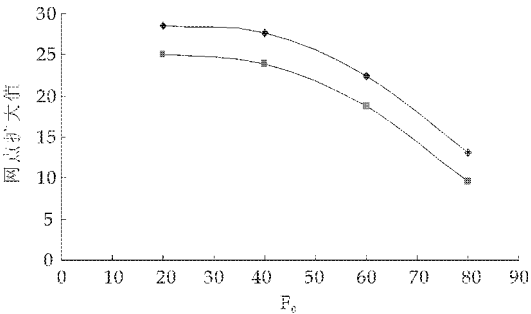


图 5 原稿网点面积率与打样纸
网点扩大值的关系

由图 5 可知,对于品红色网点梯尺,过 GMG 的样张网点扩大值比未过 GMG 的样张的网点扩大值小。

由图 6 可知,对于青色网点梯尺,过 GMG 的样张印刷反差值比未过 GMG 的样张的印刷反差值大。

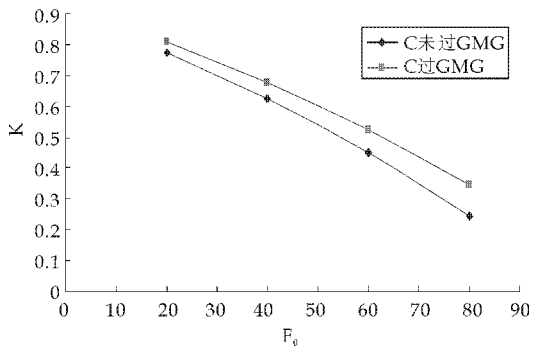


图 6 原稿网点面积率与打样纸印刷反差的关系

3 结论

(1) 通过实验我们可以得出,在纸张和印刷油墨以及别的印刷因素不变的前提下,经过 GMG 色彩管理软件处理的样张的 Y、M、C 网点梯尺比未经过 GMG 色彩管理软件^[11]处理过的样张的 Y、M、C 网点梯尺的网点扩大值略小,印刷反差值略大。

(下转第 72 页)



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0054-04

NdWO₄(OH) 粉体的微波水热法合成及其光催化性能

曹丽云¹, 安平¹, 黄剑锋¹, 高彦峰²

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘要:以 Nd(NO₃)₃ · 6H₂O 和 Na₂WO₄ · 2H₂O 为原料, 采用微波水热法在 160 ℃ ~ 220 ℃ 反应 90 min 成功合成了 NdWO₄(OH) 粉体, 利用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对所合成的 NdWO₄(OH) 粉体进行了表征, 讨论了合成温度对 NdWO₄(OH) 粉体晶体结构和微观形貌的影响, 并对所合成粉体的光催化性能进行了研究. 结果表明: 合成温度对 NdWO₄(OH) 粉体的晶体结构和微观形貌均有明显影响; 在紫外光下照射 120 min, 200 ℃ 合成的 NdWO₄(OH) 粉体对 RhB 溶液的降解率达 93.0%.

关键词: NdWO₄(OH); 微波水热法; 合成温度; 光催化性能

中图法分类号: O614.51⁺2

文献标识码: A

Microwave-hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of NdWO₄(OH) powders

CAO Li-yun¹, AN Ping¹, HUANG Jian-feng¹, GAO Yan-feng²

(1. College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: NdWO₄(OH) powders were successfully synthesized using Nd(NO₃)₃ · 6H₂O and Na₂WO₄ · 2H₂O as raw materials via a Microwave-Hydrothermal method at 160 ℃ ~ 220 ℃ for 90 min, the attained NdWO₄(OH) powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), the effect of synthesis temperature on the phase and morphology of NdWO₄(OH) powders was discussed, and the photocatalytic properties of the attained powders were also investigated. The results indicate that the synthesis temperature has an obvious effect on the phase and morphology of NdWO₄(OH) powders. The degradation rate of RhB solution reaches to 93.0% under ultraviolet light irradiation for 120 min with NdWO₄(OH) powders as catalyzer prepared at 200 ℃.

Key words: NdWO₄(OH); Microwave-Hydrothermal method; synthesizing temperature; photocatalytic properties

* 收稿日期: 2013-09-01

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2013BAF09B02); 陕西省科技厅国际合作重点项目(2011KW-11); 陕西省科研创新团队资助项目(2013KCT-06)

作者简介: 曹丽云(1972-), 女, 新疆乌鲁木齐人, 教授, 博士生导师, 研究方向: 功能薄膜及涂层材料、有机/无机复合材料

0 引言

近年来,光催化技术因其能够利用太阳能清洁能源分解水制氢及降解有机污染物,在环境污染化和开发新能源改变能源结构方面具有深远意义,成为人们关注的焦点. 开发洁净、高效的半导体光催化材料逐渐成为材料领域研究的重点课题^[1]. 目前,钨酸盐系列半导体因其具有特殊的物理和化学性能而日益受到广泛的关注,尤其在太阳能光催化降解有机污染物、分解水制氢方面具有重要的应用^[2-4]. 已被研究开发的钨酸盐半导体 Bi₂WO₆^[5,6]、ZnWO₄^[7,8]、CdWO₄^[9]、Ag-InW₂O₈^[10]等均表现出了优异的光催化性能. 同时,不断有学者研究发现稀土金属离子,如 La³⁺、Sm³⁺、Nd³⁺、Eu³⁺等能够极大地优化半导体光催化剂的光催化性能^[11-13],因此,研究开发稀土钨酸盐半导体材料对于光催化领域具有重大意义. 本文主要研究碱式钨酸钕 NdWO₄(OH)的制备并探究其光催化性能.

目前,钨酸钕及碱式钨酸钕的制备方法主要有高温固相法^[14]、提拉法^[15]等,然而,这些方法均需要较高的温度,能耗较大,操作复杂且工艺过程难以控制,重复性较差. 微波水热法因其具有反应周期短、节约能源且制备的粉体颗粒细小、尺寸均一等优点而逐渐受到研究者的青睐. 本文利用微波水热法成功制备出了 NdWO₄(OH)粉体,并探究了其光催化性能,为稀土钨酸盐半导体的进一步开发和运用提供依据.

1 实验部分

1.1 试剂

Nd(NO₃)₃·6H₂O(分析纯,山东省济宁市中凯新材料公司),Na₂WO₄·2H₂O(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司),罗丹明 B(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),浓 HNO₃(分析纯,北京化工厂),NaOH(天津市恒兴化学试剂制造有限公司).

1.2 样品的制备与表征

1.2.1 样品的制备

将 4 mmol 的 Nd(NO₃)₃·6H₂O 与 2 mmol 的 Na₂WO₄·2H₂O 分别溶于 20 mL 的去离子水中,配置成 0.2 mol/L 的 Nd(NO₃)₃ 溶液和 0.1 mol/L 的 Na₂WO₄ 溶液,然后将 Na₂WO₄ 溶液缓慢加入到 Nd(NO₃)₃ 溶液中,将混合液磁力搅拌

30 min,以确保所有反应试剂均匀分散,用稀 HNO₃ 和 NaOH 溶液调节混合液的 pH 值至 7.0,从而制得前驱液. 然后将前驱液转移至 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中,填充比为 40%,密封反应釜,将其放入 MDS-10 型微波水热反应仪(上海新仪微波化学科技有限公司)中,在 160 ℃~200 ℃反应 90 min,冷却至室温后取出混合液,离心后用去离子水和无水乙醇洗涤,在 60 ℃真空干燥箱中干燥,并用玛瑙研钵研磨,得到淡紫色粉状样品.

1.2.2 样品的表征

通过日本理学公司 Dmax2200PC 型自动 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)鉴定样品的物相结构;通过 JSM-6700 型场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)观察样品的形貌尺寸及分布;通过 BL-GHX-V 型光化学反应仪(西安比朗生物科技有限公司)和 UV-2600A 型紫外可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司)测试样品的光催化性能,以 500 W 汞灯作为紫外光光源,以罗丹明 B 溶液为有机染料,初始浓度为 20 mg/L,样品的浓度为 1 g/L.

2 结果与讨论

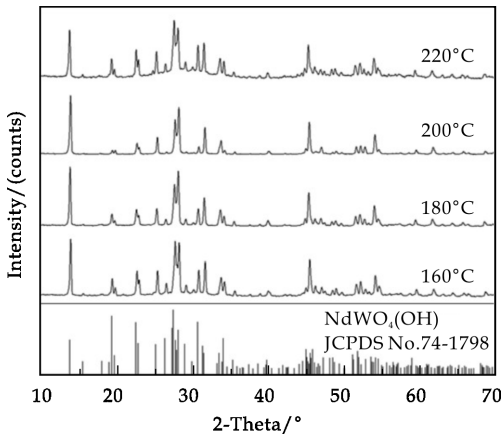
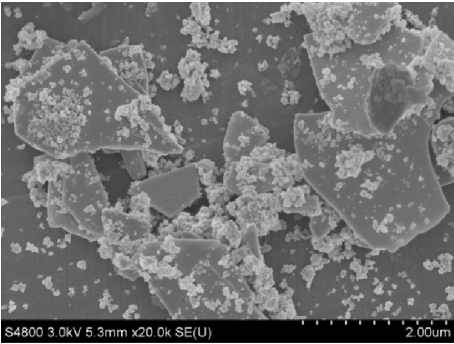


图 1 不同合成温度下合成的 NdWO₄(OH) 粉体的 XRD 图谱

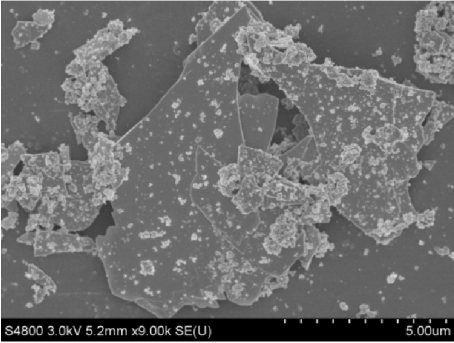
2.1 物相组成分析

图 1 所示为反应体系 pH=7.0、不同温度下反应 90 min 所合成 NdWO₄(OH)粉体的 XRD 图谱,从图中可以看出:在温度为 160 ℃、180 ℃、200 ℃、220 ℃时均可以合成 NdWO₄(OH)纯相(JCPDS No. 74-1798),且当温度为 160 ℃时,所生成的 NdWO₄(OH)衍射峰强度较高,峰型较为尖锐,晶型发育良好,结晶性较高;当温度升高至 180 ℃,衍射峰峰形仍较为尖锐,但其中一些衍射峰的强度相

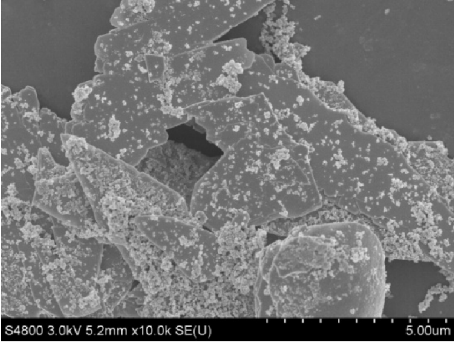
较于 160 ℃时略有下降;当温度为 200 ℃时,这些衍射峰的强度进一步下降;当温度升至 220 ℃时,衍射峰峰型变宽,结晶性变差,且峰强相较于 160 ℃时有所降低。



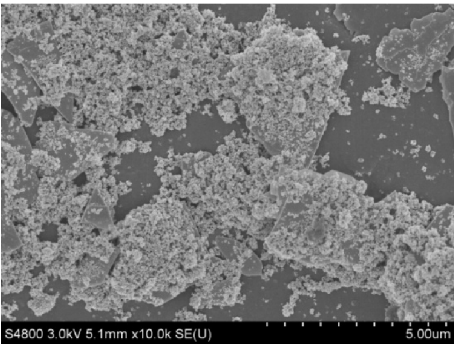
(a) 160℃



(b) 180℃



(c) 200℃



(d) 220℃

图 2 不同合成温度下合成的 $\text{NdWO}_4(\text{OH})$ 粉体的 FESEM 照片

2.2 SEM 分析

图 2 所示为反应体系 $\text{pH}=7.0$ 、不同温度下反应 90 min 所合成 $\text{NdWO}_4(\text{OH})$ 粉体的 SEM 照片,可以看出:按照上述工艺用微波水热法合成的 $\text{NdWO}_4(\text{OH})$ 粉体微观形貌呈无序分布的薄片状,其上附有团聚的细小颗粒.当温度为 160 ℃时,颗粒尺寸较大且数量较少,薄片状结构相对较多(图 a);当温度升至 180 ℃时,颗粒数量较少,稀疏分布在薄片上,薄片尺寸较大(约为 5 μm)(图 b);当温度为 200 ℃时,颗粒数量有所增多,且变得细小而稠密(图 c);当温度升至 220 ℃时,颗粒数量明显增多,颗粒尺寸变小,稠密地附着在薄片表面,薄片尺寸有所减小(约为 3 μm)(图 d)。

引起这一现象的主要原因可能是温度影响了晶体的形核率^[16],当温度较低时,形核率较低,体系中形成晶核较少,溶液中的原子从液相中转移到晶核表面使之逐渐长大,易形成较为粗大的薄片,此时,晶体呈现出较好的结晶性;当温度升高时,形核率随之增大,体系中形成的晶核逐渐增多,液相中的原子聚集到众多晶核表面,易形成团聚的细小颗粒,从而,相比于低温时结晶性较差,这一现象与上述 XRD 结果相符。

2.3 紫外光下 $\text{NdWO}_4(\text{OH})$ 粉体的光催化性能

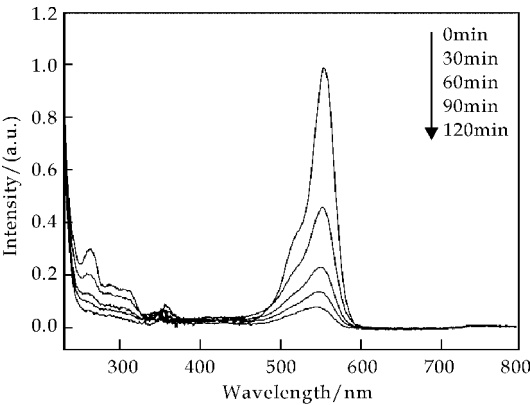


图 3 200 ℃制备的 $\text{NdWO}_4(\text{OH})$ 粉体作为催化剂时 RhB 溶液在紫外光催化降解下光谱随时间的变化

图 3 所示为 $\text{pH}=7.0$ 、200 ℃反应 90 min 合成的 $\text{NdWO}_4(\text{OH})$ 粉体作为催化剂时 RhB 溶液在紫外光催化降解下光谱随时间的变化曲线,图 4 为降解过程的降解率-时间曲线,从图 4 中可以看出:在加入 $\text{NdWO}_4(\text{OH})$ 作为催化剂的条件下,紫外光照射 120 min RhB 溶液的降解率达到 93.0%.降解初,RhB 溶液的最大吸收峰在 553 nm 处,随着降解过程的进行,最大吸收波长处的吸光度逐渐

降低,且最大吸收波长由 553 nm 变为 542 nm,吸收峰发生蓝移,这是由于在紫外光的照射下,RhB 的结构发生了变化引起的,这一现象表明 RhB 溶液正逐步被降解.同时,由图中可看出,RhB 溶液在 250 nm 处有一较明显的次吸收峰,随着降解的进行,这一吸收峰逐渐消失,也表明 RhB 溶液正在被降解.最终,溶液变为无色透明,RhB 几乎被完全降解.

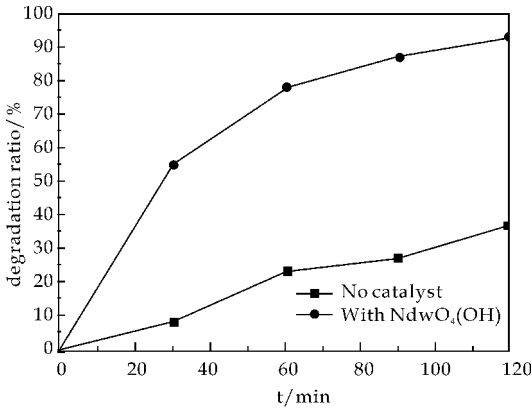


图 4 200 ℃ 制备的 NdWO₄(OH) 粉体作为催化剂时 RhB 溶液在紫外光下的降解率-时间曲线

3 结论

以 Nd(NO₃)₃ · 6H₂O 和 Na₂WO₄ · 2H₂O 为原料,采用微波水热法在 160 ℃ ~ 220 ℃ 反应 90 min 成功制备出 NdWO₄(OH) 粉体,研究了不同合成温度对 NdWO₄(OH) 粉体晶体结构和微观形貌的影响.结果表明:不同的合成温度对 NdWO₄(OH) 的晶体结构和微观形貌均有一定影响.对 200 ℃ 合成的 NdWO₄(OH) 粉体在紫外光照射下测定了其光催化性能,结果发现,在紫外光下照射 120 min,NdWO₄(OH) 粉体对 RhB 溶液的降解率达 93.0%.

参考文献

[1]韩世同,习海玲,史瑞雪,等. 半导体光催化研究进展与展望[J]. 2003,16(5):309-319.
[2]A. D. Paola, E. G. Lopez. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012(211-212): 3-29.

[3]Tiziano Montini, Valentina Gombac, Abdul Hameed. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates[J]. Chemical Physics Letters, 2010(498):113-119.
[4]U. M. Garcia-Perez, A. Martinez-de la Cruz, J. Peral. Transition metal tungstates synthesized by co-precipitation method; Basic photocatalytic properties[J]. Electrochimica Acta, 2012(81): 227-232.
[5]Jinyun He, Weimin Wang. Hydrothermal synthesis of hierarchical rose-like Bi₂WO₆ microspheres with high photocatalytic activities under visible-light irradiation[J]. Materials Science and Engineering B, 2012(177): 967-974.
[6]S. Obregon Alfaro, A. Martinez-de la Cruz. Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic properties of Bi₂WO₆ and Bi₂W₂O₉ obtained by co-precipitation method [J]. Applied Catalysis A: General, 2010(383): 128-133.
[7]K. M. Garadkar, L. A. Ghule, K. B. Sapnar, et al. A facile synthesis of ZnWO₄ nanoparticles by microwave assisted technique and its application in photocatalysis[J]. Materials Research Bulletin, 2013(48): 1 105-1 109.
[8]Shen Lin, Jiebo Chen, Xiulan Weng, et al. Fabrication and photocatalysis of mesoporous ZnWO₄ with PAMAM as a template [J]. Materials Research Bulletin, 2009 (44): 1 102-1 105.
[9]Tingjiang Yan, Liping Li, Wenming Tong, et al. CdWO₄ polymorphs: Selective preparation, electronic structures, and photocatalytic activities [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011(184): 357-364.
[10]Tang J, Zou Z, Ye J. Photophysical and photocatalytic properties of AgInW₂O₈[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003,107(51): 14 265-14 269.
[11]V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafo. Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO₂ nanoparticles[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009(114): 217-226.
[12]Wang Cong, Cao Lin. Preparation, spectral characteristics and photocatalytic activity of Eu³⁺-doped WO₃ nanoparticles[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(8): 727-731.
[13]Yu Tian, Lide Zhang, Junxi Zhang. A superior visible light-driven photocatalyst: Europium-doped bismuth tungstate hierarchical microspheres[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012(537): 24-28.
[14]P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Gron, et al. Magnetic properties of R₂WO₆ (where R = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy and Ho)[J]. Physica B, 2009(404): 2 213-2 217.
[15]臧竞存,刘燕行,方 方,等. 钨酸铈单晶光谱及其上转换发光[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(1): 5-8.
[16]施尔畏. 水热结晶学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 36-38.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0058-04

Y(P,V)O₄ : Eu³⁺ 荧光粉的制备及发光特性

宁青菊, 乔畅君, 李向龙
(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用水热辅助溶胶-凝胶法在较低温度下合成了 Y(P,V)O₄ : Eu³⁺ 荧光粉。通过综合热分析、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)和光谱分析等手段对试样进行表征。结果表明:对前驱体进行水热处理能使 YPO₄ : Eu³⁺ 和 YVO₄ : Eu³⁺ 更好地固溶,提高了其结晶性能和发光性能。制备的样品呈分散性好的球形颗粒,粒度分布均匀,平均粒径为 1 μm。对前驱体的水热处理提高了 Y(P,V)O₄ : Eu³⁺ 荧光粉的发光性能。
关键词:溶胶-凝胶法; Y(P,V)O₄ : Eu³⁺; 前驱物; 荧光粉
中图法分类号:TB34 **文献标识码:**A

Hydrothermal assisted sol-gel method synthesis and luminescence properties of Y(P,V)O₄ : Eu³⁺ phosphor

NING Qing-ju, QIAO Chang-jun, LI Xiang-long
(College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: At lower temperature, Y(P,V)O₄ : Eu³⁺ phosphor materials were prepared by the hydrothermal assisted sol-gel method. The products were characterized by Thermal Analyzer, XRD, SEM, EDS, and Fluorescence spectra. The results indicate that the YPO₄ : Eu³⁺ and YVO₄ : Eu³⁺ can be better solid solution with the precursors hydro-thermal treatment, which improved the performance of the crystallization properties and luminescence. The samples present good spherical particle dispersedly, particle size distribution was uniform distribution, which average particle size is 1 μm. The luminescence performance of Y(P,V)O₄ : Eu³⁺ phosphors were improved after hydro-thermal treatment
Key words: Sol-gel method; Y(P,V)O₄ : Eu³⁺; precursor; phosphor

0 引言

稀土掺杂荧光粉以其优异的性能逐渐取代传统的硫化物发光材料,成为当前荧光粉研究的主要方向^[1]。钒磷酸铋钨红色荧光粉中磷酸盐与钒酸盐具有有效的基质敏化带,真空紫外吸收截面大, Eu³⁺ 离子发光电偶极跃迁,发射峰位于 619 nm 附近。由于其亮度和色纯度高,余辉时间短,因而被开发用于彩色电视显示的发光材料,改善高压汞灯的发光性能上,目前在等离子平板显示(PDP)上应用广泛^[2-5]。研究表明,由于其特殊的短余辉效应,钒磷酸铋钨荧光粉在 3D-PDP 显示用荧光粉上具有潜在的应用价值。

* 收稿日期:2013-08-22

基金项目:陕西省教育厅专项科研项目(11JK08370); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ08-07)

作者简介:宁青菊(1963—),女,山西运城人,教授,研究方向:功能复合材料

相关资料表明,所制备的颗粒越趋于球形、实心形态,材料的发光强度越强.而且球形荧光粉颗粒可以使发光层的不规则形状最小化,从而延长显示屏的使用寿命^[5-7].因此,球形的荧光粉颗粒对于高亮度和高清晰度显示是十分必要的.由于球形小颗粒荧光粉涂屏时荧光粉用量减少,涂层密实及一致性好等优点,有望获得球形小颗粒的钒磷酸铋钨荧光粉成为目前的研究的热点^[8].目前,钒磷酸铋钨荧光粉的制备方法一般采用高温固相法,该法所获粉体结晶性能好、表面缺陷少、发光效率高,但粉体有颗粒尺寸大,粒径分布不均,形貌难控制,易形成杂相等缺点^[9,10].本实验采用水热辅助溶胶-凝胶法,以柠檬酸为络合剂,通过低温煅烧合成钒磷酸铋钨红色荧光粉,并对其发光特性进行了表征.

1 实验

1.1 样品的制备

本实验所用的原料为:Y₂O₃、Eu₂O₃、NH₄VO₃、(NH₄)₂HPO₄、氨水、柠檬酸(以上原料均为 AR 级),浓度为 56 wt%~58 wt%的硝酸.按照 95:5 的化学计量比精确称取总物质的量为 0.005 mol 的 Y₂O₃ 和 Eu₂O₃,加硝酸至过量,在 60 ℃ 水浴中不断搅拌配制成 Y(NO₃)₃ 和 Eu(NO₃)₃ 透明混合溶液.按照氧化铋和柠檬酸的摩尔比为 4:1 称取柠檬酸并加入到上述溶液中,充分搅拌.按物质的量之比为 1:1 称取 NH₄VO₃ 和 (NH₄)₂HPO₄ 并依次加入到上述溶液中,加入去离子水充分溶解后用氨水调节溶液 pH 值为 1~3,在 80 ℃ 水浴条件下反应 6 h 形成均匀浅褐色溶胶,将溶胶置于 100 ℃ 的烘箱中烘干后,180 ℃ 水热处理,将处理后的产物置于马弗炉中,900 ℃ 保温 4 h,获得纯白色的 Y(V_{0.5}P_{0.5})O₄:Eu³⁺ 荧光粉样品.

1.2 样品的表征

采用德国耐茨 STA-409PCA 型综合热分析仪对前驱体进行热分析,采用日本理学公司(Rigaku)D/max2200PC 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析,采用日本岛津 RF-540 型荧光分光光度计测量样品的激发光谱和发射光谱.杭州远方光电信息有限公司 PMS-50(增强型)紫外-可见-近红外光谱分析系统测定样品的色纯度及色坐标.所有测试均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 综合热分析(TG/DSC)

水热辅助溶胶-凝胶法制备 Y(V,P)O₄:Eu³⁺ 前驱体粉末样品的 TG-DSC 曲线如图 1 所示. TG 曲线在 130 ℃ 左右失重缓慢,对应于干凝胶吸附水的排除, DSC 曲线相应在 130 ℃ 左右出现一个吸热峰. TG 曲线在 180~400 ℃ 区间失重明显,分析认为是配位水、游离态的 NH₄NO₃ 和柠檬酸的分解引起,其中 200 ℃ 左右的放热峰对应硝酸铵和柠檬酸的分解过程. TG 曲线在 400~650 ℃ 区间呈平缓下降特性,应为柠檬酸金属络合物的分解反应, TG 曲线在 400~650 ℃ 之间峰的变化,可能是前驱体中柠檬酸和柠檬酸金属络合物分解反应引起.此外, DSC 曲线在 650~1 000 ℃ 区间出现一个较宽的放热峰,对应 TG 曲线没有明显的失重过程,表明存在相转变析晶过程.由上述分析可以看出,水热辅助溶胶-凝胶法制备 Y(V,P)O₄ 的合成温度可以在 700~1 000 ℃ 之间.

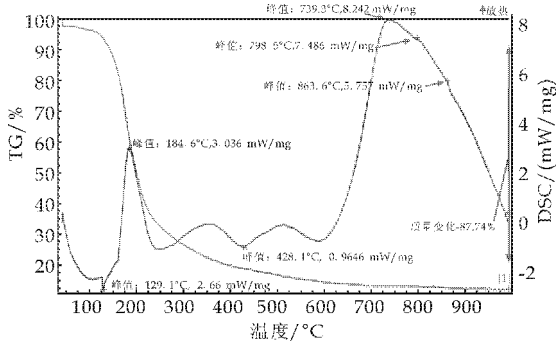


图 1 前驱体的 TG/DSC 图

2.2 相组成分析

图 2 是水热处理后在 900 ℃ 保温 4 h 烧成条件下制得 YPO₄:Eu³⁺ 粉体和 YVO₄:Eu³⁺ 粉体,并按物质的量之比为 1:1 进行机械混合所得混合粉体的 XRD 图和对前驱体未经水热处理及水热处理后在 900 ℃ 保温 4 h 烧成条件下制备的 Y(V_{0.5}P_{0.5})O₄:Eu³⁺ 荧光粉样品的 XRD 图.

由图 2 对比不难发现,对 YPO₄:Eu³⁺ 粉体和 YVO₄:Eu³⁺ 粉体进行机械研磨处理后制得试样的 XRD 谱与标准卡片 PDF17-0341(YVO₄)和 PDF11-0254(YPO₄)完全对应,且没有出现多余的杂峰, YVO₄:Eu³⁺ 和 YPO₄:Eu³⁺ 的 (200)、(112)、(312) 晶面对应的三强衍射主峰分别位于 2θ = 24.981°, 33.560°, 49.760° 处与 2θ = 25.820°, 34.980°, 51.800° 处,都与标准卡片对

应.说明混合粉体中的 PO_4^{3-} 与 VO_4^{3-} 没有发生固溶,仍保持各自的物相结构.未经水热处理后所得的 $\text{Y}(\text{V}_{0.5},\text{P}_{0.5})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品的衍射峰主峰位于标准卡片 PDF17-0341 (YVO_4) 和 PDF11-0254(YPO_4) 之间,但出现了一些新的峰,且主峰位置发生了明显的偏移,其(200)晶面对应了两个衍射峰,分别位于 $2\theta=25.220^\circ, 25.800^\circ$ 处,而(112),(312)晶面则只有一个峰,位于 $2\theta=33.940^\circ, 50.280^\circ$ 处.经数据分析计算得出:(200)晶面在 $2\theta=25.220^\circ$ 处,在 $2\theta=33.940^\circ$ 处的(112)晶面是 $\text{Y}(\text{V}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 对应的衍射主峰,而(200)晶面在 $2\theta=25.800^\circ$ 处,在 $2\theta=50.280^\circ$ 处(112)的晶面是 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 对应的衍射主峰.表明对前驱体未经水热处理所得的 $\text{Y}(\text{V}_{0.5},\text{P}_{0.5})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光粉样品中 PO_4^{3-} 与 VO_4^{3-} 并没有完全固溶,存在保持其物相结构的 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 晶粒.对前驱体经水热处理后制备的 $\text{Y}(\text{V}_{0.5},\text{P}_{0.5})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品衍射峰均位于 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 对应的衍射峰之间,不再保持 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 各自对应的衍射峰,其(200),(112),(312)晶面对应的三个主峰分别位于 $2\theta=25.420^\circ, 34.279^\circ, 50.740^\circ$.是 $\text{Y}(\text{V}_{0.5},\text{P}_{0.5})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 晶相的衍射峰.表明对前驱体进行水热处理,有利于 PO_4^{3-} 与 VO_4^{3-} 的固溶,提高了 $\text{Y}(\text{V}_{0.5},\text{P}_{0.5})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的结晶性能.

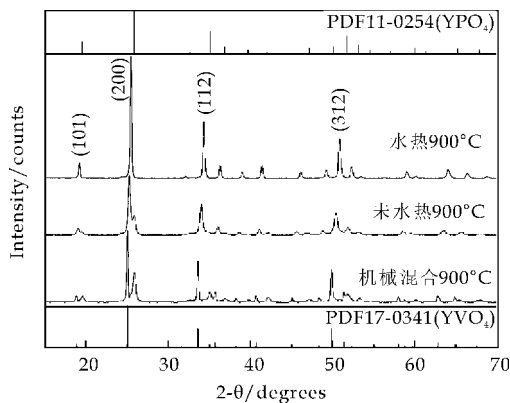
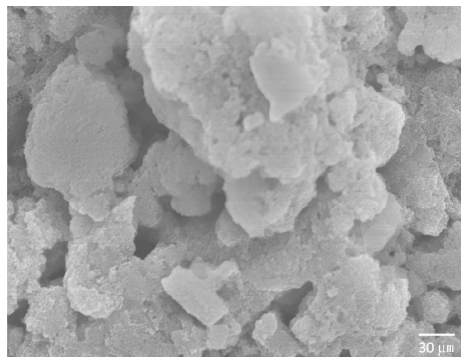


图 2 水热处理、机械混合与未处理样品的 XRD 图

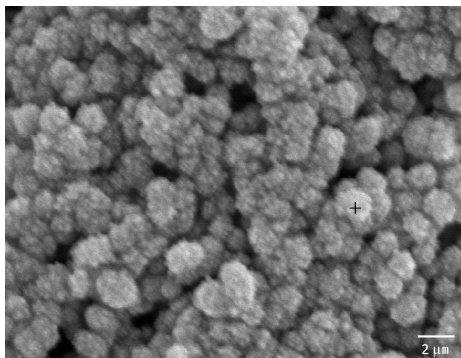
2.3 微观结构分析

图 3 是 900°C 煅烧 3 h 样品的 SEM 图,其中图 3(a)样品前驱体未进行水热处理,图 3(b)前驱体在 180°C 水热条件下处理 19 h.由 SEM 照片可以看出,对前驱体进行水热处理以后,所得样品的形貌规则,颗粒呈球形,颗粒尺寸分布均匀,平均粒

径为 $1\ \mu\text{m}$.由于经高温烧结,粉体分散性不好,出现轻微团聚现象,经研磨可进行分散.前驱体未经水热处理所得的样品形貌不规则,颗粒尺寸和粒径分布相对较大,在 $30\sim 80\ \mu\text{m}$ 之间,且存在大颗粒的团聚现象.对比图 3(a)和图 3(b),分析其原因为:在水热条件下,前驱体材料分散均匀,在 $\text{Y}(\text{VP})\text{O}_4$ 成核温度条件下保温,大量的晶核缓慢形成,各晶核之间存在一定的距离.在晶体长大过程中,组分中的离子按化学计量比从各个方向被吸附在其表面,因而形成了颗粒分布均匀的球形颗粒.



(a) 前驱体未经水热处理



(b) 前驱体经水热处理

图 3 样品的 SEM 图

图 4 是对前驱体水热处理后 900°C 煅烧 3 h 样品 $\text{Y}(\text{V}_{0.5},\text{P}_{0.5})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品的 EDS 图,根据 EDS 图可以发现前驱体是热处理后,在单一晶粒中,都出现了 O、Y、P、V 和 Eu 元素的能谱峰,说明荧光粉颗粒分布均匀.此外还可以观察到,由于做镀导喷金而引入的 Au 元素的能谱峰.由图 3 和图 4 可知水热辅助溶胶-凝胶法可以制备出颗粒分布均匀的球形 $\text{Y}(\text{V}_{0.5},\text{P}_{0.5})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉.

2.4 光谱性能分析

图 5 为在 $365\ \text{nm}$ 近紫外光激发下,对前驱体未进行水热处理图 5(a)和与水热处理图 5(b)后 900°C 保温 4 h 烧成 $\text{Y}(\text{V}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉

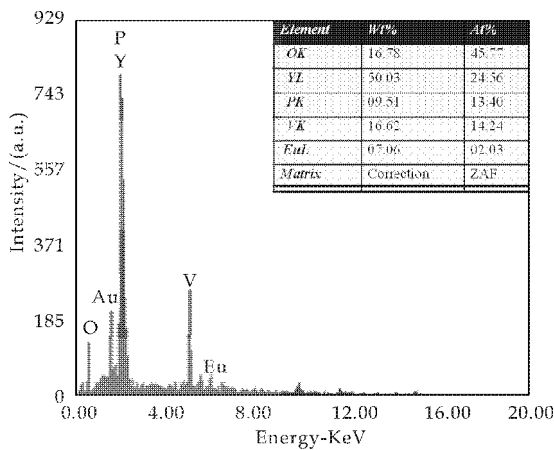


图 4 样品的 EDS 图

样品的发射光谱图和对应的色坐标图。由图 5 可见,未经水热处理的 Y(V_{0.5}P_{0.5})O₄:Eu³⁺ 荧光粉,其相对强度明显提高,红光比由 80% 提高到 82%,色纯度由 97% 提高到 98.8%,色坐标前者为 $x=6\ 662$, $y=0.325\ 8$,后者为 $x=6\ 677$, $y=0.327\ 7$ 。这些都说明了水热处理能有效地提高 Y(V_{0.5}P_{0.5})O₄:Eu³⁺ 红色荧光粉的发光性能。

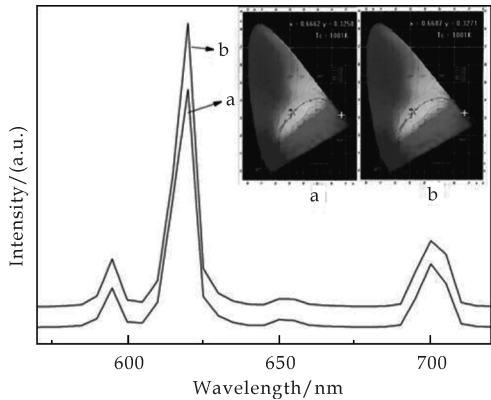


图 5 水热前后样品的发射光谱图和色坐标图

3 结论

(1)水热辅助溶胶-凝胶法合成 Eu³⁺ 掺杂的 Y(V_{0.5}P_{0.5})O₄ 基荧光粉的合成温度可以在 700~1 000 ℃ 之间。

(2)对于凝胶进行水热处理能使 PO₄³⁻ 和 VO₄³⁻ 发生固溶,明显提高 Y(V_xP_{1-x})O₄:Eu³⁺ 荧光粉的结晶度和发光性能。对前驱体进行水热处

理,有效促进 PO₄³⁻ 与 VO₄³⁻ 的相互固溶,提高了 Y(V_{0.5}P_{0.5})O₄:Eu³⁺ 荧光粉的结晶性能。

(3)将前驱体水热处理以后,呈尺寸分布均匀的球形颗粒。平均粒径为 1 μm。

(4)Eu³⁺ 成功掺杂进了 Y(VP)O₄ 中,并取代了 Y³⁺ 的位置,水热处理能有效地提高 Y(V_{0.5}P_{0.5})O₄:Eu³⁺ 红色荧光粉的发光性能。

参考文献

[1] Hangmin Guan, Changhe Lv, Chengliang Han, et al. Luminescent and magnetism properties of YVO₄:Eu³⁺ octahedron microcrystals[J]. Materials Letters, 2012, 81 (15):92-94.

[2] 王 涛,张瑞西,井艳军,等. 高亮度钒磷酸钇铕荧光粉的制备[J]. 化工进展,2008,27(8):1 280-1 286.

[3] Satoru Takeshita, Tatsuya Watanabe Tetsuhiko. Improvement of the photostability for YVO₄:Bi³⁺,Eu³⁺ nanoparticles synthesized by the citrate route[J]. Optical Materials, 2011,33(3):323-326.

[4] Riwotzki K., Haase M. Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles: YVO₄:Ln (Ln=Eu, Sm, Dy) [J]. Phys. Chem. B, 2010,10(2):10 129-10 135.

[5] Yan B., Su X. Chemical co-precipitation synthesis and photo luminescence of LnP_xV_{1-x}O₄:Dy³⁺ (Ln=Gd, La) derived from assembling hybrid precursors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007,431(1-2):342-347.

[6] Zhengliang Wang, Pei He, Yaling Zhang, et al. Photoluminescence of Y₂O₃:Eu³⁺ prepared by mimicking wood tissue[J]. Materials Letters, 2012,76(1):240-242.

[7] 赖华生,陈宝玖,许 武,等. 钒磷酸钇铕 PDP 用荧光粉的合成及其发光特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005,12 (25):1 929-1 932.

[8] Weifan Chen, Yuping Tong. Facile synthesis and luminescent properties of Y₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors via thermal decomposition of cocrystallized yttrium europium propionates[J]. Ceramics International, 2013, 39(4):3 741-3 745.

[9] Junjie Xiao, Yongyi Gao, Jie Zhang, et al. Influence of urea on microstructure and optical properties of YPO₄:Eu³⁺ phosphors[J]. Journal of Rare Earths, 2012, 30(6):515-519.

[10] Juan Wang, Mirabbos Hojamberdiev, Yunhua Xu. Effects of different organic additives on the formation of YVO₄:Eu³⁺ microspheres under hydrothermal conditions[J]. Solid State Sciences, 2011,13(7):1 401-1 406.



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0062-05

Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃/Ni 复合陶瓷 材料介电性能的研究

王 卓¹, 张亮亮¹, 李世鹏¹, 马 妍², 吕 欣³

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 武汉科技大学 耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地, 湖北 武汉 430081; 3. 浙江大学 材料科学与工程学系, 浙江 杭州 310027)

摘 要:在氮气气氛中采用传统固相法制备了(1-x)Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃/xNi (x=0.1, 0.2, 0.3; BFN/Ni) 复相陶瓷, 并研究了 Ni 含量对复相陶瓷晶体结构、显微组织、渗流阈值及介电性能的影响. 研究表明:在高温烧结过程中, Ni 含量为 30 wt% 时, BFN 和 Ni 没有发生化学反应. BFN/Ni 复合陶瓷的电阻率随着 Ni 含量的增加而下降, 且在渗流阈值附近, 复合材料从绝缘体逐渐变为导体. BFN/Ni 复合陶瓷的介电常数会随着 Ni 含量的增加而急剧增大. 在室温下 1 kHz 条件下, 当 Ni 含量为 30 wt% 时, 复合陶瓷材料的介电常数约为 1 670 000, 这是由于在导体和绝缘体的相界面处积累了大量的空间电荷, 并由此产生界面极化, 导致介电常数显著增大, 且随着导体含量的增加, 这种界面效应更加明显. 对于介电常数的增加, 可以借助 Maxwell-Wagner 极化模型来给予解释.

关键词:BFN/Ni 复合陶瓷; 渗流理论; 介电性能

中图法分类号:TB34

文献标识码:A

The research of dielectric properties of Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃/Ni composite ceramics

WANG Zhuo¹, ZHANG Liang-liang¹, LI Shi-peng¹, MA Yan², LV Xin³

(1. College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. The State Key Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science & Technology, Wuhan 430081, China; 3. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The BFN/Ni composite ceramics doped with Ni in the content range of 10~30 wt% were prepared by the traditional solid state reaction in nitrogen gas. The crystal structure, microstructure, percolation threshold and corresponding dielectric properties of ceramics were investigated. The findings suggest that there is no reaction took place between BFN and Ni during the sintered conditions when the Ni content was 30 wt%, which shows Ni was not incorporated into the lattice of BFN matrix. The resistivity of BFN/Ni composite ceramics decreases with Ni content increasing and then the composite is gradually changing from insu-

* 收稿日期:2013-09-29

基金项目:国家自然科学基金项目(51102159); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ10-16); 陕西科技大学学术骨干培养计划项目(XS11-02); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:王 卓(1983—), 女, 陕西岐山人, 讲师, 博士, 研究方向:电子陶瓷材料

lator into conductor at the percolation threshold. The value of ϵ_r of BFN/Ni composites is raised with the increase of Ni content, and the maximal value is about 1 670 000 at 1 kHz at room temperatures as Ni content of 30 wt%. The interfaces of the conductor and the insulator accumulated a large number of space charge caused to interfacial polarization. The interfacial effects are more significant with increasing conductor content. The dielectric behaviors of BFN/Ni composite ceramics can be explained as Maxwell-Wagner effect, which were usually adopted to explain the extremely high dielectric constant.

Key words: BFN/Ni composite ceramics; percolation theory; dielectric properties

0 引言

电子技术的不断发展,要求元器件在不断微型化的同时,还需具备低损耗、高储能、高可靠性、高精度以及功能集成化等特点.一般而言,单质材料很难满足这些需求.例如多层电容器(MLCC)、电子滤波器、逻辑电路等的原材料,都是通过向基体陶瓷材料中掺杂来完成,以实现材料内的电荷平衡、缺陷控制、晶粒尺寸调整和结晶性能的改善等.因此,制备具有超高介电常数,甚至具有多种功能的复合材料^[1,2],具有极其重要的意义.

巨介电常数材料 CaCu₃Ti₄O₁₂^[3,4],由于它的无铅化和具有极其高的介电常数值($\epsilon_r \approx 105$),近些年来引起了人们的热切关注.与 CaCu₃Ti₄O₁₂陶瓷的介电行为类似,铁铌酸钡(BFN)基陶瓷也同样拥有高介电常数值和独特的介电弛豫行为^[5-8],这种材料在较宽的温度和频率范围内展现出了较大的巨介电常数平台(介电常数级数范围为 $10^3 \sim 10^5$),也成为了人们研究的一个热点.但由于 BFN 基陶瓷材料本身存在的一些缺陷,例如材料内部的损耗较大,所以在实际应用中受到了限制.

目前,很多研究者通过在巨介电常数陶瓷中添加金属相来达到改善陶瓷性能的目的,人们已经研究了 PZT/Ag^[9], PZT/Pt^[10] 和 BaTiO₃/Ni^[11] 等复合陶瓷的力学和电性能.研究表明,金属的引入能够有效地改善陶瓷的相关性能.而且一定含量金属的引入,特别是在渗流阈值附近时能有效地提高这类陶瓷材料的介电常数^[12-15],且渗流理论认为^[16-18],在导体/绝缘体复合体系中,随着导电相含量的增加,材料会经历绝缘相到导体相的转变过程.

基于在巨介电常数陶瓷中添加金属相的诸多研究和相关理论,通过选取在无铅高介电常数 BFN 中掺入金属 Ni,有望使 BFN/Ni 复相材料成为超高介电常数的一种新型材料.

因此,本实验在 N₂ 气氛下制备了 BFN/Ni 复

相陶瓷,并利用 XRD 和电子显微镜 SEM 分别对其晶体结构和显微组织进行了表征,研究了 Ni 掺杂量对 BFN/Ni 复合陶瓷介电常数和介电损耗的影响,从而确定了该体系的渗流阈值范围.

1 实验部分

以 BaCO₃、Fe₂O₃、Nb₂O₅、Ni 为原料,采用传统固相法将烘干后的原料按通式 $(1-x)$ BFN/ x Ni ($x=0.1, 0.2, 0.3$)的不同化学计量比进行配料,将配好的料在行星球磨机球磨 4 h 后,于 1 100 °C 预烧 3 h,将预烧后的粉料进行二次球磨,加入 5% 的聚乙烯醇造粒,在 98 MPa 的压力下压制成厚度均匀的薄圆片.在 1 150 °C~1 250 °C N₂ 气氛中烧结 3 h,升温速率为 3 °C/min,降温速率为 5 °C/min.烧结后的试样抛光后被银,于 600 °C 下得到银电极.

采用日本理学 D/MAX-2550/PC 自动 X 射线衍射仪(XRD)对晶体结构及物像组成进行分析;用 E1045 型扫描电镜(SEM)观测样品自然表面的显微结构;用 Agilent-E4980A 高精度阻抗分析仪进行介电频谱、介电温谱和电阻率的测试.

2 结果与讨论

2.1 复相陶瓷样品晶体结构分析

图 1 为 N₂ 气氛下烧结 3 h 的 $(1-x)$ BFN/ x Ni 复相陶瓷的 XRD 图谱.从图 1 中可以看出,当 $x=0.1$ 和 0.2 时,BFN 与 Ni 发生了部分反应,生成了 NiFe₂O₄.随着掺入量增加到 $x=0.3$ 时,Ni 掺入量在一定程度上抑制了 NiFe₂O₄ 第二相的出现,复相陶瓷中只含有 BFN 和 Ni 两相.还可以看出 51.7°和 76.2°的衍射峰强度会随其含量的增加而增强,而这两个角度的峰值正是金属 Ni 的特征衍射峰.BFN 的峰位没有发生偏移,这说明采用传统固相法在氮气气氛中成功地制备出了 BFN/Ni 复相陶瓷材料.

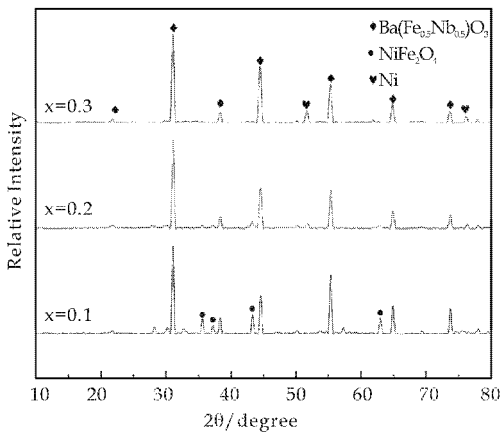


图 1 $(1-x)\text{BFN}/x\text{Ni}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 复相陶瓷的 XRD 图谱

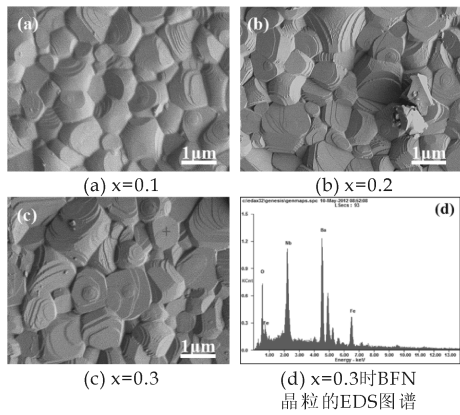


图 2 $(1-x)\text{BFN}/x\text{Ni}$ 复相陶瓷的 SEM 图

2.2 复相陶瓷样品显微组织分析

图 2 给出了不同 Ni 掺杂量时 BFN/Ni 复相陶瓷样品的 SEM 图片. 从图 2 中可以看出, 所有组分复相陶瓷的烧结体都较为致密, 晶粒发育良好、尺寸较大, 分布比较均匀, 晶粒尺寸随着 Ni 含量的增加有长大的趋势. 图 2(d) 是 Ni 含量为 30 wt% 时 BFN 晶粒的 EDS 图谱, 从图中可以看到, 陶瓷晶粒中只含有 BFN 的相关元素, 没有 Ni 元素存在 (详见表 1). 这说明 Ni 没有固溶到 BFN 晶格中形成固溶体, 这与图 1 中 $x=0.3$ 的结论一致.

表 1 复相陶瓷 EDS 图谱的分析结果 ($x=0.3$)

Element	OK	NbL	BaL	FeK	Matrix
wt%	13.84	23.09	52.92	10.16	Correction
at%	51.46	14.79	22.93	10.82	ZAF

2.3 复相陶瓷样品电性能分析

图 3 是 BFN/Ni 复相陶瓷的电阻率在室温下随 Ni 含量的变化曲线. 从图 3 中可以看出, 当 Ni 含量在 10~30 wt% 范围内变化, BFN/Ni 复相陶瓷的电阻率发生了非线性变化, 电阻率随 Ni 含量

的增加呈现出急剧下降, 复合陶瓷从绝缘体变为导体. 当 Ni 含量为 10 wt% 时, 该复相陶瓷样品的电阻率约为 1.2×10^3 ; 当 Ni 含量达到 20 wt% 时, 样品的电阻率急剧下降; 当 Ni 的含量增加到 30 wt% 时, 电阻率的下降趋势变得缓和. 电阻率的这种变化是因为复合相中镍粉颗粒相接触形成了导电网络, 从而使整个混合物导电性发生了巨大的改变.

根据渗流理论可知^[19], 当金属含量低于渗流阈值时 ($f < f_c$), 导电的金属颗粒 Ni 弥散分布在 BFN 基体中, 复合体电导率很小; 随着 Ni 含量的增加, 当其含量大于渗流阈值时 ($f > f_c$), 导电颗粒慢慢形成较大的团簇, 团簇之间互相交联形成了无限连续结构, 这时基体中形成导电的通路, 复合陶瓷的电导率快速增加, 发生了非线性的突变; 随着导电相的进一步增加, 复合体的电导率快速接近导电相的电导率. 由此可以确定渗流阈值 (f_c) 在 15 wt% 左右的范围内.

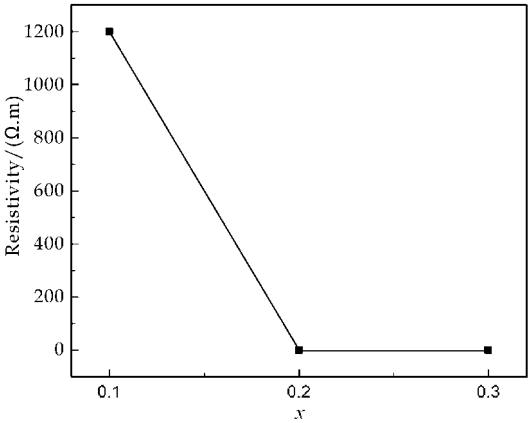
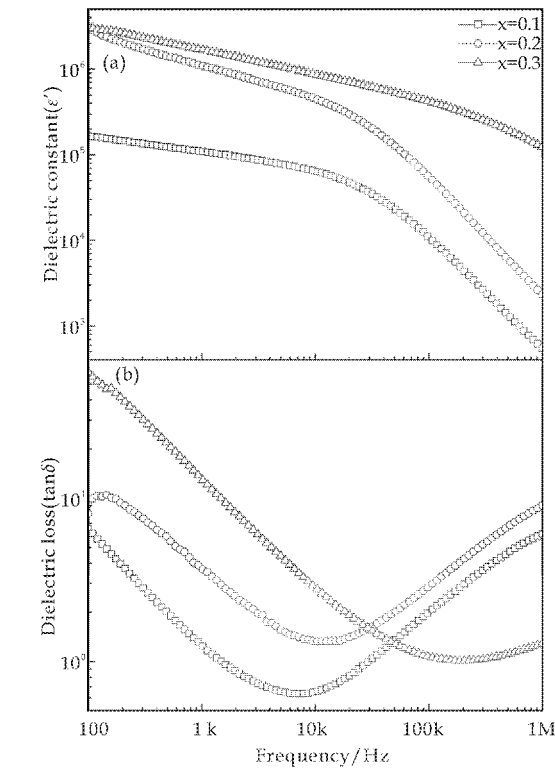


图 3 室温条件下 $(1-x)\text{BFN}/x\text{Ni}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 复相陶瓷的电阻率随镍含量的变化曲线

图 4(a) 为 BFN/Ni 复相陶瓷的介电常数随频率的关系曲线. 从图中可以看出, 在不同的频率下 BFN/Ni 复相陶瓷的介电常数会随着 Ni 含量的增加而增大. 众所周知, 电介质的极化主要来自于材料中的电子位移极化、离子位移极化、偶极子转向极化、热离子松弛极化、空间电荷极化. 在低频范围内, 该复相陶瓷的极化机制主要是偶极子转向极化和空间电荷极化, 因此电介质低频时具有较高的介电常数, 随着频率的升高, 空间电荷极化跟不上频率的变化, 这种极化机制减弱, 导致介电常数急剧减少. 在 BFN 和 Ni 的相接触面处, 由于电导率的不同将会集聚大量的移动电荷, 并且电荷的数量会

随着金属相 Ni 含量的增大而增加. 复相陶瓷试样的介电常数在 40 kHz 时陡然降低, 是由于空间电荷的极化跟不上频率的变化, 这种极化机制对材料总极化的贡献减少. 纯 BFN 在 1 kHz 时, 介电常数约为 31 600^[5]. 从图 4(a) 可以看出, 当 Ni 的掺入量分别为 10 wt%, 20 wt%, 30 wt% 时, 复相陶瓷材料的介电常数依次约为 109 000, 1 080 000, 1 670 000. 与纯 BFN 相比较, 在 BFN 基体中掺入金属 Ni 后, 介电常数出现了几个数量级的急剧增加.

图 4(b) 为 BFN/Ni 复相陶瓷的介电损耗随频率的变化曲线. 在不同频率下随 Ni 含量的增加, 介电损耗也依次增大, 这是由于复相陶瓷中电导的增加. 特别是在低频下, 电导损耗占主导地位, 所以介电损耗值在低频下较大. 通常, 巨介电常数材料的介电行为可以借助 Maxwell-Wagner 极化模型来给予解释. 由于在导体和绝缘体的相界面处积累了大量的空间电荷, 由此产生界面极化, 从而导致介电常数显著增大, 且随着导体含量的增加, 这种界面效应更加明显. 其次, BFN/Ni 复相陶瓷在低频下大的介电损耗行为也符合 Maxwell-Wagner 损耗极化模型.



(a) 介电常数随频率的变化曲线 (b) 介电损耗随频率的变化曲线
图 4 (1-x)BFN/xNi(x=0.1, 0.2, 0.3) 复相陶瓷的介电性能随频率的变化曲线

图 5 为 BFN/Ni 复相陶瓷在 1 kHz 时介电常数随温度的变化曲线. 从图 5 中可以看出, 在给定的频率下当温度低于 30 °C 时, 复相陶瓷样品的介电常数随温度的升高而增大; 在 30 °C~60 °C 时, 其介电常数随温度的升高而又急剧下降; 之后介电常数又随温度的增加逐渐呈增大的趋势. 与纯 BFN 介温曲线的变化趋势相一致^[5]. 在所测试的温度范围内, 纯 BFN 的介温曲线低于 x=0.1 复相陶瓷.

由于 Fe²⁺ 对温度比较敏感, 随着温度的升高, 陶瓷内部 Fe²⁺ 的浓度增加, 在 BFN/Ni 复相陶瓷两相的界面处会富集大量的自由电荷, 空间电荷极化会使介电常数进一步增加. 因此, 复相陶瓷的介电常数会随着温度的增加而逐渐增大. BFN/Ni 复相陶瓷的介电常数会随着 Ni 含量的增加而增大, 并且当 Ni 掺杂量为 20 wt% 和 30 wt% 时, 介电常数急剧增加. 从图 3 可知, 复相陶瓷样品的渗流阈值(f_c) 在 15 wt% 左右的范围内, 也就是说当 Ni 含量达到这一特定值时($f=f_c$), 在复合材料基体中就会形成导电的通路, 导体粒子簇与绝缘体之间的界面极化导致了介电常数在达到渗流阈值点后的显著增加.

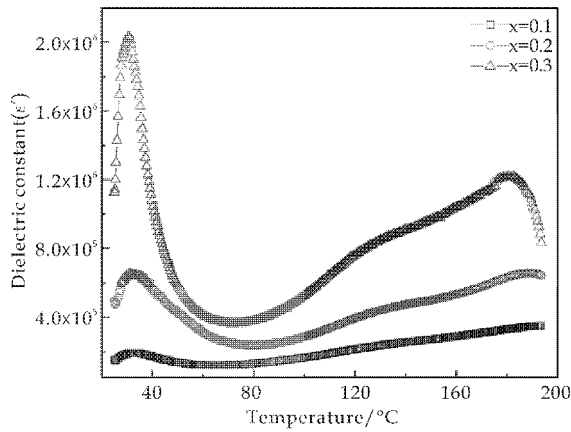


图 5 (1-x)BFN/xNi(x=0.1, 0.2, 0.3) 复相陶瓷在 1 kHz 时介电常数随温度的变化曲线

图 6 是室温 1 kHz 条件下, BFN/Ni 复相陶瓷的介电性能随 x 的变化曲线. 可以看出, 复相陶瓷的介电常数会随着 Ni 含量的增加而急剧增大. 同样, 介电损耗也随 Ni 含量的增加而增大. 介电常数从 10 wt% 到 20 wt% 的增长趋势要明显大于从 20 wt% 到 30 wt%, 并且相应的介电损耗变化也较小, 介电常数的这种变化程度可通过图 3 的渗流理论加以解释, 并与图 4 及图 5 规律相一致. BFN/Ni

复合陶瓷材料在渗流阈值附近获得了超高介电常数。

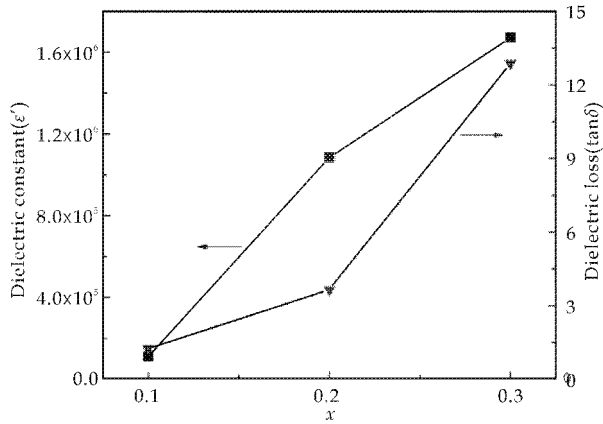


图 6 室温 1 kHz 条件下 $(1-x)\text{BFN}/x\text{Ni}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 复相陶瓷的介电常数和介电损耗随 x 的变化曲线

3 结论

本文采用传统固相法在氮气气氛 $1\ 150\ ^\circ\text{C} \sim 1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 保温 3 小时,成功地制备了 $(1-x)\text{BFN}/x\text{Ni}$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 复相陶瓷。研究了 Ni 含量对复相陶瓷样品晶体结构、显微组织、渗流阈值及介电性能的影响。

研究表明:在高温烧结过程中,当 Ni 含量为 30 wt% 时,BFN 和 Ni 没有发生化学反应。BFN/Ni 复合陶瓷的电阻率随着 Ni 含量的增加而下降,且在渗流阈值附近,复合材料从绝缘体逐渐变为导体。BFN/Ni 复合陶瓷的介电常数会随着 Ni 含量的增加而急剧增大,当 Ni 含量为 30 wt% 时,复相陶瓷材料的介电常数可达 $1\ 670\ 000$,这可以借助 Maxwell-Wagner 极化模型来给予解释。这些结论表明,在基体材料中掺入金属元素是获得超高介电常数的一种有效途径。

参考文献

- [1] I. A. Tchmutin, A. T. Ponomarenko, E. P. Krinichnaya, et al. Electrical properties of composites based on conjugated polymers and conductive fillers[J]. Carbon, 2003, 41(7): 1 391-1 395.
- [2] O. Meincke, D. Kaempfer, H. Weickmann, et al. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene[J]. Polymer, 2004, 45(3): 739-748.
- [3] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, et al. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related Ox-

- ide[J]. Science, 2001, 293(5530): 673-676.
- [4] L. Ni, X. M. Chen, X. Q. Liu, et al. Microstructure-dependent giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics[J]. Solid State Communications, 2006, 139(2): 45-50.
- [5] Z. Wang, X. M. Chen, L. Ni, et al. Dielectric abnormalities of complex perovskite $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics over broad temperature and frequency range[J]. Journal of Applied Physics Letters, 2007, 90(2): 022 904-002 906.
- [6] S. Saha, T. P. Sinha. Structural and dielectric studies of $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(2): 249-253.
- [7] I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, et al. High dielectric permittivity in $\text{AFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ nonferroelectric perovskite ceramics ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$; $\text{B}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$) [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(7): 4 130-4 136.
- [8] C. Y. Chung, Y. H. Chang. Effects of lanthanum doping on the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramic[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(11): 6 624-6 628.
- [9] H. J. Hwang, K. Watari, M. Toriyama. Low-temperature sintering and high-strength $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ -matrix composites incorporating silver particles[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(3): 791-793.
- [10] J. F. Li, T. Kenta, T. Noriaki. Electrical and mechanical properties of piezoelectric ceramic/metal composites in the $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3/\text{Pt}$ system [J]. Journal of Applied Physics Letters, 2001, 79(15): 2 441-2 443.
- [11] Y. Songhak, D. Jurgen, S. Theo, et al. Percolative BaTiO_3 -Ni composite nanopowders from alkoxide-mediated synthesis [J]. Journal of European Ceramic Society, 2010, 30(2): 561-567.
- [12] A. Shukla, R. N. P. Choudhary, A. K. Thakur, et al. Structural, microstructural and electrical studies of La and Cu doped BaTiO_3 ceramics [J]. Physica B: Condensed Matter, 2010, 405(1): 99-106.
- [13] S. Yoon, J. Dornseiffer, T. Schneller, et al. Percolative BaTiO_3 -Ni composite nanopowders from alkoxide-mediated synthesis[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(2): 561-567.
- [14] W. W. Cho, I. Kagomiya, K. I. Kakimoto, et al. Frequency dependence of dielectric properties of metallodielectric SrTiO_3 -Pt composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(8/9): 2 907-2 910.
- [15] B. Cheng, Y. H. Lin, H. Yang, et al. High Dielectric Permittivity Behavior in Cu-Doped CaTiO_3 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(11): 2 776-2 779.
- [16] C. Peehoarmn, S. LoPez-Estebna, J. S. Moya, et al. New percolative BaTiO_3 -Ni composites with a high and frequency-independent dielectric constant (80000) [J]. Advanced Materials, 2001, 13(20): 1 541-1 544.
- [17] C. Pecharroman, J. S. Moya. Experimental evidence a giant capacitance in insulator-conductor composites at percolation threshold [J]. Advanced Materials, 2000, 12(4): 294-297.
- [18] 谢秉川, 高 雷. 非线性正常半导体-绝缘体无规网络跨越指数的研究 [J]. 物理快报, 2000, 49(2): 365-370.
- [19] C. W. Nan. Physics of inhomogeneous inorganic materials [J]. Progress in Materials Science, 1993, 37(1): 1-116.



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0067-06

石墨烯/ZnO/聚苯胺复合材料的制备 及其储锂性能的研究

张利锋¹, 张金振¹, 宋巧兰¹, 何 蕾²

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 广东海洋大学 食品科技学院, 广东 湛江 524088)

摘 要:以六水合硝酸锌、石墨及苯胺为原料,采用传统水热-原位聚合两步法首次制备了石墨烯/ZnO/聚苯胺复合材料.通过 XRD、SEM、FT-IR、TG 等分析方法对产物进行表征,并测试了该复合材料的储锂能力和循环稳定性.实验结果表明:ZnO 以纳米棒状结构均匀分布在石墨烯表面,聚苯胺包裹在石墨烯/ZnO 的表面形成石墨烯/ZnO/聚苯胺复合材料.电化学性能测试结果表明:石墨烯的存在可有效提高 ZnO 的导电性,同时聚苯胺柔性分子链可有效缓冲 ZnO 在充放电过程中的体积效应,对电极材料的循环稳定性起到了至关重要的作用.

关键词:石墨烯; ZnO; 聚苯胺; 复合材料

中图法分类号:TM912.9

文献标识码:A

Preparation of graphene/ZnO/polyaniline composites and research on lithium storage performance

ZHANG Li-feng¹, ZHANG Jin-zhen¹, SONG Qiao-lan¹, HE Lei²

(1. College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: Graphene/ZnO/polyaniline composite materials were synthesized for the first time by two-step method of traditional hydrothermal and in situ polymerization with $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, graphite and aniline as raw materials. The physical and chemical properties of graphene/ZnO/polyaniline composite materials were studied by XRD, SEM, FT-IR and TG. The electrochemical properties of as-prepared products were evaluated by galvanostatic charge-discharge tests. The experimental results showed that the ZnO nanorod attached on the surface of graphene matrix. Polyaniline covered graphene/ZnO to form graphene/ZnO/polyaniline composite materials. Electrochemical property research showed that the present of graphene can effectively improve the conductivity of ZnO. Simultaneously, the flexible chains of polyaniline can reduce the volume effect of ZnO during charge-discharge process, which play a crucial role for its cycling stability.

Key words: graphene; ZnO; polyaniline; composite materials

* 收稿日期:2013-08-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21203116); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2013JQ2018); 陕西省教育厅科研计划项目(2013JK0934); 陕西科技大学“三秦学者”科研启动基金项目(BJ11-26); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-09); 2012 国家级大学生创新创业训练计划项目(201210708016)

作者简介:张利锋(1982—),男,河北张家口人,讲师,博士,研究方向:功能材料的制备及其电化学性能

0 引言

目前,锂离子电池不仅在摄像机、手机、笔记本电脑等小型移动电子产品领域占据主导地位,而且在动力电池以及储能电池等领域也表现出了令人瞩目的发展前景^[1-3].然而,商业化的锂离子电池石墨负极材料因其较低的理论比容量,已经越来越不能满足人们的需求了^[4].

在锂离子电池负极材料中,过渡金属氧化物由于具有高可逆比容量,因而受到了人们越来越多的重视^[5-7].其中,ZnO 相比于其它金属氧化物来说,具有独特的优势,如原料价格低、容易制备、化学稳定性好等 3 方面.可是,ZnO 作为锂离子电池负极材料的研究报道却非常少,这主要是因为 ZnO 电导率低,而且在嵌锂-脱锂过程中体积变化大,从而导致 ZnO 负极材料比容量低,循环性能差.为解决这一问题,现在主要的方法有 3 种:(1)制备纳米结构的 ZnO^[8,9];(2)制备混合金属氧化物,例如 $\text{Zn-Co}_2\text{O}_4$ ^[10]、 ZnAl_2O_4 ^[11]、 ZnFe_2O_4 ^[12]等;(3)制备 ZnO-碳复合材料^[13].这些方法可在一定程度上提高 ZnO 的电导率,但是仍然未能有效地降低 ZnO 的体积变化效应.

石墨烯具有单层碳原子紧密排列而成的二维六边形点阵结构.因其比表面积高($2\,600\text{ m}^2/\text{g}$)、化学稳定性好、电导率高等而成为电化学储能材料的理想碳材料^[14].但石墨烯片容易堆叠,使其物理化学性能降低,将金属氧化物与石墨烯复合可以有效阻止其堆叠^[5].此外,为了提高电解质离子的转移,通过在石墨烯表面附着导电聚合物,不仅可以进一步扩大石墨烯片的层间距,而且聚合物柔性分子链的运动使电解质离子更好地迁移^[15].

因此,本文提出了制备石墨烯/ZnO/聚苯胺三者复合的设计思路,采用水热结合原位聚合的方法成功制备出石墨烯/ZnO/聚苯胺复合材料,并对其电化学储锂性能做了系统的研究.

1 实验部分

1.1 氧化石墨的制备

取 2 g 石墨粉加入到 3 mL 含有 1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 1 g P_2O_5 的浓 H_2SO_4 中,80 °C 下加热 6 h,然后冷却至室温,利用蒸馏水稀释,抽滤,水洗至滤液为中性,空气中干燥.将预处理的石墨加入到浓 H_2SO_4 (50 mL),在冰浴条件下,搅拌使其形成均匀悬浮液,然后加入 30 g KMnO_4 ,此时控制温度

不高于 20 °C,保持 2 h,然后升到 35 °C 保持 2 h,在冰浴中缓慢加入 1 L 去离子水,控制温度低于 70 °C,搅拌 1 h,再用 5 L 去离子水稀释,再加入 50 mL H_2O_2 ,溶液颜色由黑色变为浅黄色,过滤,用 10% HCl 清洗 4 次,用 8 L 去离子水清洗 6 次,直至 $\text{pH}=6$,在 80 °C 真空干燥 24 h.

1.2 石墨烯/ZnO 的制备

将 100 mg 氧化石墨加入 200 mL 去离子水中,超声处理 3 h,形成均一的氧化石墨烯分散液.称取 160 mg $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,加入 40 mL 氧化石墨烯的水溶液中,超声处理 2 h,用氨水调节 pH 值为 11,将上述溶液转移至 50 mL 不锈钢反应釜中,180 °C 反应 10 h.反应结束后,冷却至室温,过滤,用去离子水、乙醇各洗 3 次,产品真空干燥 12 h,得到石墨烯/ZnO 的固体粉末.纯 ZnO 的制备方法同上,只是用蒸馏水代替氧化石墨烯的分散液.

1.3 石墨烯/ZnO/聚苯胺的制备

在 250 mL 烧瓶中加入 10 mL 去离子水,用 HCl 调节 pH 值为 3 左右,搅拌 10 min,加入石墨烯/ZnO 的固体粉末 100 mg,超声处理 30 min,将烧瓶放置于冰浴中,氮气气氛下加入 77 mg 苯胺,搅拌 10 min,接着滴加 140 mg 过硫酸铵的 10 mL 水溶液,反应 6 h.反应结束后,用去离子水、乙醇各洗 3 次,60 °C 真空干燥 10 h,即得到黑色石墨烯/ZnO/聚苯胺固体粉末.

1.4 复合材料的表征与测试

1.4.1 样品的表征

采用日本理学公司(Rigaku)生产的 D/MAX2200PC 型自动 X-射线衍射仪进行样品的晶相组成、物相定性测试.测试条件为:铜靶 $\text{K}\alpha$ 射线,X-射线波长 $\lambda = 1.540\,56\text{ \AA}$,管流 40 mA,狭缝 DS、RS 和 SS 分别为 1°、0.3 mm 和 1°,扫描速度为 16°/min,采样宽度为 0.02°.

采用日立 S-4800 扫描电子显微镜(SEM)表征产品的微观形貌.红外光谱分析采用 Bruker V70 傅里叶变换红外光谱分析仪在室温下进行.采用德国耐驰公司的 STA449C 综合热分析仪对产品进行热释重分析(TG),样品在氮气气氛下进行测试,温度范围从室温至 700 °C,升温速率为 10 °C/min.

1.4.2 样品的电化学性能测试

以复合材料石墨烯/ZnO/聚苯胺作为锂离子电池的负极材料,组装成 CR2025 型纽扣电池,采

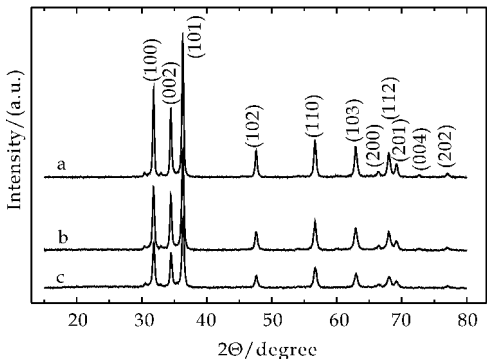
用武汉 Land 电池测试系统对其进行充放电的性能测试. 电极材料的制备过程如下: 复合材料的样品、聚偏氟乙烯(PVDF)、乙炔黑等按照质量比 80 : 10 : 10 的比例混合, 加入 N-甲基吡咯烷酮, 并均匀涂到铜箔上, 100 ℃ 真空干燥一夜. 半电池的组装在手套箱中进行, 采用 Li 箔作为对电极. 电解液为商业有机电解液. 电压测试范围为 0.05 ~ 2 V.

将石墨烯/ZnO 及纯 ZnO 分别作为锂离子电池的负极材料, 采用同样方法将其组装成 CR2025 型纽扣电池, 对其电化学性能进行对比研究.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

样品的 XRD 图谱见图 1 所示. 由图 1 可知, 测试样品所有的 XRD 衍射峰均与纤锌矿型 ZnO (空间群 $P6_3mc$, JCPDS no. 80-0075) 相对应, 峰型尖锐, 并未发现闪锌矿相特征衍射峰, 表明得到的样品为较纯的纤锌矿相. 图 1 中 b 和 c 曲线未发现石墨的衍射峰, 这说明石墨烯并没有发生明显的团聚, 而 b 的衍射峰明显比 a 的低, 这说明石墨烯已与 ZnO 均匀复合, 影响了 ZnO 的有序排列. 图 1 中 c 曲线中未发现聚苯胺的衍射峰, 而且 c 的衍射峰明显低于 b 的衍射峰, 可能是因为聚苯胺分子链之间没有发生聚集形成有序排列, 而是以单分子链状缠绕在石墨烯/ZnO 的表面, 形成一层很薄的薄膜, 减弱了 ZnO 的衍射峰.



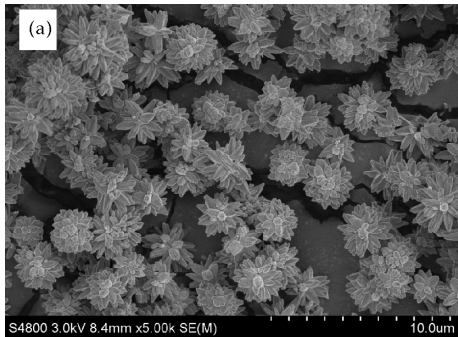
a: ZnO; b: 石墨烯/ZnO; c: 石墨烯/ZnO/聚苯胺

图 1 样品的 XRD 图

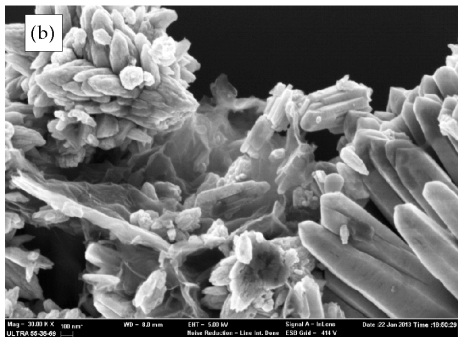
2.2 SEM 分析

由图 2(a) 可见, 纯 ZnO 呈均一的花状结构, 单个 ZnO 棒的直径约为 200 nm. 图 2(b) 为石墨烯/ZnO 的 SEM 图, 石墨烯呈现二维薄纱状结构, 虽然局部出现了卷曲和堆叠, 但是石墨烯仍旧以一种透明薄纱状的形式连接在 ZnO 颗粒之间. 说明石

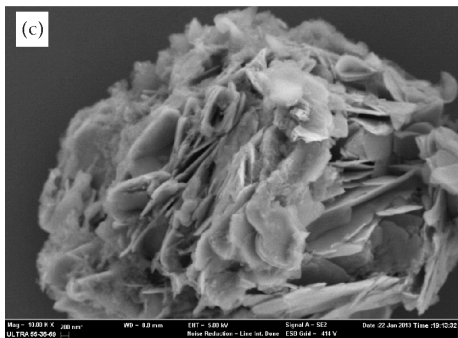
墨烯已经被剥离为单层或者几层, 并且与 ZnO 纳米粒子有效地复合在一起了, 这与 XRD 显示的结果一致. 图 2(c) 为石墨烯/ZnO/聚苯胺的 SEM 图, 由图 2(c) 可见, 复合材料的层状结构变得更加明显, 说明石墨烯和聚苯胺同时包覆在了 ZnO 的表面.



(a) 纯 ZnO



(b) 石墨烯/ZnO



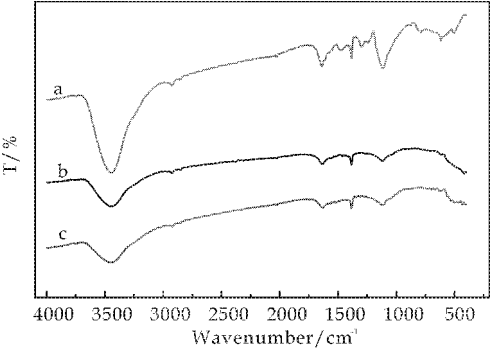
(c) 石墨烯/ZnO/聚苯胺

图 2 样品的 SEM 图

2.3 FT-IR 分析

由图 3 中 a 曲线可见, 492 cm^{-1} 处的吸收峰为 Zn—O 键的特征吸收峰, 1 385 cm^{-1} 和 1 635 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 ZnO 表面羟基或者桥联羟基的伸缩和弯曲振动峰^[16]. 图 3 中 b 曲线中 Zn—O 键的特征吸收峰移至 418 cm^{-1} , 这可能是由于石墨烯的存在使 Zn—O 键电子对的离域范围变大, 而 1 385 cm^{-1} 和 1 635 cm^{-1} 处的吸收峰也移至 1 384 cm^{-1} 和 1 633 cm^{-1} , 这说明 ZnO 与石墨烯较好地复合. 图 3 中 c 曲线中在 1 297 cm^{-1} 和 1 384 cm^{-1} 处的吸收峰为 C—N 键和 C=N 键的伸缩振动吸

收峰,1 468 cm^{-1} 和 1 638 cm^{-1} 处的吸收峰为醌式结构和苯式结构 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动^[17],但在 1 297 cm^{-1} 和 1 468 cm^{-1} 处的吸收峰均较弱,说明聚苯胺没有发生团聚,而是均匀地分散在 ZnO /石墨烯复合材料的表面。



a: ZnO ; b: 石墨烯/ ZnO ; c: 石墨烯/ ZnO /聚苯胺

图 3 样品的红外光谱图

2.4 TG 分析

由图 4 中 a 曲线看出,样品从室温升至 80 $^{\circ}\text{C}$ 时有明显的失重,这是由于样品吸附水分的挥发引起的,从 80 $^{\circ}\text{C}$ ~280 $^{\circ}\text{C}$ 失重较平缓,这是由于石墨烯表面所含有的含氧官能团的脱去引起的,在 280 $^{\circ}\text{C}$ 以上失重加剧,可能是由于石墨烯表面 ZnO 的存在,使石墨烯的热稳定性变差,在此温度下开始发生氧化分解。

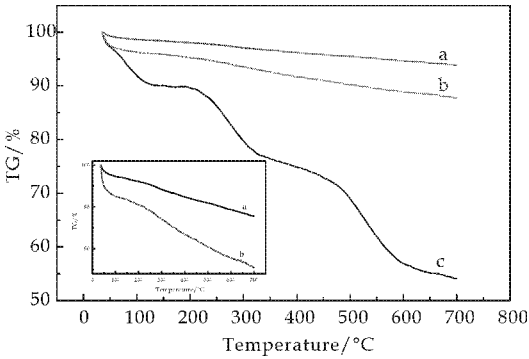
图 4 中 b 曲线可以看出样品从室温至 100 $^{\circ}\text{C}$ 失重明显,主要是由样品所吸附水分的挥发引起的,从 100 $^{\circ}\text{C}$ ~260 $^{\circ}\text{C}$ 失重较平缓,这是由于石墨烯表面所含有的含氧官能团的脱去以及聚苯胺中掺杂酸的脱附引起的,260 $^{\circ}\text{C}$ 之后失重加剧,这是由于聚苯胺的分解引起的。

图 4 中 c 曲线可看出聚苯胺在 100 $^{\circ}\text{C}$ 之前的失重,主要是由聚苯胺吸附水分的挥发引起,200 $^{\circ}\text{C}$ ~320 $^{\circ}\text{C}$ 失重是由于聚苯胺中掺杂酸的脱附引起的,320 $^{\circ}\text{C}$ 后的失重是由于聚苯胺的分解引起的,由于聚苯胺的分子量不均一,失重从 320 $^{\circ}\text{C}$ 开始持续进行,在 460 $^{\circ}\text{C}$ 时失重明显,说明聚苯胺的分子量主要集中在这—范围内。

由图 4 中 b 和 c 曲线分析知聚苯胺的分解温度降低,并且分解时失重均匀,这说明聚苯胺均匀地包覆在石墨烯/ ZnO 的表面而没有发生团聚现象。

2.5 储锂性能研究

为了研究复合材料的储锂性能,我们对纯 ZnO 、石墨烯/ ZnO 以及石墨烯/ ZnO /聚苯胺复合

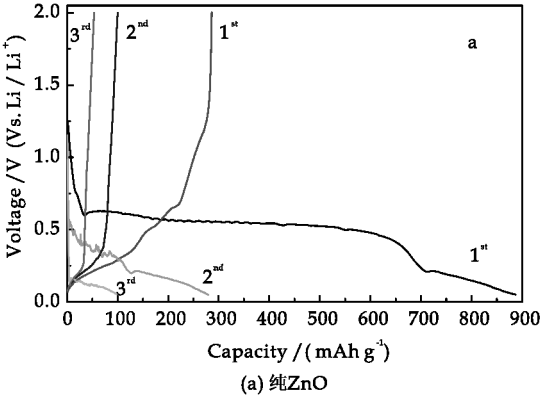


a: 石墨烯/ ZnO ; b: 石墨烯/ ZnO /聚苯胺; c: 聚苯胺

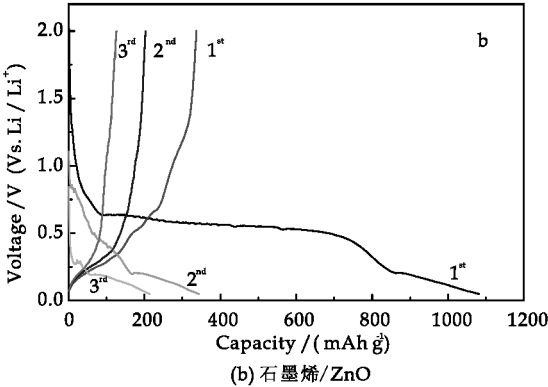
图 4 样品的 TG 图

材料在电流密度为 50 mA/g ,电压范围为 0.05~2 V 的条件下测得充放电曲线进行了比较。

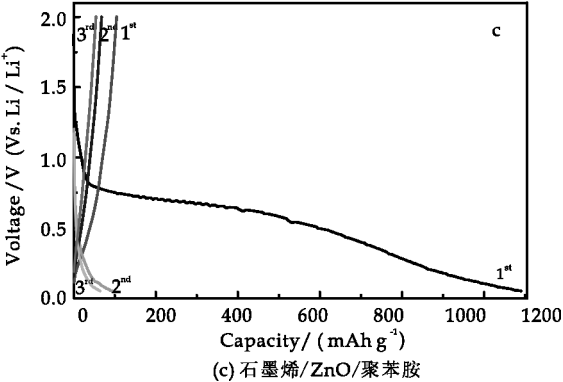
由图 5(a, b)可见,纯 ZnO 首次充电比容量为



(a) 纯 ZnO



(b) 石墨烯/ ZnO



(c) 石墨烯/ ZnO /聚苯胺

图 5 样品的充放电曲线图

286 mAh/g ,放电比容量为 887 mAh/g . 石墨烯/

ZnO 复合材料的首次充电比容量为 337 mAh/g, 放电比容量为 1081 mAh/g. 在相同的电流密度下, 石墨烯/ZnO 复合材料的首次充放电比容量比纯 ZnO 高, 这主要是由于石墨烯的存在, 增加了 ZnO 的导电性, 使材料的电化学响应加快, 比容量增加. 且两种材料的首次充放电曲线相似, 首次放电曲线中在 0.65 V(vs Li⁺/Li) 左右存在一个较为明显的电势平台, 首次充电曲线中这一电势平台并不明显, 而是分别在 0.3, 0.5, 0.65, 以及 1.3 V 左右出现了一个电势转折, 分别对应于锌锂合金 (LiZn, Li₂Zn₃, LiZn₂, Li₂Zn₅) 的脱锂过程^[18,19], 说明两种材料的储锂机理相同, 石墨烯的引入仅增加材料的导电性, 不影响储锂机理. 而其第二、三次充放电曲线发生明显变化, 主要是由于 ZnO 在嵌锂/脱锂过程中发生明显体积膨胀, 破坏电极材料的结构, 导致储锂性能下降.

由图 5(c) 可见, 石墨烯/ZnO/聚苯胺复合材料首次充电比容量为 104 mAh/g, 放电比容量为 1090 mAh/g. 首次充电比容量下降主要是因为聚苯胺在石墨烯/ZnO 表面形成一层薄膜, 增大了锂离子的运动距离, 使其电化学响应变慢, 比容量下降, 但是石墨烯/ZnO/聚苯胺复合材料的首次充电曲线与其第二、三次充电曲线相似, 说明其可逆性有一定地增强, 这主要是由于聚苯胺柔性分子链的包裹, 有效地缓冲了 ZnO 的体积膨胀, 减轻了电极的进一步破坏, 有效地增强了 Li⁺ 嵌入/脱出的过程可逆性.

2.6 循环性能分析

图 6 为样品作为锂离子电池负极材料的循环性能测试. 由图 6(a) 可知, 纯 ZnO 循环 5 次充电比容量降到 8.4 mAh/g, 放电比容量降到 5.1 mAh/g.

石墨烯/ZnO 的循环曲线见图 6(b), 循环使用 5 次, 充电比容量降到 51 mAh/g, 放电比容量降到 73 mAh/g, 相比纯 ZnO 有所提高, 但是循环使用 6 次, 充电比容量降到 9.2 mAh/g, 放电比容量降到 3.5 mAh/g, 与纯 ZnO 基本相似. 电池容量衰减较快主要是受到 ZnO 在储锂过程中体积效应的影响.

石墨烯/ZnO/聚苯胺复合材料的循环曲线见图 6(c), 复合材料循环使用 100 次, 仍旧保持一定的充放电比容量, 未见衰减迹象.

相比三者的循环曲线, 不难看出聚苯胺的加入在一定程度上有效地降低了 ZnO 的体积效应, 对复合材料循环使用稳定性上有着重要的作用.

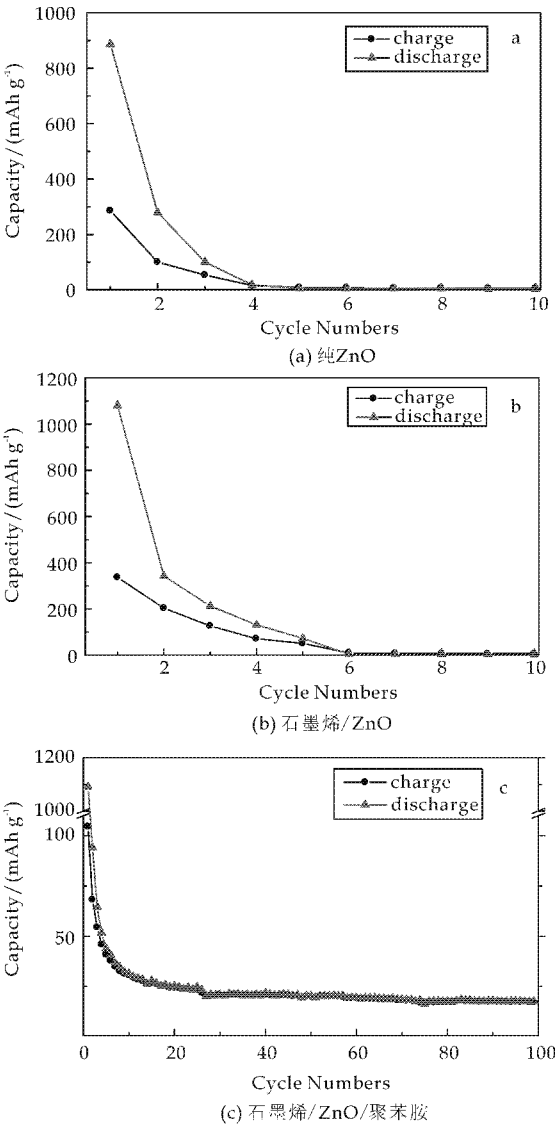


图 6 样品的循环性能测试曲线图

3 结论

采用水热结合原位聚合的方法首次制备了石墨烯/ZnO/聚苯胺复合材料, 实验方法操作简单, 可重复性强. 制备的复合材料呈片层状结构, 热稳定性高. 通过对复合材料电化学储锂性能的系统研究, 发现复合材料可以有效降低其在充放电过程中的体积效应, 对电极材料的循环稳定性起到了至关重要的作用.

参考文献

[1] Scrosati B., Hassoun J., Sun Y. K. Lithium-ion batteries: a look into the future[J]. Energy Environ. Sci., 2011, 4: 3 287-3 295.
[2] Dunn B., Kamath H., Tarascon J. M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices[J]. Science, 2011, 334: 928-935.

- [3] Jeong G. , Kim Y. U. , Kim H. , et al. Prospective materials and applications for Li secondary batteries[J]. Energy Environ. Sci. , 2011, 4: 1 986-2 002.
- [4] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414: 359-367.
- [5] Wu Z. S. , Zhou G. , Yin L. C. , et al. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage[J]. Nano Energy, 2012, 1(1): 107-131.
- [6] Bai S. , Shen X. P. Graphene-inorganic nanocomposites [J]. RSC Advances, 2012, 2: 64-98.
- [7] Li Y. G. , Tan B. , Wu Y. Y. Mesoporous Co_3O_4 nanowire arrays for lithium ion batteries with high capacity and rate capability[J]. Nano Lett, 2008, 8(1): 265-270.
- [8] Liu J. P. , Li Y. Y. , Ding R. M. , et al. Carbon/ZnO nanorod array electrode with significantly improved lithium storage capability[J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113 (13): 5 336-5 339.
- [9] Wang H. , Pan Q. , Cheng Y. , et al. Evaluation of ZnO nanorod arrays with dandelion-like morphology as negative electrodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochim. Acta, 2009, 54(10): 2 851-2 855.
- [10] Sharma Y. , Sharma N. , Rao G. V. , et al. ZnCo_2O_4 as a high performance anode material for Li-ion batteries[J]. Adv. Funct. Mater. 2007, 17(15): 2 855-2 861.
- [11] Liu J. , Li Y. , Huang X. , et al. Layered double hydroxide nano-and microstructures grown directly on metal substrates and their calcined products for application as Li-ion battery electrodes[J]. Adv. Funct. Mater. 2008, 18 (9): 1 448-1 458.
- [12] Sharma Y. , Sharma N. , Rao G. V. , et al. Li-storage and cyclability of urea combustion derived ZnFe_2O_4 as anode for Li-ion batteries[J]. Electrochim. Acta, 2008, 53 (5): 2 380-2 385.
- [13] Tang X. D. , Pan Q. M. , Liu J. Enhancing lithium storage capacity of ZnO anodes through $\text{Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}$ incorporation [J]. J. Electrochem. Soc. 2010, 157(1): 55-59.
- [14] Kuila T. , Bose S. , Mishra A. K. , et al. Chemical functionalization of graphene and its applications[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(7): 1 061-1 105.
- [15] Stoller M. D. , Park S. , Zhu Y. , et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Lett, 2008, 8(10): 3 498-3 502.
- [16] 武志富, 李素娟. 氢氧化锌和氧化锌的红外光谱特征[J]. 光谱实验室, 2012, 29(4): 2 172-2 175.
- [17] Zhang Q. H. , Wang X. H. , Jing X. B. Synthesis of polyaniline and its spectra properties[J]. Chemical World, 2001, 42(5): 242-244.
- [18] Huggins R. A. Lithium alloy negative electrodes[J]. J. Power Sources, 1999, 81-82: 13-19.
- [19] Wang J. Q. , King P. , Huggins R. A. Investigations of binary lithium-zinc, lithium-cadmium and lithium-lead alloys as negative electrodes in organic solvent-based electrolyte[J]. Solid State Ionics, 1986, 20(3): 185-189.

(上接第 53 页)

(2)目测观察发现经过 GMG 色彩管理软件处理的样张的色彩视觉效果较未经过 GMG 色彩管理软件处理过的样张^[12]在色相、饱和度、明度方面都更好一些。

(3)GMG 的优势也体现在印刷当中操作过程的简易性、灵活性、可重复性、稳定性以及高效性等。

参考文献

- [1] 刘武辉. 印刷色彩管理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [2] GMG 色彩管理新概念绽放全印展[J]. 数码印刷, 2008 (12): 8.
- [3] GMG 色彩管理技术助力印刷企业发展[J]. 数码印刷, 2012(4): 280-281.
- [4] 邓 倩, 王 娜. 基于 CIECAM02 色貌模型的数码相机色彩管理[J]. 包装工程, 2012, 33(5): 115-118.
- [5] 王 胜. 数码打样中色彩管理实施方案[J]. 今日印刷, 2004(2): 33-36.
- [6] 苏春让. 从 GMG 数码打样到屏幕软打印的色彩管理[J]. 印刷质量与标准化, 2010, 6(4): 71-73.
- [7] 刘世昌. 印刷品质量检测与控制[M]. 北京: 印刷工业出版社, 2000: 110-121.
- [8] 田学军. 印刷品质量及检测技术[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2006: 117-119.
- [9] 薛金萍. 助力印刷色彩标准化的利器 GMG PrintControl 和 GMG ColorServe[J]. 今日印刷, 2010(3): 21-22.
- [10] 许宝卉, 李 言. 基于色彩管理的彩色 CRT 特征函数的研究[J]. 包装工程, 2007, 28(3): 174-176.
- [11] 苏春让. 从 GMG 数码打样到屏幕软打印的色彩管理技术[J]. 印刷质量与标准化, 2010(4): 46-49.
- [12] 戈 迈. 畅享 GMG 色彩管理新科技[J]. 今日印刷, 2007(4): 32-33.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0073-04

0.992K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-0.008BiFeO₃ 无铅压电陶瓷制备及压电性能研究

郝航飞, 谈国强*, 耶 维, 晏 霞, 任慧君
(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以水热法制备的 KNbO₃, NaNbO₃, BiFeO₃ (BF) 粉体等为原料, 采用常压烧结法在 1 065 ℃ 下烧结 2 h 制备了 0.992K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-0.008BiFeO₃ 无铅压电陶瓷, 并研究了 BiFeO₃ 掺杂对 0.992K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-0.008BiFeO₃ 无铅压电陶瓷结构和压电的影响. 研究结果表明: BiFeO₃ 掺杂使 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ 无铅压电陶瓷正交相减弱, 晶粒尺寸由 6 μm 减小到 1 μm; 压电性能有一定提高, 压电常数(d₃₃)、机电耦合系数(k_p)分别达到 120 pC/N 和 37.8, 居里温度 T_c 由 444.4 ℃ 减少至 420.6 ℃.

关键词:K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃; BiFeO₃; 水热法; 无铅压电; 掺杂

中图法分类号:TM282 **文献标识码:** A

Microstructure, electric features of 0.992 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-0.008 BiFeO₃ lead-free piezoelectric ceramics

HAO Hang-fei, TAN Guo-qiang*, YE Wei, YAN Xia, REN Hui-jun
(College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In this study, Lead-free piezoelectric ceramics of the 0.992 (Na_{0.5} K_{0.5}) NbO₃-0.008BiFeO₃ were prepared at 1 025 ℃ for 2 h, following the mixed pure KNbO₃ (KN), NaNbO₃ (NN), BiFeO₃ (BF) powers which were prepared by a hydrothermal method. The phase structure and the electric properties of the ceramics were studied. It is found that the doping of BiFeO₃ decreases the value of orthogonality of the KNN ceramics and decreases the grain size from 6 μm to 1 μm. Simultaneously the piezoelectric properties is increasing, the piezoelectric constant d₃₃ and planar mode electromechanical coupling coefficient k_p reach to 120 Pc/N and 37.8, the curie temperature T_c decreases from 444.4 ℃ to 420.6 ℃.

Key words: K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃; BiFeO₃; hydrothermal method; Lead-free piezoelectric; doping

0 引言

压电、铁电陶瓷是功能陶瓷材料中应用最广泛

的一类. 压电器件的实用化已遍及科学技术、工业和医疗卫生等各个领域, 对整个国民经济的发展有着深刻的影响. 目前, 应用最为广泛的压电陶瓷材

* 收稿日期:2013-09-16

基金项目:陕西省教育厅科研计划专项项目(12JK0445); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201210708023)

作者简介:郝航飞(1986—),男,河南平顶山人,在读硕士研究生,研究方向:陶瓷材料与粉体

通讯作者:谈国强(1964—),男,上海人,教授,研究方向:功能材料,tan3114@163.com

料仍然以锆钛酸铅或铌镁酸铅为主,如 PZT、PMN 和 PZNT 等。但是,铅基压电陶瓷中有毒的氧化铅约占总质量的 70% 以上,其在烧结温度下,PbO 挥发严重。铅基陶瓷在生产、使用和废弃处理过程中都给人类健康和生态环境造成了严重损害。因此,研究和开发无铅压电陶瓷是一项迫切的,具有重大社会和经济意义的课题。

$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) 陶瓷因居里温度高,同时具有优良的压电性能而被认为是取代 PZT 的候选无铅压电材料之一,欧盟与世界其他许多国家及其生产商均将该体系陶瓷作为无铅压电陶瓷的一个重要研究方向。然而, Na_2O 和 K_2O 约在 900 °C 时便开始挥发,导致采用传统烧结工艺难以实现 KNN 陶瓷的致密化^[1-5]。为了克服纯 KNN 陶瓷的上述缺陷,国内外相关领域的科研工作者已做了大量的工作,主要集中在以下两个方面:(1) 陶瓷掺杂改性;(2) $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 原始粉体的合成工艺及后期陶瓷烧结工艺的改进。

$BiFeO_3$ 室温下的自发极化高达 $90 \mu C/cm^2$, 具有较好的铁电性能,且 $BiFeO_3$ 熔点较低(930 °C), Bi^{3+} 和 Fe^{3+} 均能与钙钛矿晶格固溶,可对 KNN 陶瓷压电性能起到掺杂改性作用^[2]。Zou 等人报道^[3], $BiFeO_3$ 掺杂改性的 KNN 压电性能(d_{33})得到提高,但该陶瓷体系的致密度仍提高不大,密度均 $\leq 4.35 g/cm^3$ 。

为了更好地提高 KNN 陶瓷的致密度,进而获得较高的压电性能,本实验采用水热法制备 $KNbO_3$ 、 $NaNbO_3$ 、 $BiFeO_3$ 粉体,并以此粉体为原料,制备了 $0.992K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-0.008BiFeO_3$ 无铅压电陶瓷($0.992KNN-0.008BF$),希望通过水热法合成纳米粉体和 $BiFeO_3$ 粉体的掺杂,降低无铅压电陶瓷的烧结温度,提高 $0.992KNN-0.008BF$ 无铅压电陶瓷压电性能。

1 实验部分

1.1 压电陶瓷粉体的制备

所用原料皆为分析纯,称量 $0.3458 mol$ KOH、 $0.013 mol$ Nb_2O_5 溶于离子水中,磁力搅拌 1 h,移入聚四氟乙烯内衬的反应釜中,加水至填充度为 70%,230 °C 恒温下反应 24 h,自然冷却至室温,用蒸馏水清洗至中性,于 80 °C 下干燥得到 $KNbO_3$ 粉体。

称量 $0.134 mol$ NaOH、 $0.0112 mol$ Nb_2O_5 溶于离子水中,磁力搅拌 1 h,移入聚四氟乙烯内

衬的反应釜中,加水至填充度为 70%,230 °C 恒温下反应 24 h,自然冷却至室温,用蒸馏水清洗至中性,于 80 °C 下干燥得到 $NaNbO_3$ 粉体。

称量 $0.00084 mol$ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $0.00084 mol$ $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶于乙二醇溶液中,磁力搅拌至全部溶解。将混合溶液滴入 0.3 mol/L 氨水溶液中,至完全沉淀,将沉淀物移入聚四氟乙烯内衬的反应釜中加入 $0.0042 mol$ KOH,加水至填充度为 70%,在 220 °C 恒温下反应 20 h,自然冷却至室温,用蒸馏水清洗至中性,于 80 °C 下干燥得到 $BiFeO_3$ 粉体。

1.2 KNN 和 $0.992KNN-0.008BF$ 陶瓷制备

以 KNN 和 $0.992KNN-0.008BF$ 摩尔比为比例,称取水热合成的 $KNbO_3$ 、 $NaNbO_3$ 、 $BiFeO_3$ 粉体等溶于离子水中,加入适量的粘结剂搅拌 1~4 h 至溶液不发生沉淀,移至 80 °C 烘箱中烘干;加适量去离子水混合均匀,经过 24 h 陈腐后造粒得到流动性良好的粉料颗粒;在 25 MPa 压力下干压成型,获得直径约 $\Phi 10 \times 3 mm$ 的坯体;于 1065 °C 下烧结 2 h 得致密的陶瓷。将陶瓷表面涂上银浆,600 °C 烧 1 h,在 120 °C 温度 3 KV/mm 电压下极化 30 min,获得压电陶瓷。

1.3 压电陶瓷电性能测试

用 D/MAX2550VB+/PC 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD)鉴定粉体的物相,2 θ 的测量范围为 15 °~70 °;用 JSM-6700 型场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)观察粉体的表面形貌;用 ZJ-4AN 型准静态 d_{33} 测量仪测量陶瓷压电常数 d_{33} ;用 Anglent E4980A 型 LCR 测试仪测量该陶瓷的机电耦合系数 k_p 、机械品质因子 Q_m 及介电常数 ϵ_r 及介电温谱曲线。

2 结果与讨论

2.1 粉体的 XRD 分析

图 1 为 $NaNbO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $BiFeO_3$ 陶瓷粉体的 XRD 图。从图 1(a)中可以看出, $NaNbO_3$ 所有衍射峰与 PDF 卡片(JCPDS NO. 73-0803)相一致,说明其为正交相,其为空间群 Pbcm;晶胞参数分别为 5.50818 \AA 、 5.56307 \AA 、 15.51118 \AA 。

从图 1(b)中可以看出 $KNbO_3$ 粉体所有衍射峰与 PDF 卡片(JCPDS NO. 71-0946)相一致,为正交相结构,其为空间群 Amm2,晶胞参数分别为 3.97214 \AA 、 5.69179 \AA 、 5.71796 \AA 。

从图 1(c)中可以看出 BiFeO₃ 粉体所有衍射峰与 PDF 卡片 (JCPDS NO. 86-1518)相一致,为沿着[111]伸长的菱面体结构,其空间群为 R3c,晶胞参数分别为 5.570 14 Å, 5.570 14 Å, 13.850 72 Å,晶面角分别为 90°,90°,120°.

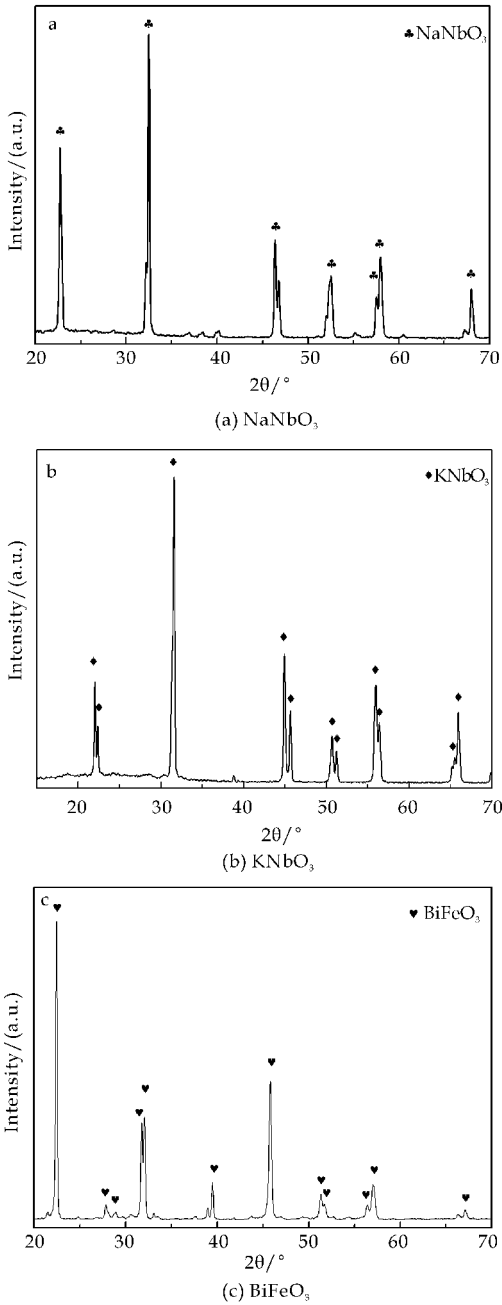


图 1 水热合成的 NaNbO₃、KNbO₃、BiFeO₃ 等的 XRD 图

2.2 KNN 和 0.992KNN-0.008BF 压电陶瓷 XRD 分析

图 2 为 KNN 和 0.992KNN-0.008BF 陶瓷的 XRD 图. 从图 2 (a) 中可以看出 KNN 和 0.992KNN-0.008BF 陶瓷均为单一的钙钛矿结构,无杂相存在,说明 BF 与 KNN 形成了固溶体;由于

BF 中 Bi³⁺ 半径(1.03 Å)小于 K⁺ 半径(1.38 Å), Fe³⁺ 半径(0.55 Å)小于 Nb⁵⁺ 半径(0.64 Å),BF 掺杂导致 KNN 样品晶面间距变小,使得 XRD 衍射峰向大角度平移,但 KNN 和 0.992KNN-0.008BF 陶瓷样品均为正交相.

图 2(b)为 KNN 和 0.992KNN-0.008BF 陶瓷在 43 ~ 48 °局部放大图,相比较于 KNN,0.992KNN-0.008BF 陶瓷在 46 °附近(022)晶面明显减低,(200)晶面增高,说明 0.992KNN-0.008BF 陶瓷正交相明显减弱,四方相增强^[4],这是由于 BF 菱面体结构不同于 KNN 正交相结构,且掺杂离子与基质离子半径不同引起部分 KNN 正交相结构向四方相结构的转变.

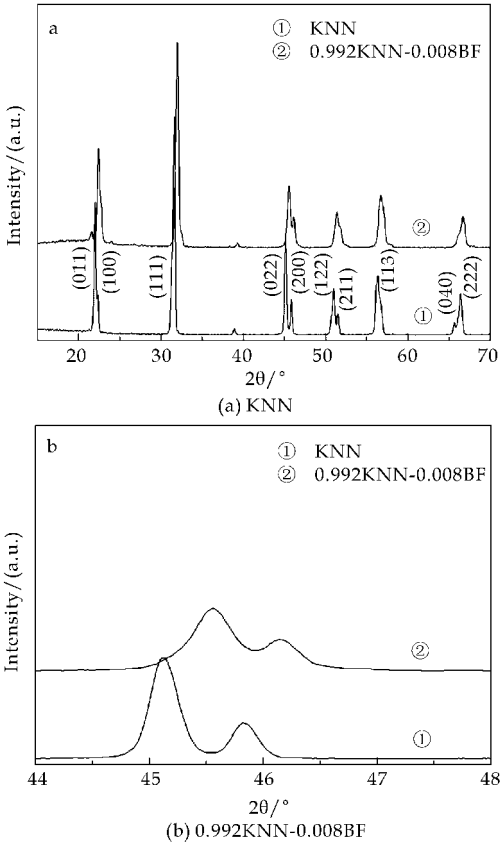


图 2 KNN 和 0.992KNN-0.008BF 陶瓷的 XRD 图

2.3 KNN 和 0.992KNN-0.008BF 压电陶瓷形貌分析

图 3 为 KNN 和 0.992KNN-0.008BF 陶瓷的 SEM 图. 从图 3(a)中可以看出,纯的 KNN 陶瓷晶粒尺寸较均匀,晶粒尺寸在 6 μm,发育较完整,但由于烧结过程中 Na₂O,K₂O 的挥发使样品存在大量气孔,从而导致致密度不高^[5].

图 3(b)中 BiFeO₃ 掺杂使 KNN 陶瓷样气孔减少,致密度提高,由 KNN 的 3.17 g/cm³ 提高到

0.992KNN-0.008BF 的 3.36 g/cm^3 (如表 1 所示);晶粒尺寸在 $1\text{ }\mu\text{m}$,即晶粒尺寸减小,晶粒得到细化.这是由于 0.992KNN-0.008BF 陶瓷在烧结过程中 BiFeO_3 熔点较低使样品中出现液相 BiFeO_3 ,而适量液相 BiFeO_3 的存在阻止 KNN 晶粒的发育^[7].

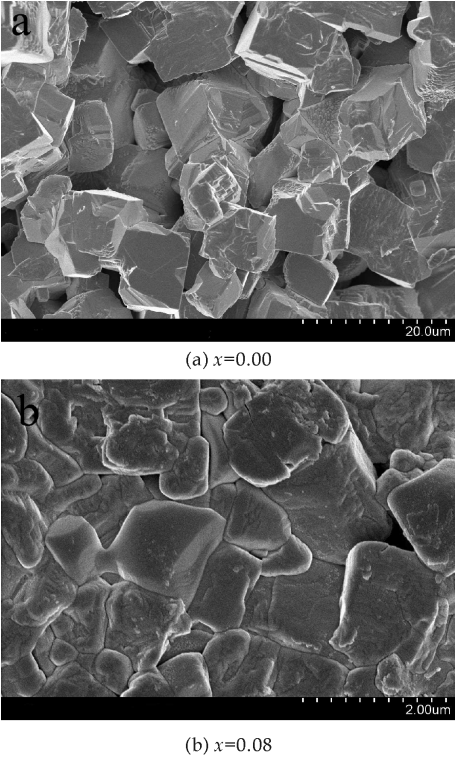


图 3 KNN 和 0.992KNN-0.008BF 陶瓷 SEM 图

2.4 KNN 和 0.992KNN-0.008BF 压电陶瓷压电性能

表 1 为 KNN 和 0.992KNN-0.008BF 陶瓷的体积密度及压电性能.可以看出,BF 掺杂相对 KNN 陶瓷,0.992KNN-0.008BF 的压电性能得到一定提高,压电性能: $d_{33}=120\text{ pC/N}$, $k_p=37.8$, $T_c=421\text{ }^\circ\text{C}$.BF 掺杂使 KNN 陶瓷致密度升高,晶形更加完整,晶粒减小,晶界减少,空间电荷场效应减弱,约束力减小,畴壁运动更加自由,从而使 0.992KNN-0.008BF 陶瓷压电效应的传递更加充分.

同时,在 BF 掺杂过程中, BiFeO_3 菱面体结构不同于 KNN 正交相结构,且掺杂离子与基质离子半径存在差异,使得 0.992KNN-0.008BF 陶瓷晶格结构产生畸变,晶体正交性减弱,四方性增强,晶体结构松弛,电畴势垒降低,使电畴转向更容易,从而使得 0.992KNN-0.008BF 陶瓷压电常数升高.此时机械品质因数 Q_m 则因大量的畴壁转动导致

内摩擦加剧而降低^[6].因此,0.992KNN-0.008BF 陶瓷压电性提高是晶体结构正交性减弱以及组织致密化共同作用的结果.

表 1 KNN 和 0.992KNN-0.008BF 陶瓷的 体积密度及压电性能

Sample	Bulk density /(g/cm^3)	d_{33} /($\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$)	$k_p/\%$	Q_m
KNN	3.17	104	17.1	131.9
0.992KNN-0.008BF	3.36	120	37.8	11.7

图 4 为 10 kHz 下 KNN 和 0.992KNN-0.008BF 陶瓷相对介电常数 ϵ_r 随温度的变化曲线.从图 4 可以观察到,KNN 和 0.992KNN-0.008BF 陶瓷表现出典型的相对介电常数-温度的依赖关系,存在两个介电转变峰.其中 KNN 的所对应的四方-立方的相转变(T_c)和正交-四方的相转变(T_{o-t})分别为 $444.4\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $301\text{ }^\circ\text{C}$,0.992KNN-0.008BF 陶瓷的 T_{o-t} 和 T_c 分别为 $212.2\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $421\text{ }^\circ\text{C}$,即 BF 掺杂使 KNN 陶瓷 T_{o-t} 和 T_c 均向低温方向平移;在室温下 0.992KNN-0.008BF 陶瓷仍为正交相,进一步证明了 XRD 分析结果,与江民红等人^[2]的结论一致.BF 掺杂还使 KNN 陶瓷的相对介电常数 ϵ_r 增大,这是由于掺杂后使晶体结构松弛,电畴势垒降低,电畴转向更容易,导致陶瓷介电常数增加^[7].

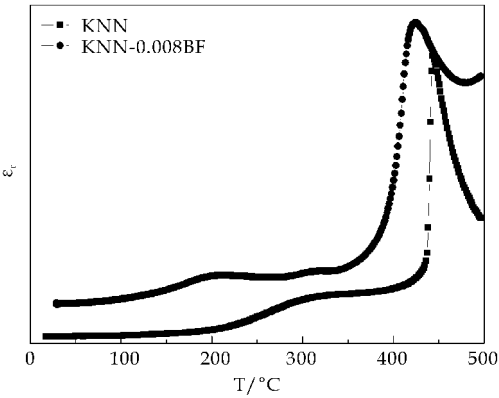


图 4 KNN 和 0.992KNN-0.008BF 陶瓷样品相对介电常数 ϵ_r 变化曲线

3 结论

(1)水热法可以制得空间群为 $\text{Amm}2$ 正交相的 KNbO_3 粉体和空间群为 Pbcm 正交相的 NaNbO_3 粉体,以及沿着 $[111]$ 伸长的菱面体结构的 BiFeO_3 陶瓷粉体.

(2)BF 掺杂提高 KNN 陶瓷的致密度,晶粒尺寸由 $6\text{ }\mu\text{m}$ 减少到 $1\text{ }\mu\text{m}$,减弱 KNN 陶瓷的正交性,

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0077-05

环氧基封端的聚氨酯改性明胶的研究

王鸿儒, 罗 琼, 张小波, 靳园敏
(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:研究了带有环氧基的聚氨酯对明胶进行改性的实验条件,探讨了不同配比环氧基封端的水性聚氨酯改性明胶膜的机械性能、接触角、透湿性能的影响.结果表明:当聚氨酯和明胶的质量比为 5 : 5 时,改性膜的机械性能最佳,即断裂伸长率可达 317.18%,抗张强度为 40.28 N · mm²,接触角为 65.3°,透湿量可达 309 g · m⁻² · 24 h⁻¹.使用红外光谱对环氧基封端的聚氨酯、明胶、聚氨酯改性明胶进行了结构表征.

关键词:聚氨酯; 环氧基; 明胶

中图法分类号:TQ316.6 **文献标识码:**A

The research of epoxy-terminated polyurethane-modified gelatin

WANG Hong-ru, LUO Qiong, ZHANG Xiao-bo, JIN Yuan-min
(College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Studied the modified gelatin experimental conditions by a polyurethane with an epoxy group, discussed the effect of the mechanical properties, the contact angles and the tensile strength that different ratios of the epoxy-terminated waterborne polyurethane modified gelatin film. The results show that at the mass ratio of 5 : 5, the mechanical property of the modified film is the best; the elongation rate is 317.18%; the tensile strength is 40.28 N · mm²; the contact angle is 65.3°; the water vapor permeability is 309 g · m⁻² · 24 h⁻¹. Using infrared spectroscopy to characterize epoxy-terminated polyurethane, gelatin, polyurethane-modified gelatin.

Key words: polyurethane; epoxy group; gelatin

0 引言

明胶是天然高分子胶原蛋白在一定条件下,经部分水解后的产物,它是制革过程中产生的边角废料,原料丰富,成本较低,将这些废料合理有效地利用,既能保护环境,又能提高制革业的经济效益.具有许多优异的性能如物理性能、生物学特性,被广泛应用到生物材料、医学材料^[1]、皮革化工材料^[2]、感光材料^[3]、纺织材料以及印刷材料等.如直接作

为皮革成膜材料涂饰,具有手感和透湿性好的优点,但耐水性不好、机械强度差、耐曲挠性差、耐涂层发硬等,一定程度上限制了其更广泛的应用^[4].因此,对明胶的改性很有必要.目前国内外报道的对明胶的改性大多数采用丙烯酸类接枝^[5-7]和丙烯腈类接枝^[8].

本研究利用了化学接枝的方法,用带有环氧基封端的水性聚氨酯对明胶进行改性,不但改善了明

* 收稿日期:2013-10-26
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2007B13); 陕西科技大学研究生创新基金项目
作者简介:王鸿儒(1959—),男,陕西宝鸡人,教授,研究方向:蛋白质材料的改性与利用

胶材料硬脆、耐水性能差的缺点,还保留了聚氨酯弹性好、遮盖力强、耐候性和耐磨性优良、防腐性好、附着力高以及耐曲折性好等优点^[9-12]。

1 实验部分

1.1 主要原料

TDI(80/20),工业品,郑州派尼试剂厂;聚醚二元醇(PPG1000),工业品,江苏恒丰化工有限公司;二羟甲基丙酸,分析纯,进口;1,4-丁二醇(BDO),化学纯,天津市化学试剂一厂;缩水甘油,分析纯,苏州亚科化学试剂股份有限公司;无水三乙胺(TEA),化学纯,天津市红岩化学试剂厂;丙酮,分析纯,天津富宇精细化工有限公司;明胶,化学纯,天津富宇精细化工有限公司。

1.2 封端型聚氨酯乳液的合成

在装有搅拌器、冷凝管及温度计的三口烧瓶中,加入 TDI、聚醚二元醇(PPG1000),加热 50 °C 反应 2 h,然后加入 1.34 g 亲水扩链剂二羟甲基丙酸继续反应至-NCO 值达到理论值,再加 BDO 扩链 1.5 h 后,降温至 40 °C 左右加入一定量的封端剂缩水甘油,再降温加入 TEA 反应 30 min,最后加入去离子水高速乳化制得一定固含量的末端带有反应基团的聚氨酯乳液。

1.3 水性聚氨酯、明胶共聚物的合成

取一定量的聚氨酯乳液至三口烧瓶中,分次加入配制好的 15% 的明胶溶液(pH=8),加热到 65 °C,搅拌 50 min,即可得聚氨酯改性明胶的聚合物。

1.4 膜的制备

将自制 15×15 cm 的聚四氟乙烯模具板放在水平面上,取适量制备好的聚氨酯乳液及改性合成的乳液倒入模具中,尽量使溶液充满板的内槽,以保证干燥后膜的厚度适当。在室温下干燥成膜,取下备用。

1.5 测试与表征

1.5.1 力学性能

(1) 断裂伸长率的测定

按照国家标准 GB/T508-1998,将膜制成哑铃状,并用螺旋测微器测定其厚度,然后在多功能电子拉力试验机上测试其拉伸强度及断裂伸长率。样品夹持长度为 30 mm,拉伸速率为 100 mm/min^[13]。

$$X = \left(\frac{L_1 - L}{L} \right) \times 100\%$$

式中: X 为试样的断裂伸长率; L 为原试样标线间距, mm; L_1 为试样断裂时标线间距离, mm。

(2) 抗张强度的测定

记下试样断裂时的负荷值和断裂点,膜的抗张强度按下式计算:

$$P = \frac{F}{S}$$

式中: P 为抗张强度, $N \cdot mm^2$; F 为试样断裂时的负荷力, N; S 为试样的横截面积, mm^2 。

1.5.2 接触角

将一定量的聚氨酯乳液及其各个配比的共聚物乳液分别滴于载玻片上流平成膜,在 40 °C 下干燥后测量。

1.5.3 透湿性

采用透湿杯法测量,在敞口的透湿杯中盛水,在杯口紧密覆盖试样,放入一定的实验环境,称出一定时间内透湿杯的增重或失重,然后按下式换算成透湿率。

$$H = (m_1 - m_2) \times \frac{24}{S \times t}$$

式中: H 为透湿率, $g \cdot m^{-2} \cdot 24h^{-1}$; $m_1 - m_2$ 为两次称重的质量差, mg; t 为两次称重的间隔时间, h; S 为试样实验的有效面积, cm^2 。

1.5.4 红外分析

采用德国 BRUKER 公司的 VECTOR-22 型红外光谱仪对胶膜进行表征。

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯改性明胶

2.1.1 反应温度

在环氧基封端的聚氨酯与角蛋白的质量比为 1:1,反应时间为 50 min 的条件下,适当改变反应温度,测得的粘度如图 1 所示。

从图 1 可以看出,反应温度不宜过低,否则聚氨酯的活性较低,接枝温度在 40 °C ~ 70 °C 范围内,随着温度的升高,体系粘度逐渐变大。这是由于温度升高,活性自由基反应速率随之变大,乳胶粒子浓度变大,乳液粘度上升。当反应温度大于 70 °C 时,粘度随着反应温度的增高而减小。这是由于过高的温度会缩短自由基寿命,导致接枝分子链变短,聚合介质粘度增大,产生凝胶化,使改性明胶分子链受到聚氨酯的包埋,扩散能力变小,乳液的稳

定性变差,容易破乳.因而接枝反应的最佳温度为 60 ℃~70 ℃.

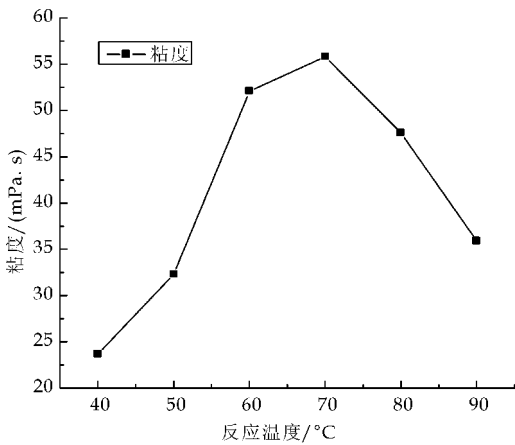


图 1 反应温度对粘度的影响

2.1.2 反应时间

由图 2 可以看出,随着反应时间的增加聚氨酯改性明胶的粘度增大,当反应时间达到 50 min 后,改性明胶粘度增加趋于平缓.这是因为反应初期自由基能够进攻明胶主链上的多处活性中心,随着反应时间的增加,反应速度增大.当反应时间超过 50 min 以后,改性明胶粘度基本趋于平衡,这可能是

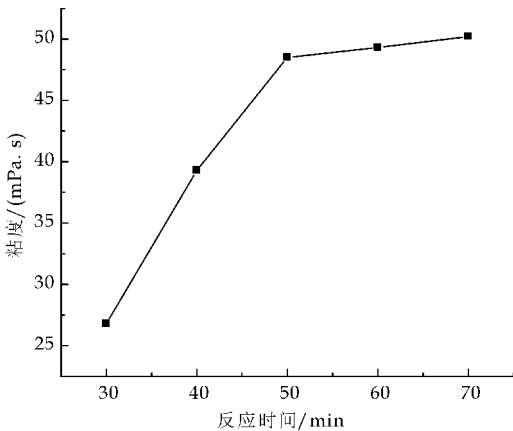


图 2 反应时间对粘度的影响

由于明胶分子发生水解,活性中心大量减少所致.

2.1.3 pH 值

在环氧基封端的聚氨酯与角蛋白的质量比为 1 : 1,反应时间为 50 min 的条件下,反应温度为 60 ℃~70 ℃的条件下,用氢氧化钠调节体系 pH 值,测得不同 pH 值下的粘度如图 3 所示.

由图 3 可知,pH 值为 7.0~8.5 时,改性明胶的粘度随 pH 升高而增大.这是因为聚氨酯中环氧基与角蛋白中的氨基发生开环取代反应之前,须在亲核试剂的进攻下,形成中间离子体,pH 值越高,生成中间体的数目越多,与角蛋白加成的几率越高.当 pH 值超过 8.5 后,粘度呈现下降趋势,这是

因为过高的 pH 值会使溶解于水中的角蛋白发生降解,不利于反应的进行.综上所述,最佳反应 pH 值为 8.5.

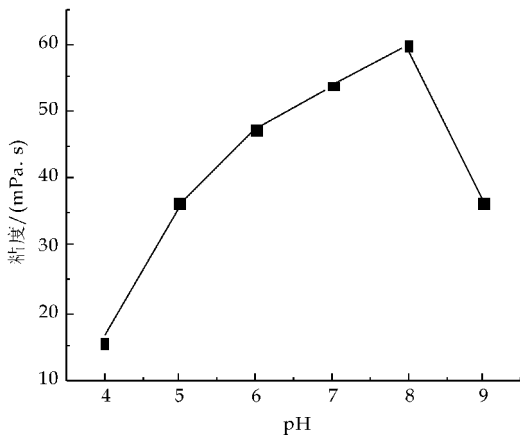


图 3 反应 pH 对粘度的影响

2.2 力学性能分析

从图 4 中可以看出,随着水性聚氨酯质量的减少,明胶质量的增大,改性膜的断裂伸长率迅速减小,由 740.08%降至 15.2%,抗张强度由 8.54 N · mm² 增加至 80.56 N · mm².当水性聚氨酯与明胶的质量比为 5 : 5 时,断裂伸长率可达 317.18%,抗张强度为 40.28 N · mm².这是由于聚氨酯的引入显著地改善了明胶膜的断裂伸长能力及柔软性,因为在明胶膜中,肽键具有部分双键的性质,不能自由旋转,在相当程度上影响了明胶分子主链的柔顺性,明胶中含有大量的蛋白质分子,其中的酰胺基之间形成了大量的氢键,随着明胶含量的增加,分子间作用力也逐渐增大,导致抗张强度增加,同时也造成膜的脆性增大和断裂伸长率明显降低^[14,15].但在聚氨酯/明胶共聚膜中,聚氨酯的加入阻止了明胶分子间产生过多的氢键结合,增加了可自由伸展链段,加之聚氨酯本身具有很好的柔顺性,则改性胶膜具有良好的抗张强度和断裂伸长率.

2.3 接触角分析

接触角的测定,可以了解固体表面对水的润湿情况,推知改性胶膜亲水性能的变化情况.从图 5 中不同配比的改性角膜看出:聚氨酯具有良好的疏水性,然而明胶表面的耐水性差,所以聚氨酯含量越大,接触角越大.当水性聚氨酯与明胶的质量比为 5 : 5 时,改性胶膜显示出很好的耐水性和良好的润湿性.可见,环氧基封端的聚氨酯的引入,提高了明胶材料的表面张力,改善了明胶耐水性差的缺

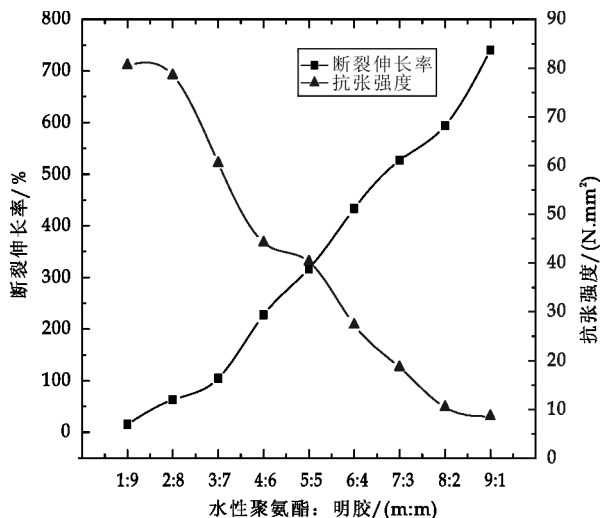


图 4 水性聚氨酯/明胶质量比
对胶膜力学性能的影响

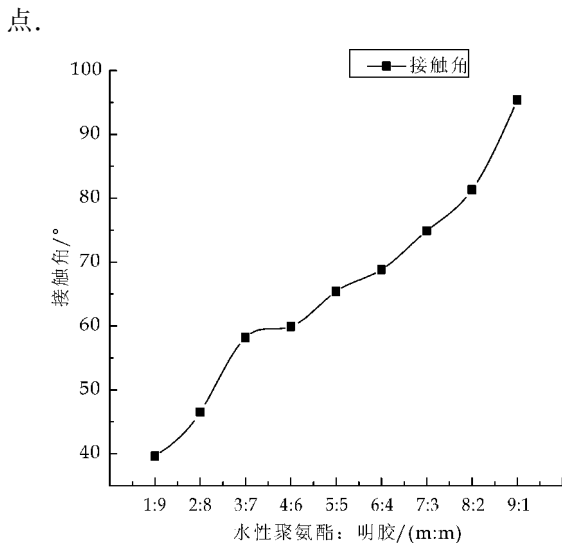


图 5 水性聚氨酯/明胶的质量比
对胶膜接触角的影响

2.4 透湿量

膜材料自身内部因素,如分子量、链长、化学结构、交联度等,对水蒸气分子扩散和溶解过程起着主要作用,直接影响到水蒸气在阻隔层中的渗透系数的大小,即透湿率的大小。从图 6 中可以看出,当水性聚氨酯与明胶质量比为 1:9 时,透湿率大,说明透湿性好,原因是明胶成分多,亲水基团多。随着聚氨酯质量比的增大,透湿率减小,原因是聚氨酯末端的环氧基与明胶链上的氨基、亚氨基等发生了化学反应,分子量增大,同时链也增长了,使得明胶分子结构中的亲水基团减少,以至于遏制了水分子的进入,使得透湿率减小。

2.5 红外分析

在图 7 环氧基封端水性聚氨酯红外光谱图中,

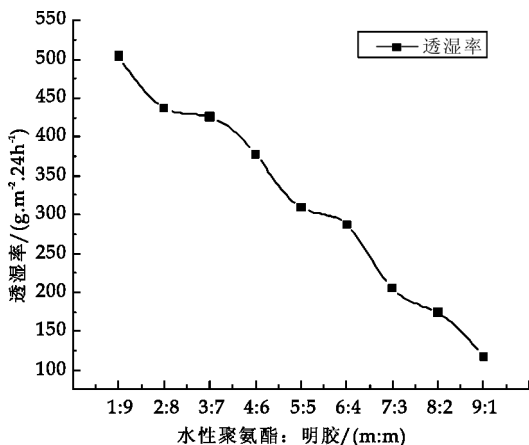


图 6 水性聚氨酯/明胶质量比
对透湿性能的影响

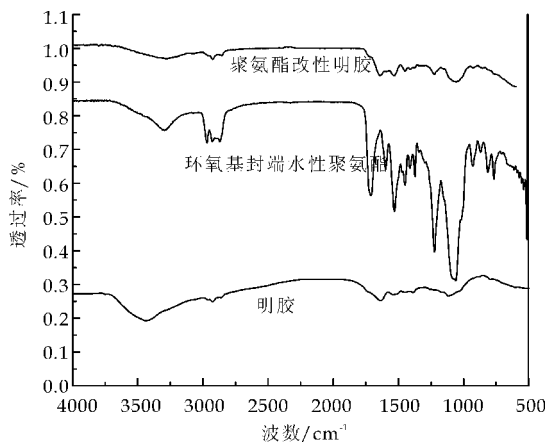


图 7 红外光谱图

2 800~3 000 cm^{-1} 处的吸收峰是甲基— CH_3 和亚甲基— CH_2 —的伸缩振动峰;1 600 cm^{-1} 附近吸收峰是苯环骨架振动吸收峰;1 380 cm^{-1} 附近为— CH_3 对称弯曲振动吸收峰;1 450 cm^{-1} 附近为— CH_3 、— CH_2 弯曲振动吸收峰;1 225 cm^{-1} 吸收峰为 C—O 键的伸缩振动峰;950 cm^{-1} 附近为环氧基的伸缩振动峰,另外 2 300 cm^{-1} 处左右没有出现—NCO 的伸缩振动峰,说明产物中已没有—NCO 的存在,即环氧基已被成功的引入了聚氨酯链端。

从明胶红外光谱图中得知:在 3 423 cm^{-1} 左右出现峰值,这是明胶分子上的氨基、羟基振动峰重叠区,但在聚氨酯改性明胶光谱图中,此峰明显变宽减弱,说明— NH_2 、— OH 基团发生了反应,同时在此图中出现一个明显的取代脲的特征峰^[16],其中 1 640 cm^{-1} 附近的峰为酰胺 I 的 C=O 伸缩振动区;1 542 cm^{-1} 处为酰胺 II 的 N—H 弯曲振动峰;1 450 cm^{-1} 处为— CH_3 或— CH_2 的弯曲振动峰;1 243 cm^{-1} 处为酰胺 V 带的 C—N—C 或 C—O 伸缩振动峰。在聚氨酯改性明胶的红外光谱图上可

以看出改性后酰胺Ⅰ和酰胺Ⅱ处峰强度明显增强,且峰位置发生了变化,说明 $-\text{NH}_2$ 参与了与环氧基的反应,实验成功的实现了聚氨酯与明胶的共聚.

3 结束语

(1)得到稳定的环氧基封端的水性聚氨酯乳液,其水性聚氨酯明胶接枝物的最佳反应条件为:反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间 50 min ,pH 值为 8.

(2)红外光谱分析表明,环氧基在适宜的条件下进行了封端,制备了环氧基封端的水性聚氨酯阴离子乳液;明胶链中的 $-\text{NH}_2$ 参与了与环氧基的化学反应,说明实验成功的实现了聚氨酯对明胶的化学改性.

(3)当聚氨酯和明胶的质量比为 $5:5$ 时,改性膜的机械性能最佳,即断裂伸长率可达 317.18% ,抗张强度为 $40.28\text{ N}\cdot\text{mm}^2$,接触角为 65.3° ,透湿率可达 $309\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot 24\text{ h}^{-1}$.使其各个性能得到了提高,改善了明胶耐水性差,膜易发脆,机械强度低延伸性小等缺点.

聚氨酯对明胶的改性是化学改性和物理改性相结合,改性产物的胶膜具有良好的性质,使涂饰后的皮革有较大的提高.

参考文献

[1] Sheridan M H,Shea L D,Peters M C,et al. Biodegradable polymer scaffolds for tissue engineering capable of sustained growth factor delivery[J]. Controll Rel, 2000,65: 91-102.

[2] 王远亮. 改性明胶与皮革填充性能研究[J]. 明胶科学与技术,1994,14(2):67-72.

[3] 庄思永,刘杏芹. 改性明胶用盐絮凝对乳剂感光度的影响[J]. 明胶科学与技术,1986,6(1):19-22.

[4] 李正军,陈 玲,罗永娥,等. 蛋白类涂饰成膜材料的进展

[J]. 皮革科学与工程,2002,12(4):21-25.

[5] 刘 倩,贺丽蓉,潘姝言,等. 丙烯酸树脂涂饰剂的合成及明胶对其改性的研究[J]. 中国皮革,2008,37(23):19-28.

[6] 陈友强. 过硫酸铵-尿素引发丙烯酸甲酯与明胶接枝共聚[J]. 应用化学,2000,17(4):453-455.

[7] Kuwajima T, Yoshida H, Hayashi K. Grafting polymerization of vinyl monomers with gelation[J]. Appl. Polym. Sci,1976,20:967.

[8] Petite H, Duval J L, Frei V. Cyto-compatibility of calfpericardium treated by glutaraldehyde and by the acylazide methods in an organotypic culture model[J]. Biomaterials, 1995,16(13):1 003-1 018.

[9] Sophie Duquesne, Michel Le Bras, Serge Bourbigot, et al. Expandable graphite: A fire retardant additive for polyurethane coatings[J]. Fire and Materials, 2003, 27(3): 103-117.

[10] Yang X F, Vang C, Tallman D E, et al. Weathering degradation of a polyurethane coating[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74(2): 341-351.

[11] Zhou Shuxue, Wu Limin, Sun Jian, et al. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica[J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 45(1): 33-42.

[12] Chattopadhyay D K, Raju K V S N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(3): 352-418.

[13] Yilgor T, Wilkes G L, McGrath J E. Siloxane-urea segmented copolymers IV synthesis of cycloaliphatic diisocyanate (HMDI) based copolymers[J]. Polym PreP, 1983, 24(2): 80-81.

[14] 刘 堃,丁志文,汤克勇. 胶原蛋白改性聚氨酯皮革涂饰剂的研制[J]. 中国皮革,2007,36(19):37-41.

[15] 李 伟,秦树法,郑学晶,等. 胶原蛋白改性聚氨酯皮革涂饰剂[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(25):151-158.

[16] 马兆国,丁志文,庞晓燕. 聚氨酯改性胶原蛋白的机理及应用研究-油溶型胶原蛋白的制备及与异氰酸酯反应机理[J]. 中国皮革,2010,39(3):18-22.



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0082-04

钇掺杂 TiO_2 形态结构表征及光催化活性研究

樊国栋¹, 郭淑清¹, 刘保健¹, 沈文², 林振宇³

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 福州大学 食品安全分析与检测技术教育部重点实验室, 福建 福州 350002)

摘要:以溶胶-凝胶法制备了钇(Y)掺杂的 TiO_2 , 采用 SEM、EDS、BET、XRD 等测试手段对其进行了表征。XRD 分析结果表明钇掺杂的 TiO_2 具有锐钛矿型结构; SEM 观察发现该催化剂表面有大量孔, 平均粒径为 10~20 nm; EDS 测试表明 Y 在 TiO_2 中分布均匀; BET 测试结果表明掺杂钇后, 催化剂比表面积由原来的 49.03 m^2/g 增加到 99.43 m^2/g ; 通过对甲基橙的光催化降解测试证明 Y 掺杂的 TiO_2 的催化效率比纯 TiO_2 有很大提高, 90 min 时降解率达到 85%, 比纯 TiO_2 降解效率提高 40%。实验还表明 Y 掺杂的 TiO_2 对可见光的响应活性比纯 TiO_2 有一定提高。

关键词: Y 掺杂 TiO_2 光催化剂; 光催化降解; 比表面积; 孔隙度

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

Characterization of Y doped nanometer TiO_2 and the study of its photocatalytic activity

FAN Guo-dong¹, GUO Shu-qing¹, LIU Bao-jian¹, SHEN Wen², LIN Zhen-yu³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Key Laboratory of Analysis and Detection Technology for Food Safety, Ministry of Education, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: TiO_2 doped with Y was prepared by sol-gel method using tetrabutyl titanate as raw material and characterized by SEM, EDS, BET and XRD and are proved to be a size of 10~20 nm nanoparticles. SEM observation found with lots of holes on the surface of catalyst. EDS test shows that Y distributed evenly in the TiO_2 ; BET test showed that the specific surface area increased from 49.03 m^2/g of pure TiO_2 to 99.43 m^2/g of TiO_2 (Y). XRD characterize for pure anatase. The photocatalytic degradation experiments prove that the catalytic efficiency of TiO_2 doped with Y for methyl orange is 40% higher than the pure TiO_2 after 90 min radiation of UV. Experiments also show that TiO_2 doped Y responding to visible light is higher than that of the pure TiO_2 .

Key words: Y doped TiO_2 ; photocatalytic degradation; specific surface area; porosity

* 收稿日期: 2013-10-16

基金项目: 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2011JM2005); 陕西科技大学校级自选科研项目(ZX10-21)

作者简介: 樊国栋(1964—), 男, 山西永济人, 教授, 博士, 研究方向: 环境污染催化净化材料

0 引言

半导体光催化剂因具有低温、非耗能等突出特点而在光催化氧化化学污染物领域具有非常好的发展前景^[1]。纳米二氧化钛因具有纳米粉体的表面效应、体积效应、小尺寸效应、久保效应等成为目前已发现的最好的光催化剂^[2]。因为 TiO_2 在一定波长的光照下, 可被激发而生成光生电子-空穴对, 由这些光生电子-空穴转移到催化剂表面和被吸附于 TiO_2 光催化剂表面的有机污染物发生氧化还原反应而使污染物发生降解^[3]。

目前, TiO_2 光催化剂在应用方面遇到的最大障碍是电荷转移速率低于光生电子-空穴复合的速率, 导致催化剂不能高效地降解污染物^[1]。为了提高其量子效率, 可通过对催化剂制造缺陷来捕获光生电子而使光生电子-空穴有效分离, 从而降低两者的复合程度^[4,5]。已有研究发现了一种可以控制 TiO_2 表面性能的有效方法, 即通过对 TiO_2 进行金属离子掺杂而使 TiO_2 晶格产生缺陷, 这些缺陷正好成为光生电子-空穴的捕获中心, 以此方式来阻止光生电子-空穴复合, 从而提高催化剂光催化效率。

大量研究发现, 稀土离子对 TiO_2 的掺杂改性使光催化效率得到了提高, 并且化学掺杂同时还通过在 TiO_2 带隙之间建立杂质能级^[4], 使激发光能量降低而拓宽了吸收光波长范围, 使可见光响应活性大大提高。 Y_2O_3 具有良好的化学和光化学稳定性、高熔点、易于实现稀土掺杂等优点, 是一种优良的发光材料基质^[6]; 同时由于 Y_2O_3 具有约为 $430\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 的较低声子能量, 是一种很好的上转换发光材料, 其能够在 980 nm 红外光和可见光激发下发射更短波长的光^[7]。因此, 将钇(Y)作为对 TiO_2 的掺杂改性元素可能会使催化剂光使用率提高。

王进贤^[8]等人发现掺杂钇的 TiO_2 纳米纤维对罗丹明 B 和苯酚有较好的降解活性。江学良^[9]等人通过研究表明掺有钇的有序多孔 TiO_2 能很好地降解甲基橙, 且钇的掺杂使 TiO_2 吸收光红移至可见光区。滕文生^[10]等人的研究结果表明 Y^{3+} 掺杂能抑制 TiO_2 的晶粒增长, 提高相转变温度, 扩大光响应范围。晏爽^[11]等人也通过研究发现掺杂钇能提高二氧化钛的光催化活性, 因为 Y^{3+} 更容易进入 TiO_2 晶格间隙, 在 TiO_2 中分布更均匀, 使对甲基橙的降解效率大大提高。

本文则以钛酸丁酯为钛源, 通过溶胶凝胶法制备了掺杂钇(Y)的 TiO_2 光催化剂, 并通过对甲基

橙的光催化降解来研究其光催化降解性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

(1) 主要试剂: 钛酸丁酯($\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$) (C. P.), 天津市福晨化学试剂厂; 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (A. R.), 天津市天力化学试剂有限公司; 冰乙酸(CH_3COOH) (A. R.), 天津市富宇精细化工有限公司; 氧化钇(Y_2O_3) (高纯), 国药集团化学试剂有限公司; 甲基橙(AR), 天津市科密欧化学试剂开发中心。

(2) 主要仪器: X 射线衍射(XRD)仪, 日本理学 D/MAX2200PC 型; 扫描电镜(SEM), HITACHI S-4800 型; 能谱仪, 美国 EDAX Apollo XL 型; 紫外-可见分光仪, Agilent Technologies Cary100 型; 表面孔隙度分析仪, 美国康塔 Quantachrome Instruments Nova 2200E 型。

1.2 光催化剂的制备

(1) 在不断搅拌条件下, 将钛酸丁酯加入无水乙醇中, 继续加入冰醋酸形成 A 体系液; 将去离子水和无水乙醇及冰醋酸混合形成 B 体系液。将 B 液逐滴加入 A 液, 不断充分搅拌直至形成均一透明溶胶。室温静置 30 h, 形成稳定凝胶。90 °C 干燥, 550 °C 煅烧 4 h, 得白色纯 TiO_2 光催化剂粉末。

(2) 将一定量 Y_2O_3 溶解于硝酸, 形成钇的硝酸溶液, 加入钛酸丁酯、无水乙醇和冰乙酸的混合液中并快速搅拌, 然后边搅拌边逐滴滴入上述 B 液, 滴完继续搅拌 1 h, 室温陈化 30 h 至形成稳定凝胶。90 °C 干燥, 550 °C 煅烧 4 h, 得白色掺 Y 复合纳米 TiO_2 光催化剂粉体。

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相及结构分析, 测试条件为: 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射; 扫描电镜(SEM)观察样品形貌、粒度及粒度分布情况; 能谱仪(EDS)检测掺杂元素的浓度分布; 紫外-可见分光仪检测样品对甲基橙的降解情况; 表面孔隙度分析仪对样品的比表面积和孔隙度进行测试分析。

1.4 光催化降解活性测试

配制浓度为 25 mg/L 的甲基橙目标降解物。分别取 2 mg 制备好的纯 TiO_2 和 TiO_2 (Y)于目标降解物中, 经超声分散 15 min 后, 于自制光反应器中用 25 W 的紫外杀菌灯辐射。每 15 min 后将样

品离心后用紫外-可见分光光度计测定最大吸收波长处的吸光度,并比较前后吸光度变化,根据 Beer 定律计算两种催化剂对甲基橙的降解率.

2 结果与讨论

2.1 样品形貌表征及能谱分析

图 1 为样品的 SEM 图.由 SEM 图看出,粒子团聚在一起形成了颗粒大小均一的小球状,由高倍 SEM 图可大致看出制备的催化剂纳米粒径约为 10~20 nm.从图 1 中观察还可发现,所制备的催化剂表面分布有大量的小孔,说明制备的催化剂孔隙度较好,这对催化效率的提高起到至关重要的作用.图 2 为对样品进行能谱面扫描表征的结果,由图 2 中看出掺杂的 Y 在催化剂中分布均匀.

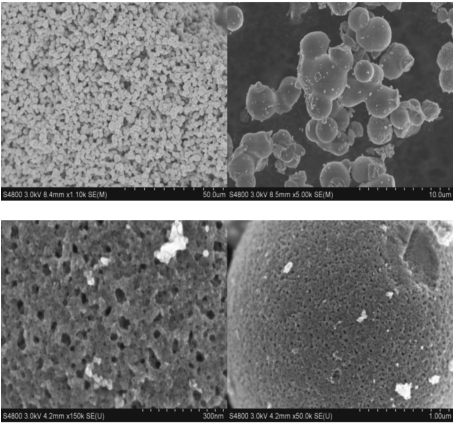


图 1 掺 Y 样品 SEM 图

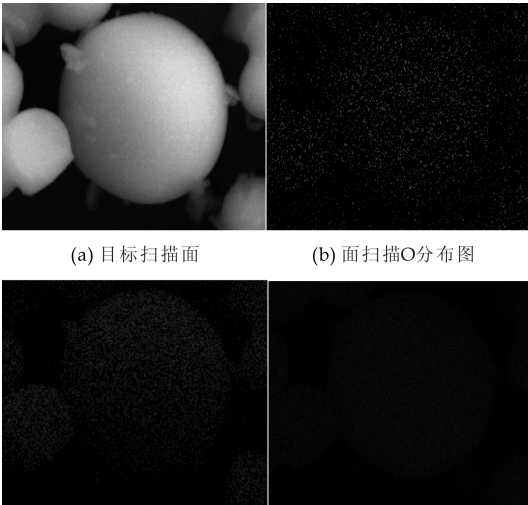


图 2 掺 Y 的 TiO₂ 中元素面扫描分布图

2.2 样品比表面积和孔隙度分析

图 3 为样品的氮吸附-脱附等温线及样品比表面积、孔径分布图.图 3(a)曲线符合 Brunauer 分类中的 V 型等温线,其曲线带有滞后环,这是由于

样品孔壁多分子层吸附和毛细管凝聚现象导致的结果.此种类型的曲线表明,样品的孔可能为两端开口的圆筒孔、平行板结构的狭缝孔或“墨水瓶”结构的孔型.根据吸附-脱附等温线、多点 BET 法、BJH 法等计算得到的掺杂 TiO₂ 和纯 TiO₂ 的比表面积、孔容、平均孔径的数据见表 1 所示.

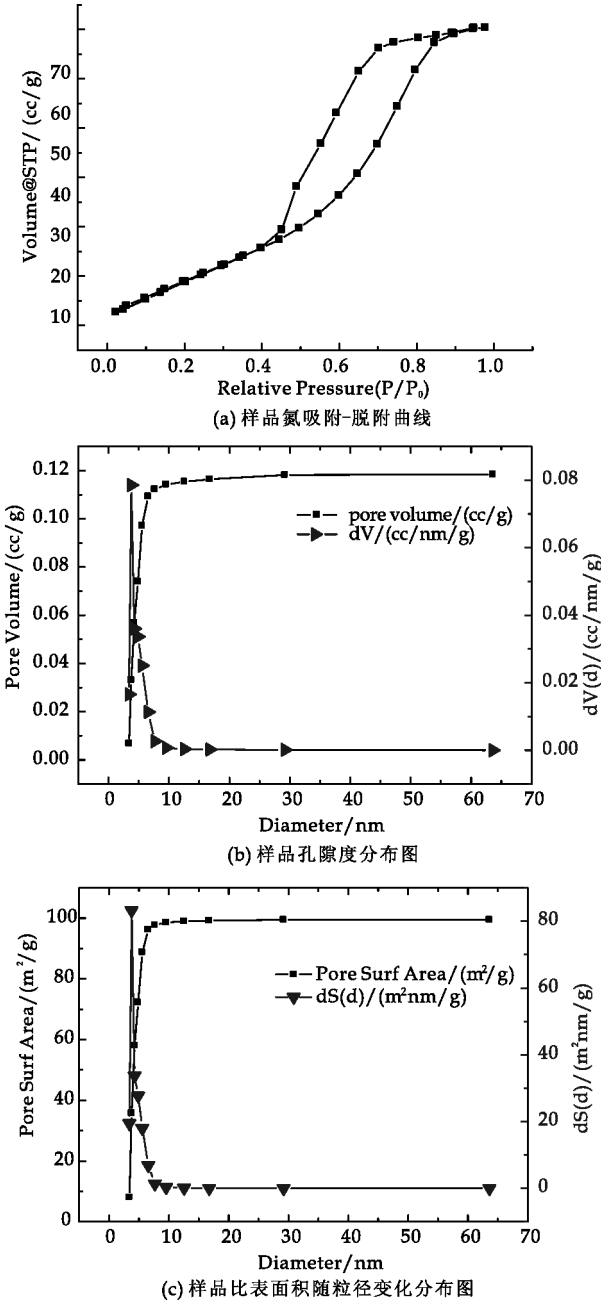


图 3 掺 Y 样品孔隙分布图

由表 1 得知,Y 掺杂的 TiO₂ 比表面积为 99.43 m²/g,比纯 TiO₂ 比表面积 49.03 m²/g 要大将近一倍,孔容比纯 TiO₂ 大,这证明制备的掺 Y 的 TiO₂ 孔隙度较高,有利于提高对污染物的吸附,这和 SEM 观察到的孔隙结果是相符合的.所有这些变化都有利于催化剂催化效率的提高.

表 1 样品和纯 TiO ₂ 的比表面积和孔径分布			
样品	比表面积 /(SBET/m ² /g)	孔容 /(cc/g)	平均孔径 /nm
TiO ₂ (Y)	99.4	0.184	6.2
纯 TiO ₂	49.0	0.110	3.4

2.3 XRD 分析

样品 XRD 图表明样品为锐钛矿型 TiO₂。图 4 中晶面(101)为锐钛矿 TiO₂ 的特征峰之一。图 4 中没有出现金红石相的特征峰,说明 550 ℃煅烧并没有使锐钛矿向金红石相转变。图 4 中 29.08 °处是 Y₂O₃ 晶面(222)的特征吸收峰,说明样品中成功掺杂了 Y。掺 Y 的 XRD 图还表明 Y 的掺杂并没有引起 TiO₂ 晶形改变。根据 Scherrer 公式: $D = K\lambda / \beta \cos\theta$ ($K=0.89, \lambda=0.154 \text{ nm}, \beta$ 为衍射峰半峰宽, θ 为衍射角), 计算得出各物质的晶粒尺寸, 结果见表 2 所示。

从实验结果可以看出, 无论纯 TiO₂ 还是掺 Y 的 TiO₂, 溶胶凝胶法制备的催化剂其晶粒尺寸较小, 介于 10~20 nm 之间。TiO₂ 掺杂 Y 后, 其晶粒尺寸减小 5 nm 左右。

表 2 纯 TiO ₂ 和掺 Y 的 TiO ₂ 的晶粒大小		
样品	晶面(101)/(°)	晶粒尺寸/nm
纯 TiO ₂	25.32	16.2
	48.16	19.7
掺 YTiO ₂	25.32	11.0
	48.16	13.4

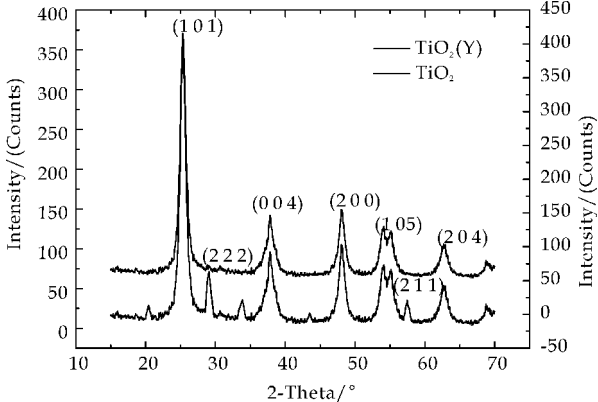


图 4 纯 TiO₂ 和掺 Y 的 TiO₂ 的 XRD 图

2.4 催化剂光催化降解甲基橙

图 5 为纯 TiO₂ 和掺 Y 的 TiO₂ 在紫外光和可见光照下对甲基橙的降解率。从图 5(a)中可以看出, 在紫外光辐射 90 min 后, 对甲基橙的降解率分别达到 85% 和 50%, 这说明掺 Y 的催化剂比纯 TiO₂ 催化活性提高很多。另外, 通过六日的日光辐射发现, 虽然日光对甲基橙的响应活性较低, 降解率较低, 但在催化剂掺杂 Y 后, 通过日光对甲基橙的降解率还是提高了 22%, 这说明 TiO₂ 掺杂 Y

后, 不仅在催化剂中形成大量缺陷用来成为光生电子-空穴的捕获中心, 抑制其复合, 而且可能在催化剂带隙之间形成杂质能级, 降低带隙激发能量, 从而引起可见光响应。另外, 由于 Y₂O₃ 具有约为 430~500 cm⁻¹ 的较低声子能量, 是一种很好的上转换发光材料, 其能够在 980 nm 红外光和可见光激发下发射更短波长的光^[7], 故也可以提高对甲基橙的光催化效率。

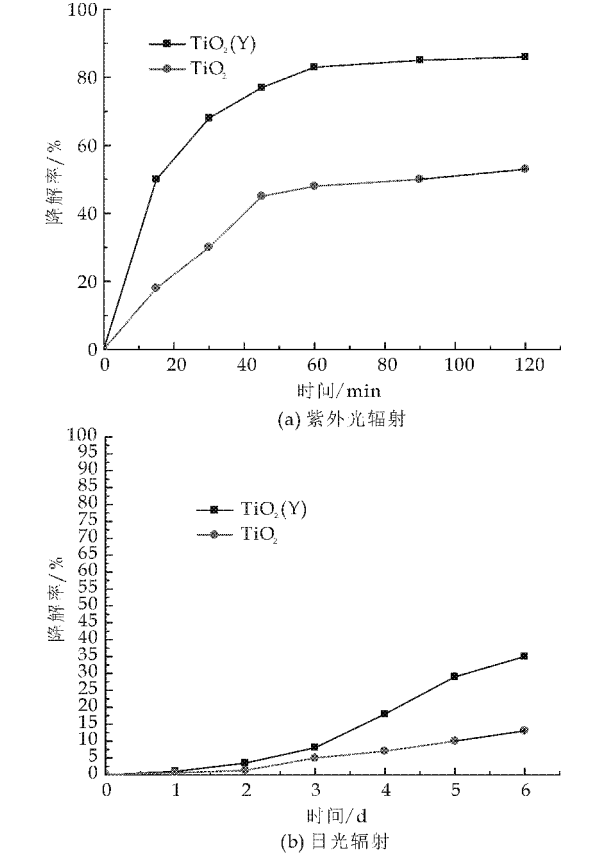


图 5 纯 TiO₂ 和掺 Y 的 TiO₂ 对甲基橙的降解率

3 结论

通过溶胶凝胶法制备了纯纳米 TiO₂ 和掺杂 Y 的 TiO₂, 对其进行能谱、SEM、孔隙度、比表面积、XRD 等的表征, 证明它是粒径为 10~20 nm 之间的纳米粒子, 虽然催化剂有部分团聚现象, 但整体比表面积较高, 孔隙度较好。XRD 的表征结果说明其为锐钛矿, 而并不含有对催化不利的金红石相。对甲基橙的紫外光和日月光催化降解实验证明掺杂有 Y 的 TiO₂ 的催化效率比纯 TiO₂ 有很大的提高。实验还表明掺 Y 的 TiO₂ 对可见光的响应活性比纯 TiO₂ 有一定提高。

(下转第 94 页)



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0086-04

三硅氧烷季铵盐表面活性剂的制备及其表面活性

黄良仙¹, 赵洁¹, 肖波¹, 杨军胜¹, 李献起², 安秋凤¹

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 唐山三友硅业有限责任公司, 河北 唐山 063305)

摘要: 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷(HMTS)和烯丙基缩水甘油醚(AGE)在铂催化下经硅氢加成反应制得环氧基三硅氧烷(ETS),再将其和四甲基乙二胺(TMDEA)进行开环反应制得一种新型表面活性剂——三硅氧烷季铵盐表面活性剂(TQAS).用IR对TQAS的结构进行了表征,并对TQAS的界面性能和发泡性能进行了研究.结果表明:TQAS溶液的临界胶束浓度(cmc)为 $0.7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,临界胶束浓度时的表面张力(γ_{cmc})为 $26.4\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.质量分数为0.1%的TQAS水溶液的发泡力为2.20,5 min的稳泡性为0.167,TQAS产生泡沫后泡沫易消失.

关键词: 表面活性剂; 有机硅; 三硅氧烷季铵盐; 界面性能; 发泡性能

中图分类号: TQ423.12; O627.41

文献标识码: A

Preparation of trisiloxane quaternary ammonium salt surfactant and its surface activity

HUANG Liang-xian¹, ZHAO Jie¹, XIAO Bo¹, YANG Jun-sheng¹,LI Xian-qi², AN Qiu-feng¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Tangshan Sanyou Silicon Industry Co. Ltd., Tangshan 063305, China)

Abstract: A new kind of trisiloxane quaternary ammonium salt surfactant (TQAS) was synthesized by the ring-opening reaction of epoxy group trisiloxane (ETS) with N,N,N',N'-tetramethylethylene diamine(TMEDA). ETS was prepared by hydrosilylation from 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane (HMTS) and allyl glycidyl ether (AGE) in the presence of platinum catalyst. The chemical structure of TQAS was characterized by IR. The interfacial property and foaming property of TQAS were investigated. Experimental results were showed as follows. The critical micelle concentration (cmc) of TQAS solution is $0.7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. The surface tension (γ_{cmc}) of TQAS solution in cmc is $26.4\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. The foaming power of 0.1% TQAS (mass fraction) solution is 2.20 and foam stability after 5 min is 0.167. The bubble that produced by TQAS disappear easily.

Key words: surfactant; polysiloxane; trisiloxane quaternary ammonium salt; interfacial property; foaming property

* 收稿日期:2013-11-05

基金项目:陕西省科技厅重大科技专项 13115 项目(2010ZDKG-35)

作者简介:黄良仙(1963—),女,山西夏县人,教授,硕士,研究方向:有机硅材料合成、应用与基础研究

0 引言

聚硅氧烷季铵盐或称有机硅季铵盐是一类新型阳离子表面活性剂,因其分子中含有聚硅氧烷、季铵基、烃基 3 种不同类型官能基的特点,所以具有抗菌、柔软性好、吸湿性能优异、表面张力小、无毒无害、对人体安全可靠等特性,因此在纺织品整理、污水处理、日化产品及农药等领域有着广泛的应用,其研究深受人们的关注^[1-6].

关于聚硅氧烷季铵盐,文献报道的多为聚硅氧烷季铵盐^[3-5]和硅烷基季铵盐^[7-9],前者硅氧链较长,相对分子质量大,多数难溶于水,需乳化剂乳化后才能使用;后者分子中因含甲(烷)氧基,遇水极易水解,要求反应体系严格控制无水,故反应条件较为苛刻.对三硅氧烷季铵盐,A S Suteibun 等^[10]在氯铂酸催化下,将 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{H}$ 与 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{NMe}$ 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 进行硅氢加成反应数小时,得含硅烷基的叔胺 $((\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$,然后再用卤代甲烷季铵化,得三硅氧烷季铵盐.该三硅氧烷季铵盐特别适合作机洗清洁剂/去垢剂成分,能减少用量,且改善被洗织物的柔软效果;G R Wallace 等^[11]合成了三硅氧烷季铵盐 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{Me})_2\text{R}\cdot\text{Cl}^-$ ($\text{R}=\text{H},\text{Me}$),这些化合物在质量分数为 1.0% 时可将水的表面张力降至 21 mN/m 左右,而且可防止金属表面被腐蚀;罗儒显等^[12]以烯丙基聚氧乙烯醚、环氧氯丙烷和氢氧化钠为原料,采用两步法合成了烯丙基聚氧乙烯缩水甘油醚,再在铂催化下,与 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{Si}(\text{Me})\text{H}$ 进行硅氢加成反应制得聚氧乙烯基缩水甘油醚三硅氧烷,然后将其与三甲胺盐酸盐进行开环反应合成出季铵盐聚氧乙烯醚三硅氧烷表面活性剂(QASPETSS).其临界胶束浓度为 $6.3\times 10^{-4}\text{ mol/L}$,可将水的表面张力降至 22.4 mN/m ,其饱和吸附量、饱和吸附层中每个 QASPETSS 分子所占的平均面积和形成胶束的标准自由能分别为 $3.6\times 10^{-6}\text{ mol/m}^2$ 、 0.46 nm^2 和 -28.2 kJ/mol .作者在丙醇溶剂存在下,先用 $1,1,1,3,5,5,5$ -七甲基三硅氧烷和烯丙基缩水甘油醚在铂催化下经硅氢加成反应,得环氧基三硅氧烷中间体,然后再将其和四甲基乙二胺进行开环加成反应,设计合成出了一种新型三硅氧烷季铵盐表面活性剂(TQAS),用红外光谱 IR 对其结构进行了表征,并对其界面性能(如 cmc 、 γ_{cmc})和发泡性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

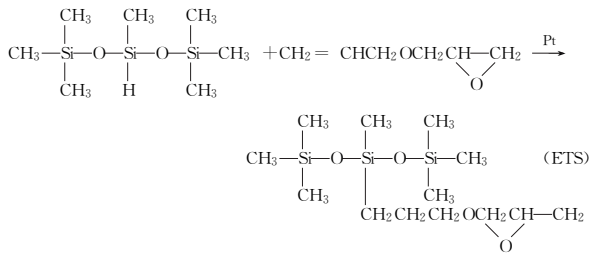
$1,1,1,3,5,5,5$ -七甲基三硅氧烷(HMTS),工业品,浙江润禾新材料有限公司;烯丙基缩水甘油醚(AGE),工业品,南京威尔化工有限公司;氯铂酸,分析纯,广东汕头市达濠精细化学品有限公司;四甲基乙二胺(TMEDA),分析纯,江苏溧阳市雨田化工有限公司;丙醇、冰醋酸,分析纯,西安化学试剂厂.

VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司);XJZ-200 型全自动界面张力仪(承德市金建检测仪器有限公司);NDJ-79 型旋转黏度计(上海天平仪器厂);WAY 型阿贝折射仪(上海申光仪器仪表有限公司).

1.2 实验方法

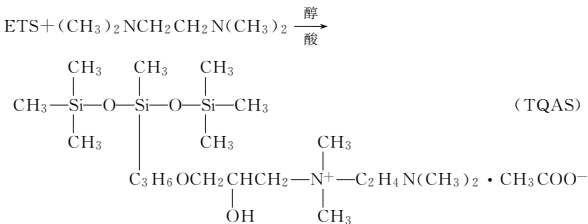
1.2.1 环氧基三硅氧烷的制备

按 $n(\text{Si}-\text{H}):n(\text{C}=\text{C})=1.0:1.05$ 的比例依次将 HMTS 和 AGE 加入装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的三颈瓶中,再加占单体质量分数 30% 的溶剂丙醇,通氮气,搅拌下加热升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$,再滴加占单体质量分数 0.002% 的氯铂酸溶液(以铂计),保温反应 $4\sim 6\text{ h}$,之后,蒸出溶剂,再减压蒸馏脱除低沸物,冷却,得淡黄色至黄色透明液体,即环氧基三硅氧烷(ETS).反应式为:



1.2.2 三硅氧烷季铵盐表面活性剂的制备

在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的三颈瓶中,按 $n(\text{ETS 中环氧值}):n(\text{TMEDA})=1.0:1.05$ 比例加入 ETS 和 TMEDA 以及丙醇,搅拌下加热升温至 $70\text{ }^\circ\text{C}\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$,反应 $8\sim 10\text{ h}$ 后,再加适量冰醋酸,继续搅拌 $0.5\sim 1\text{ h}$,之后减压蒸馏脱除低沸物,降温,得红棕色透明液体,即三硅氧烷季铵盐表面活性剂(TQAS).反应式为:



1.3 结构表征、表面活性和物性测定

红外光谱(IR):用德国布鲁克公司的 VEC-TOR-22 型傅里叶红外光谱仪进行测定,KBr 涂膜法制样.临界胶束浓度(cmc)和临界胶束浓度时的表面张力(γ_{cmc}):用承德市金建检测仪器有限公司的 XJZ-200 型表面张力仪测定,由不同质量浓度(ρ)表面活性剂水溶液的表面张力(γ)作 γ -lg ρ 曲线,曲线上转折点对应的质量浓度即为 cmc,此时的表面张力即为 γ_{cmc} . 泡沫性能:参考文献[13]用振荡法测定,即室温(25 ℃)下,在 100 mL 具塞量筒中加入 20 mL 质量分数为 0.5%或 0.1%的待测溶液,用力振荡 15 次,立即记录泡沫和液体的总体积.然后静置,记录 5 min 时泡沫和液体的总体积.发泡力=起始泡液体积/起始液体积;稳泡性=5 min 时泡体积/起始泡体积.黏度:用上海天平仪器厂 NDJ-79 型旋转式粘度计测定;折射率:用上海申光仪器仪表有限公司 WAY 型阿贝折射仪测定.

2 结果与讨论

2.1 TQAS 合成条件的探讨

众所周知,有机硅化学中研究最多、应用最广的常见反应之一是硅氢加成反应,其所用催化剂常有 Karstedt's 催化剂和 Speier 催化剂.因 Speier 催化剂活性比较高,制备也较简单,故在 HMTS 和 AGE 进行的硅氢加成反应实验中,我们选择使用 Speier 催化剂,但是实验时又发现,在不用溶剂时,反应接枝率低,且产物透明性差、放置容易分层,当有溶剂存在并选用丙醇作溶剂时,一方面反应接枝率高,另一方面也能得到稳定透明的产物.此外,在 ETS 和四甲基乙二胺进行开环反应时,若不用溶剂,反应很容易交联,为此,实验是在丙醇存在下进行,并且控制温度 70 ℃~90 ℃反应 8~10 h,所得产物黏度适中且有高的稳定性.

2.2 产物结构表征

图 1 是 HMTS、ETS 和 TQAS 的红外光谱(IR).

由图 1 可看出,和 HMTS 谱线相比较,ETS 谱在 3 052 cm^{-1} (ω , $\nu_{\text{C-H}}$)、1 257 cm^{-1} (m , $\nu_{\text{环氧环}}$)、908 cm^{-1} (ω , $\nu_{\text{环氧环}}$)处峰为环氧基的特征吸收峰.而 2 957~2 870 cm^{-1} (s , $\nu_{\text{C-H}}$, CH_3 、 CH_2)处的 C-H 伸缩振动峰变宽变强,是由接枝到 HMTS 支链上的烯丙基缩水甘油醚中所含的亚甲基产生;1 500~1 400 cm^{-1} 是 CH_3 、 CH_2 中 C-

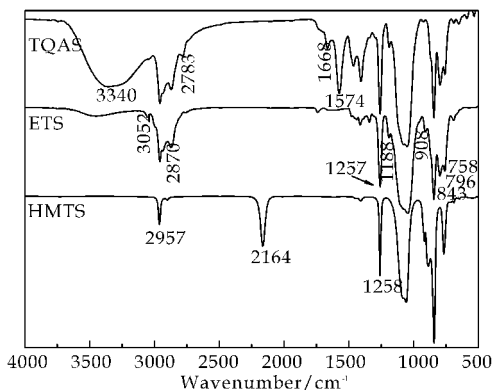


图 1 TQAS、ETS 和 HMTS 的 IR 谱

H 的弯曲振动吸收峰;1 258 cm^{-1} [s , $\delta_{\text{C-H}}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, SiCH_3]、843 cm^{-1} [s , $\nu_{\text{Si-C}}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]、796 cm^{-1} [s , $\nu_{\text{Si-C}}$, SiCH_3]和 758 cm^{-1} [m , $\nu_{\text{Si-C}}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]处为 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ 、 $-\text{SiCH}_3-$ 的特征吸收峰.另外,1 100~1 150 cm^{-1} 处为醚键 C-O-C 伸缩振动峰,它与 Si-O-Si 在 1 020~1 080 cm^{-1} 特有的伸缩振动峰部分重叠,引起 Si-O-Si 峰强度和宽度的变化;更重要的是 Si-H 在 2 164 cm^{-1} 处伸缩振动吸收峰完全消失,以及 SiCH_2- 中 C-H 在 1 188 cm^{-1} 的特征弯曲振动吸收峰的出现,说明 HMTS 和 AGE 之间的硅氢加成反应确实发生.证明 AGE 接枝到 HMTS 分子链上,中间体合成成功.

与 ETS 谱线相比,TQAS 的 IR 谱在 3 340 cm^{-1} 处出现宽强峰,为分子中 O-H 伸缩振动吸收峰,而 3 052 cm^{-1} (ω , $\nu_{\text{C-H}}$)、1 257 cm^{-1} (m , $\nu_{\text{环氧环}}$)、908 cm^{-1} (ω , $\nu_{\text{环氧环}}$)处环氧基的特征吸收峰已消失,且伴随 $-\text{CH}-$ 在 2 783 cm^{-1} 、季胺基在 1 668 cm^{-1} 、C-N 在 1 020~1 250 cm^{-1} 、有机羧酸盐 $\text{RCOO}-$ 中 CO_2 在 1 574 cm^{-1} 伸缩振动吸收峰的出现,均证明了环氧基三硅氧烷 ETS 和四甲基乙二胺、有机酸成功进行了开环加成反应.据此检测表明合成达到了预期的目标产物 TQAS.

2.3 TQAS 的理化性能与界面性能

TQAS 的理化性能:外观:红棕色透明液体;黏度:760 $\text{mPa} \cdot \text{s}$;折射率(n_D^{20}):1.462 1;溶解性:溶于冷、热水中.

TQAS 的界面性能:TQAS 的质量浓度 ρ 和其在水中的表面张力(γ)的关系如图 2 所示.

由图 2 知,曲线转折点对应的 TQAS 的 ρ 为 $7 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 即 0.7 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,此时的 γ 为 26.4 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$.故其临界胶束浓度(cmc)为 0.7 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,cmc 时的 γ_{cmc} 为 26.4 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$.说明 TQAS

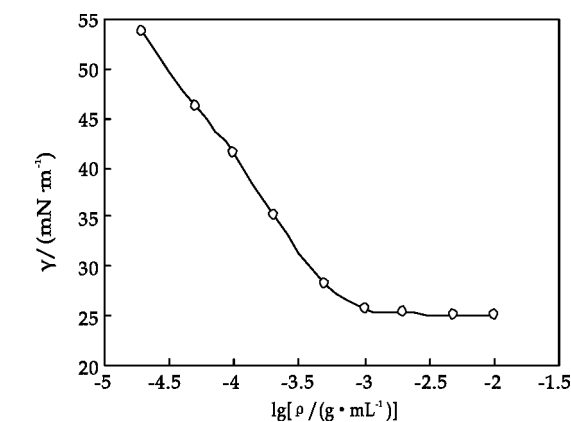


图 2 TQAS 的质量浓度与其水溶液表面张力的关系

的表面活性优良。

表 1 TQAS 与 K₁₂、1631 的发泡力和稳泡性比较

样品	TQAS		K ₁₂		1631	
质量分数/%	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1
起始液高/mL	20	20	20	20	20	20
起始泡沫高/mL	85	44	126	91	93	88
起始泡高/mL	65	24	106	71	73	68
5 min 时泡高/mL	2	4	96	68	67	65
发泡力	4.25	2.20	6.30	4.55	4.65	4.40
5 min 稳泡性	0.031	0.167	0.906	0.958	0.918	0.956

3 结论

(1)在溶剂丙醇存在下,1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷(HMTS)、烯丙基缩水甘油醚(AGE)和四甲基乙二胺(TMDEA)等经硅氢加成、开环反应制得了一种三硅氧烷季铵盐表面活性剂(TQAS)。用红外光谱(IR)确证合成的产物为预期的 TQAS。

(2)TQAS 溶液的临界胶束浓度为 0.7 g · L⁻¹,临界胶束浓度时表面张力(γ_{CMC})为 26.4 mN · m⁻¹。质量分数为 0.1% 的 TQAS 水溶液的发泡力为 2.20,5 min 的稳泡性为 0.167。与阳离子表面活性剂 1631、阴离子表面活性剂 K₁₂ 相比,TQAS 的泡沫性能较弱,泡沫形成后较易消失。

参考文献

[1] Gerry D G, Matt B, Donald W J R, et al. Method of creating a sustained silicon-containing quaternary ammonium antimicrobial agent within a polymeric material[P]. US: 20060217515A1, 2006-09-28.

[2] Partha M, Elizabeth L, Nehal P, et al. Development of environmentally friendly, antifouling coatings based on tethered quaternary ammonium salts in a crosslinked polydimethylsiloxane matrix[J]. J Coat Technol Res, 2008, 5(4): 405-417.

2.4 TQAS 的泡沫性能

发泡力和稳泡性是描述表面活性剂溶液泡沫性能的重要指标,采用振荡法测定 TQAS 的泡沫性能,并与十六烷基三甲基溴化铵(1631)、十二烷基硫酸钠(K₁₂)的泡沫性能进行比较,结果如表 1 所示。

由表 1 可见,合成的三硅氧烷季铵盐表面活性剂 TQAS,无论在发泡力方面还是稳泡性方面,与阳离子表面活性剂 1631、阴离子表面活性剂 K₁₂ 相比,都有明显不同。TQAS 的泡沫性能较弱,特别是泡沫产生后很容易消失,属低泡性表面活性剂,有利于在溢流喷射等纺织工序中应用。

[3] Naoki O. Quaternary ammonium salt-containing polysiloxane, making method, and fiber or fabric treating agent composition[P]. US: 6384254B1, 2002-05-07.

[4] 狄超,赵涛,夏军. 新型季铵化改性氨基硅油柔软剂的应用性能研究[J]. 印染助剂, 2011, 28(8): 39-42.

[5] Leatherman M D, Policello G A, Peng W Q, et al. Hydrolysis resistant organomodified trisiloxane ionic surfactants [P]. US: 2009176893, 2009-07-09.

[6] 杨子立,刘红光. 粉煤灰的改性及在含油废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2011, 31(12): 57-59.

[7] 王雪平,薛永强,王渊. 有机硅季铵盐组合物的制备方法及其应用[P]. 中国专利: 201110224177, 2012-03-28.

[8] 彭忠利,吴小娟. 甲基二乙氧基硅烷季铵盐的合成[J]. 精细化工, 2006, 23(9): 873-876.

[9] Martin, Engene R, Tripp, et al. Quaternary ammonium functional silicone compounds[P]. US: 4394517, 1983-07-19.

[10] Suteibun A S, Rinda Moi M. Flexible composition containing quaternary ammonium functional siloxane[P]. JP: 6101174(A), 1994-04-12.

[11] Wallace G R, Grand I N Y. Dialkylamino hydroxyl organosilicon compounds and derivatives thereof [P]. US: 3389160, 1988-06-18.

[12] 罗儒显,陈耀彬. 季铵盐聚氧乙烯醚三硅氧烷表面活性剂的合成与界面性能[J]. 精细化工, 2011, 28(2): 125-129.

[13] 杨青,曹丹红,方波. 一种新型双联两性表面活性剂的合成与性能[J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(1): 110-115.



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0090-05

一种新型苯佐卡因衍生物的合成

刘玉婷^{1,2}, 张韩利^{1,2}, 尹大伟¹

(1. 陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以对硝基甲苯为原料分别经氧化、酯化和还原合成苯佐卡因,再由苯佐卡因与对氟苯甲醛反应生成一种新型苯佐卡因衍生物(4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺),经 IR、¹H NMR 和元素分析测试确认了其结构,并研究了其合成条件,讨论了反应温度、反应时间等因素对反应体系的影响.结果表明,合成苯佐卡因衍生物 4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺的最佳条件为:以 DMF 为溶剂,反应温度控制在 154 ℃,反应时间为 12 h,催化剂用量为 0.004 mol,原料的摩尔比为:苯佐卡因:对氟苯甲醛=1:1.2.

关键词:苯佐卡因衍生物;二苯胺;合成

中图分类号:O625.41

文献标识码:A

Synthesize of a novel benzocaine derivative

LIU Yu-ting^{1,2}, ZHANG Han-li^{1,2}, YIN Da-wei¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A novel benzocaine derivative (4-formyl-4'-ethoxycarbonyldiphenylamine) was synthesized by the reaction of p-fluorobenzaldehyde and benzocaine. The benzocaine is synthesized from oxidization, esterification and reduction reaction of p-nitrotoluene. The structure of the object was confirmed by IR, ¹H NMR and elemental analysis. The synthesis conditions was studied and the effect of factors such as reaction temperature and reaction time on the reaction system was discussed. The result indicated that the optimum condition which synthesized benzocaine derivative 4-formyl-4'-ethoxycarbonyldiphenylamine was in DMF, the reaction temperature was 154 ℃, the reaction time was 12 hours, catalyst amount was 0.004 mol and raw material mole of ratio was: benzocaine : p-fluorobenzaldehyde = 1 : 1.2.

Key words: benzocaine derivative; diphenylamine; synthesis

0 引言

苯佐卡因,化学名为对氨基苯甲酸乙酯或 4-氨基苯甲酸乙酯,是一种非水溶性的局部麻醉剂,

有止痛、止痒作用,主要用于创面、粘膜表面和痔疮麻醉止痛和痒症,因此是重要的医药中间体^[1,2],可作为奥索仿、奥索卡因、普鲁卡因等前体原料,具有稳定性好、起效快、维持时间长和副作用小等优

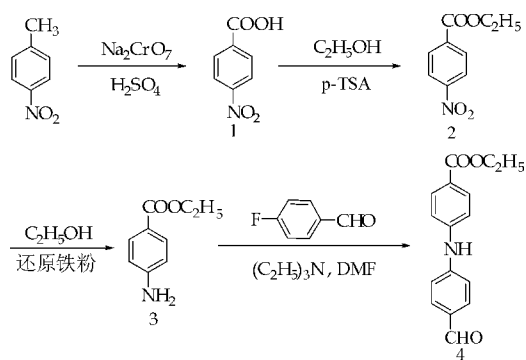
* 收稿日期:2013-07-12

基金项目:国家自然科学基金面上项目(21176148)

作者简介:刘玉婷(1971—),女,陕西富平人,教授,博士,研究方向:有机合成

点^[3,4]. 苯佐卡因作为麻醉剂具有显著的特点,即它是一种脂溶性较强的药物,易与粘膜或皮肤脂层结合,不易透过而进入人体内产生毒性^[5],因此得到广泛使用和研究. 此外,苯佐卡因在渔业生产中也有一定的应用^[6].

文献报道较多的是将硝基、羧基引入到二苯胺结构中^[7],将醛基活性基团引入的研究尚未见报道;合成二苯胺化合物的途径也可采取钯催化下芳胺和芳卤,它能使反应在比较温和的条件下进行,但是,由于有机钯催化剂昂贵、所需特殊配位体难以制备等因素,因此反应的高成本特点使之并不适合产物的规模化或生产性制备^[8,9]. 本文以苯佐卡因与对氟苯甲醛进行缩合从而合成苯佐卡因衍生物 4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺,因卤苯上有醛基吸电子基团存在,使得缩合反应较容易,反应中常加缚酸剂碳酸钾、乙酸钠等,本实验采用三乙胺做缚酸剂,在缩合过程中,反应体系采用极性溶剂二甲基甲酰胺(DMF)做溶剂,从而加快反应速度,改善反应进程,缩短反应时间^[10,11],从而制备了苯佐卡因衍生物重要的中间体,对其组成、结构进行了表征,并对其合成的最佳条件进行了研究,为进一步研究苯佐卡因衍生物查尔酮的合成奠定了基础,其合成路线如下所示.



1 实验部分

1.1 仪器及试剂

上海精密科学仪器有限公司 X-4 显微熔点仪(温度计未经校正);德国 Bruker 公司 VECTOR-22 傅立叶红外光谱仪(KBr 压片);德国 BRUKER 公司 ADVANCE III400M Hz 核磁共振仪(以 CDCl_3 为溶剂,以 TMS 为内标)测定;元素分析采用德国 Elemeraor 公司 Vario EL III 型元素分析仪. 所有试剂均为市售分析纯或化学纯.

对硝基苯甲酸按文献^[12]的方法制备,产率 80%, m. p. 242~244 °C(文献值为 242 °C);对硝基苯甲酸乙酯的合成按文献^[13]的方法制备,产率

96.5%, m. p. 56~57 °C(文献值为 55~56 °C);苯佐卡因的合成按文献^[14]的方法制备,产率 84%, m. p. 89~90 °C(文献值为 90~91 °C).

1.2 4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺的合成

于装有回流冷凝管和搅拌装置的干燥三口烧瓶中(100 mL),依次加入 1.48 g (0.012 mol)对氟苯甲醛、1.65 g (0.01 mol) 苯佐卡因、1.21 g (0.012 mol)三乙胺、催化剂 CuBr 0.004 mol 和 20 mL DMF,加热回流,以 TLC 监测反应进度,反应完全后停止加热,冷却后减压蒸馏,所得粗品进行柱层析分离纯化(洗脱剂 $\nu_{\text{乙酸乙酯}} : \nu_{\text{石油醚}} = 1 : 3$),得淡黄色固体粉末 0.82 g,产率 30.48%, m. p. 135~138 °C. IR(cm^{-1} , KBr 压片): 3 319, 3 126, 3 066, 2 927, 2 860, 2 729, 1 693, 1 596, 1 536, 1 285, 1 116, 861, 694; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ : ppm): 1.39~1.64(t, 3H, $-\text{CH}_3$), 4.23~4.36(m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 6.66(s, 1H, $-\text{NH}-$), 7.12~8.46(m, 8H, $-\text{C}_6\text{H}_4$), 9.66(s, 1H, $-\text{CHO}$). 元素分析: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ 计算值(实测值): C: 71.36(71.31), H: 5.61(5.56), N: 5.20(5.16).

1.3 目标产物表征

用熔点仪测定目标产物的熔点,用傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振仪及元素分析仪表征目标产物.

2 结果与讨论

2.1 探索反应条件对缩合反应的影响

2.1.1 催化剂用量对产率的影响

实验条件:以 DMF 为溶剂,反应温度控制在 154 °C,反应时间为 12 h,原料的摩尔比为苯佐卡因:对氟苯甲醛=1:1.2. 改变催化剂 CuBr 的加入量,考察催化剂对合成苯佐卡因衍生物 4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺产率的影响,实验结果如图 1 所示.

由图 1 可知,催化剂用量少时,催化剂浓度低,反应活性低,反应速率慢,产率低;随催化剂用量的增加,反应产率呈现上升的趋势,当 CuBr 用量为 0.004 mol 时,产率恒定在 30% 以上;当继续增加催化剂的用量时,目标产物的收率虽然有所增加,但增加的量较小,从生产成本等因素来考虑,选择催化剂用量为 0.004 mol 为宜.

2.1.2 反应物摩尔比对产率的影响

实验条件:以 DMF 为溶剂,反应温度控制在 154 °C,反应时间为 12 h,催化剂 CuBr 的量为

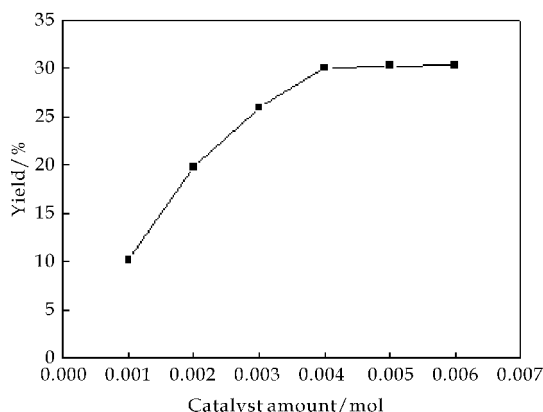
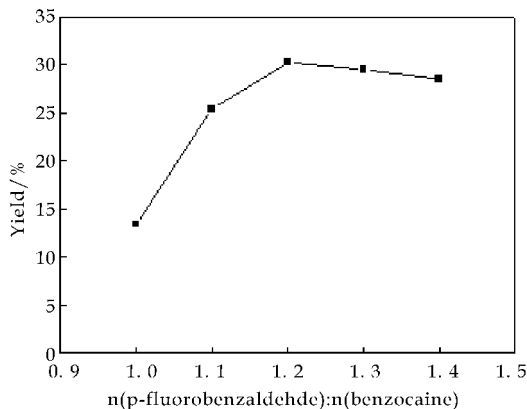


图 1 催化剂用量对反应产率的影响

0.004 mol. 改变原料对氟苯甲醛 : 苯佐卡因的摩尔比, 考察原料摩尔比对合成苯佐卡因衍生物 4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺产率的影响, 实验结果如图 2 所示.

图 2 $n(\text{对氟苯甲醛}) : n(\text{苯佐卡因})$ 对反应产率的影响

由图 2 可知, 在其他反应参数不变的条件下, 随 $n(\text{对氟苯甲醛}) : n(\text{苯佐卡因})$ 的增加, 反应产率先呈上升趋势; 当 $n(\text{对氟苯甲醛}) : n(\text{苯佐卡因}) = 1.2$ 时产率达到最大值; 继续增大对氟苯甲醛与苯佐卡因的摩尔比时产率反而呈下降趋势, 因此选取 $n(\text{对氟苯甲醛}) : n(\text{苯佐卡因}) = 1 : 1.2$ 为合适的反应物配比.

2.1.3 反应温度对产率的影响

实验条件: 以 DMF 为溶剂, 反应温度控制在 154 °C, 反应时间为 12 h, 催化剂 CuBr 的量为 0.004 mol, 原料的摩尔比为苯佐卡因 : 对氟苯甲醛 = 1 : 1.2. 改变反应温度, 考察不同反应温度对合成苯佐卡因衍生物 4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺产率的影响, 实验结果如图 3 所示.

由图 3 可知, 在其他反应参数不变的条件下, 较低温度下不能使反应进行; 反应温度升高有利于产物的生成, 当反应温度为回流温度 154 °C 时, 目

标产物的产率最高, 是该反应的最佳反应温度, 说明温度是该反应非常关键的影响因素. 该反应是在高温条件下进行的, 高温有利于反应进行, 但不是温度越高越好, 因为温度过高可能会导致副反应趋势增大, 使目标产物产率降低, 因此, 该反应以回流温度 154 °C 为宜.

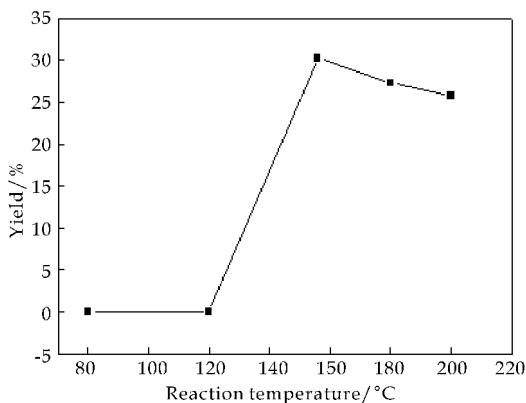


图 3 反应温度对反应产率的影响

2.1.4 反应时间对产率的影响

实验条件: 以 DMF 为溶剂, 反应温度控制在 154 °C, 催化剂 CuBr 的量为 0.004 mol, 原料的摩尔比为苯佐卡因 : 对氟苯甲醛 = 1 : 1.2. 改变反应时间, 考察不同反应时间对合成苯佐卡因衍生物 4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺产率的影响, 为了掌控反应进程, 用薄层色谱 (TLC) 对反应进行监测, 反应 11 h 时, TLC 监测发现, 有淡淡的黄色新点出现, 表明已经发生了反应, 等反应至 14 h 时, TLC 监测有杂质点出现反应完毕, 实验结果如图 4 所示.

由图 4 可以看出, 反应时间太短反应进行的不完全, 产物的产率较低; 延长反应时间有利于反应进行的完全, 产物的产率增加; 但 12 h 以后随着反应时间的延长, 产率并没有再增加, 原因可能是反应已达平衡, 紧靠延长不会使平衡向正方向移动, 相反出现了新的杂质点从而导致产率降低, 故 12 h 为最佳反应时间.

2.1.5 优化实验

为了验证上述合成目标产物的条件为最佳反应条件, 本实验做了五组平行实验, 以产品的产率来检验反应的最佳条件. 相关试剂和用量都不发生变化, 即苯佐卡因与对氟苯甲醛的摩尔比为 1 : 1.2 (以 0.01 mol 对氨基苯甲酸乙酯对应加 1.21 g 三乙胺、催化剂 0.004 mol 和 20 mL DMF 的标准来计量), 154 °C 回流温度下反应 12 h, 反应结果见图 5.

通过上述五次重复实验, 得到的结果都恒定于

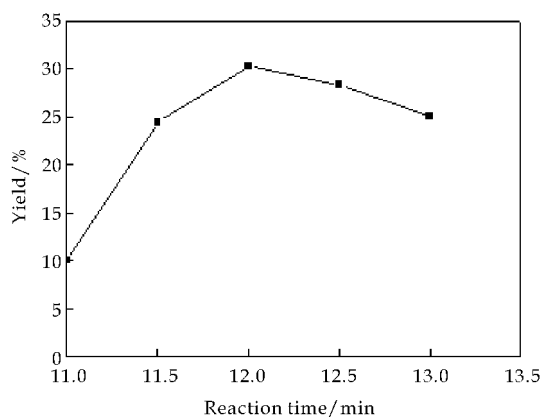


图4 反应时间对反应产率的影响

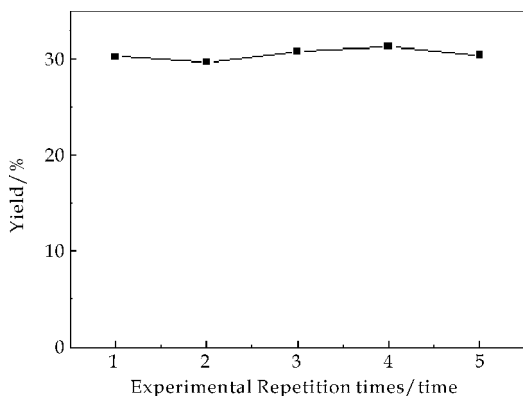


图5 优化实验

30%左右,说明上述反应条件是合成目标产物的最佳反应条件,平均产率30.49%。

2.2 目标产物的合成与结构归属

目标化合物4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺经熔点测定,得其熔点为135~138℃,且熔程较短,可推测所得产品纯度较高。

苯佐卡因衍生物4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺的IR谱图见图6。由IR数据可知,该谱图中3319 cm⁻¹是仲胺N-H伸缩振动吸收峰,与苯佐卡因相比,在3424 cm⁻¹,3346 cm⁻¹为-NH₂的对称伸缩振动吸收峰消失了;3126 cm⁻¹、3060 cm⁻¹苯环C-H伸缩振动;2927 cm⁻¹、2860 cm⁻¹为-CH₂-的C-H伸缩振动吸收峰;2729 cm⁻¹为醛基C-H伸缩振动吸收;1693 cm⁻¹是C=O的伸缩振动吸收峰;1596 cm⁻¹、1536 cm⁻¹、1409 cm⁻¹为苯环的骨架振动吸收峰;1285 cm⁻¹为酯C-O-C弯曲振动吸收峰;1116 cm⁻¹为分子中C-N的弯曲振动吸收峰;861 cm⁻¹、694 cm⁻¹为苯环取代特征吸收峰。

苯佐卡因衍生物4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺的¹H NMR图见图7。通过¹H NMR数据表明,在6.66 ppm处出现了一个质子化位移,为目标产

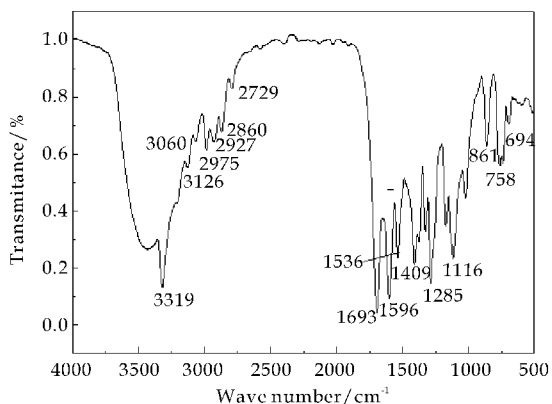
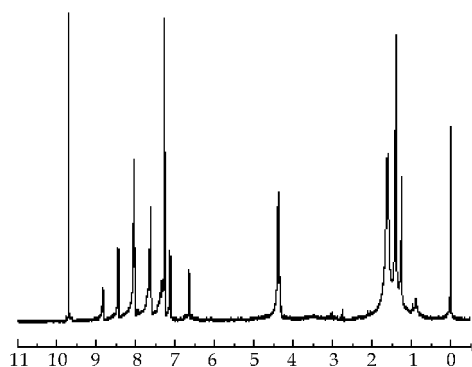


图6 苯佐卡因衍生物4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺红外光谱图

图7 苯佐卡因衍生物4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺¹H NMR图

物分子中的-NH-,以及在9.66 ppm处出现了一-CHO质子位移,其中7.24 ppm为溶剂峰,1.39~1.64 ppm为-CH₃质子化位移,4.23~4.36 ppm为-CH₂-质子化位移,7.12~8.46 ppm为-C₆H₄质子化位移,说明反应生成了目标产物。

3 结束语

本文以对硝基甲苯为原料合成苯佐卡因,再由苯佐卡因与对氟苯甲醛为原料反应生成了一种新型苯佐卡因衍生物(4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺),通过对4-甲酰基-4'-乙氧羰基二苯胺合成实验条件的探索及重复实验得到了最佳反应条件:苯佐卡因与对氟苯甲醛摩尔比为1:1.2进行投料,反应时间12 h,三乙胺1.21 g,催化剂用量为0.004 mol,反应溶剂DMF 20 mL。为进一步合成苯佐卡因衍生物查尔酮奠定了一定的基础。

参考文献

- [1] 彭影云,方渡,李云耀.苯佐卡因的合成方法改进[J].中国医疗前沿,2007,2(4):56-57.
- [2] 张斌,许莉勇.苯佐卡因合成方法的改进[J].浙江工业

大学学报,2004,32(2):143-145.

[3] 侯连兵.常用药物新剂型及临床应用技术[M].北京:人民军医出版社,1997:121-125.

[4] 彭可勋.药物化学[M].北京:化学工业出版社,1988.

[5] 原正平,王汝龙.化工产品手册:药物[M].北京:化学工业出版社,1987.

[6] 张红林.麻醉剂苯佐卡因在渔业生产中的应用[J].水产养殖,1993(6):23.

[7] 钱明诚,王 红,许孝良.2-甲基-4-甲氧基二苯胺的合成概述[J].浙江化工,2012,43(8):9-13.

[8] Yamamoto. T., Nishiyama. M., Koie Y. Palladium-catalyzed synthesis of triarylamines from aryl halides and diarylamines[J]. Tetrahedron Letters,1998,39:2 367-2 370.

[9] Thayumanavan S., Barlow S., Marder S. R. Synthesis of

unsymmetrical triarylamines for photonic applications via one of palladium catalyzed aminations[J]. Chemistry. Of materials,1997, 9:3 231-3 235.

[10] 孙 伟,袁显龙.4-硝基二苯胺合成工艺研究进展[J].天津化工,2003,17(5):8-9.

[11] 丁克琳,祁国珍.4-氨基二苯胺合成方法综述[J].染料工业,1998,35(4):20-22.

[12] 刘玉婷.有机合成化学实验[M].长春:吉林大学出版社,2006:153-154.

[13] 刘太泽,肖鉴谋,刘奉强,等.微波辐射对甲苯磺酸催化合成对硝基苯甲酸乙酯[J].化学世界,2009(11):678-680.

[14] 刘太泽.苯佐卡因的合成[D].南昌:南昌大学,2010:39-41.

(上接第 76 页)

从而获得较好压电性能,0.992KNN-0.008BF 陶瓷性能为 $d_{33}=120\text{ pC/N}$, $K_p=37.8\%$, $Q_m=11.7$.0.992KNN-0.008BF 陶瓷压电性提高是晶体结构正交性减弱以及组织致密化共同作用下的结果.

(3)BF 掺杂使 0.992KNN-0.008BF 陶瓷晶体结构松弛,电畴势垒降低,电畴转向更容易,介电常数增加;降低 KNN 陶瓷四方-立方相和正交-四方相转变温度,0.992KNN-0.008BF 陶瓷的 T_c 由 $444.4\text{ }^\circ\text{C}$ 降为 $420.6\text{ }^\circ\text{C}$.

参考文献

[1] P. Kumar, M. Pattanaik, Sonia. Synthesis and characterizations of KNN ferroelectric ceramics near 50/50 MPB[J]. Ceramics International,2013,39(1):65-69.

[2] 江民红,刘心宇,陈国华,等. $\text{BiFeO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 无铅压电陶瓷的烧结工艺[J].硅酸盐学报,2010,38(3):363-

367.

[3] Zou R Z, Ye C, Fang X S. Dielectric and piezoelectric properties of Fe_2O_3 -doped $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_3$ lead-free ceramics[J]. J Phys Chem Solids,2008, 69(1):230-235.

[4] 江民红,刘心宇,陈国华,等.准同型相界内 KNN-LS-BF 无铅压电陶瓷的烧结与压电性能[J].中南大学学报,2012,43(4):1 290-1 294.

[5] Minhong Jiang, Xinyu Liu, Chaoying Liu. Effect of BiFeO_3 additions on the dielectric and piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ ceramics[J]. Materials Research Bulletin,2010,45(2):220-223.

[6] 陈国华,龚晓斌,周昌荣,等. $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3\text{-BiFeO}_3$ 无铅压电陶瓷的烧结特性[J].硅酸盐学报,2011, 39(7):1 165-1 169.

[7] 成 钧,刘心宇,龚晓斌,等. BiFeO_3 掺杂 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3$ 无铅压电陶瓷的相变及退极化性能研究[J].航空材料学报,2010,30(2):78-81.

(上接第 85 页)

参考文献

[1] Zhang Zhi-bo, Wang Chen-chi, Rama Zakaria, et al. Role of particle size in nanocrystalline TiO_2 -based photocatalysts[J]. the J Phys Chem B, 1998, 102 (52): 10 871-10 878.

[2] 杨 柯,刘 阳.纳米二氧化钛的制备技术研究[J].中国陶瓷,2004,40(4):8-12.

[3] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Reviews,1995,95(1):69-74.

[4] 蔡伟民,龙明策.环境光催化材料与光催化净化技术[M].上海:上海交通大学出版社,2011.

[5] 唐绍裘,周武艺.纳米 TiO_2 的掺杂改性及光催化性能的研究[D].长沙:湖南大学,2005.

[6] 章 健,王士维,安丽琼,等.980 nm LD 激发下 Yb^{3+} ,

$\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米晶粉体的上转换发光[J].发光学报,2005,26(6):791-795.

[7] 叶岩溪,刘恩周,胡晓云.高比表面积 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}+\text{TiO}_2$ 的制备及上转换发光特性研究[J].科学通报,2011,56 (22):1 797-1 803.

[8] 王进贤,郭月秋,董相廷,等.钇或钽掺杂 TiO_2 纳米纤维的制备及光催化性能研究[J].无机材料学报,2010,25 (4):379-385.

[9] 江学良,杨 帆,吉钰纯,等.钇掺杂有序大孔 TiO_2 微球的制备与光催化性能研究[J].中国稀土学报,2011,29 (3):277-283.

[10] 滕文生,崔文国,李孝红,等.钇掺杂 TiO_2 纤维的制备及光催化性能研究[J].化学工程与装备,2012(9):1-3.

[11] 晏 爽,江学良,蔡盛臻,等.钇掺杂改性纳米二氧化钛及其光催化性[J].武汉工程大学学报,2010,32(12):65-68.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0095-04

改性热塑性聚氨酯耐热性提高的研究

张 敏¹, 张若琳¹, 张宝峰¹, 顾利民², 邱建辉³

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国石油规划总院, 北京 100083; 3. 日本秋田县立大学, 日本 秋田 015-0055)

摘 要:为了提高热塑性聚氨酯弹性体(TPU)的耐热性,采用三聚氰胺改性脲醛树脂包覆纳米 TiO₂ (MUF/TiO₂),并将其加入 TPU 中制成复合材料 MUF/TiO₂-TPU. 采用 FT-IR、WXR D、SEM、DSC、TGA 等分别表征了复合材料的化学结构,并测定了其结晶度、热性能和力学性能. 研究表明:MUF/TiO₂ 的添加,TPU 的结晶形态没有大的变化,但晶粒尺寸略有变小;耐热性得到了很大地提高;改性后的 TPU 断裂伸长率和拉伸强度呈现先增大后减少的趋势.

关键词:TPU; 三聚氰胺改性脲醛树脂; TiO₂; 耐热性
中图法分类号:O614 **文献标识码:**A

Research on polyurethane elastomer to improve heat resistance

ZHANG Min¹, ZHANG Ruo-lin¹, ZHANG Bao-feng¹, GU Li-min², QIU Jian-hui³

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. China Petroleum Planning & Engineering Institute, Beijing 100083, China; 3. Akita Prefecture University, Akita 015-0055, Japan)

Abstract: In order to improve the heat resistance of thermoplastic polyurethane elastomer (TPU), composite material MUF/TiO₂-TPU was achieved by adding nano TiO₂ powder (MUF/TiO₂) which was coated by melamine modified urea-formaldehyde resin to the TPU. The chemical structure, crystallinity, thermal properties and mechanical properties of composite materials were characterized and determined by FT-IR, WXR D, SEM, DSC, TGA respectively. The results showed that the crystallization of TPU changed a little when MUF/TiO₂ was added. The grain size was slightly reduced, while the heat resistance was improved greatly. The elongation and tensile strength of modified TPU first increased and then decreased.

Key words: TPU; melamine modified urea-formaldehyde resin; TiO₂; heat resistance

0 引言

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)是一种既具有塑

料热可塑性和力学强度,又具有橡胶弹性的嵌段材料,因其优良的耐低温性、耐磨性、耐化学腐蚀性而使其在各行各业中的应用迅速拓展开来^[1-3]. 由于

* 收稿日期:2013-11-11

基金项目:国家自然科学基金项目(21144008); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ09-08); 陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD10-01)

作者简介:张 敏(1958—),女,甘肃兰州人,教授,博士生导师,研究方向:环境友好高分子材料

原材料品种的多样性及分子结构的可调整性等优点,使得热塑性聚氨酯广泛应用于弹性体、泡沫塑料、涂料、胶黏剂等行业。但是由于 TPU 的耐热性较差,令其在一定温度范围的使用受到了限制,且价格昂贵。

国内外对提高 TPU 的耐热性已有一些报道,但大多是从改变 TPU 原料组成的角度来进行结构设计的^[4],很少有人采用微胶囊技术包覆纳米无机物以减少相分离的研究思路来进行。本研究为了提高热塑性聚氨酯弹性体(TPU)的耐热性,首先采用三聚氰胺改性脲醛树脂,这样既可以提高脲醛树脂的交联程度,还可以起到对材料的增韧效果^[5,6];然后采用改性后的脲醛树脂包覆纳米 TiO₂,得到了 MUF/TiO₂ 微胶囊,并将其添加到 TPU 中,研究了 MUF/TiO₂ 对 TPU 耐热性的影响,为扩展 TPU 的用途提供了理论基础数据。

1 实验部分

1.1 原料

三聚氰胺,天津市福晨化学试剂厂;纳米 TiO₂ 粉体,实验室自制;甲醛,成都金山化学试剂有限公司;尿素,天津市登峰化学试剂厂;三乙醇胺,天津市富宇精细化工有限公司;4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),聚四氢呋喃(PTMG, $M_w = 2\ 000$),聚己内酯(PCL, $M_w = 2\ 000$)等均购于德国巴斯夫公司;1,4-丁二醇(BDO),天津科密欧试剂有限公司。

以上试剂均为分析纯,未进一步纯化。

1.2 复合材料的制备

1.2.1 三聚氰胺改性脲醛树脂包覆 TiO₂ (MUF/TiO₂) 的制备^[7]

首先,将甲醛加到三口烧瓶中,搅拌并水浴加热升温;其次,当温度到达 40 ℃ 时,分别在三口烧瓶中加入三聚氰胺、尿素,缓慢升温至 85 ℃,此处需要将尿素分批量加入,以减少甲醛的游离量;最后,用三乙醇胺调节体系的 pH 至 8,恒温反应 1 h 后,停止加热,得到改性的 MUF 预聚体^[8],其合成路线如图 1 所示。

在经超声分散 30 min 的 TiO₂-乙醇溶液中加入制得的 MUF 预聚物中,反应 3 h 后,分批加入氯化铵,缓慢调节 pH 为 3 后,继续恒温反应 1 h,使微胶囊进行充分固化;冷却至室温后用质量分数为 10% 的碳酸钠水溶液调节 pH 呈中性,然后将产物过滤、洗涤、干燥,得到了三聚氰胺改性脲醛树脂包覆的纳米 TiO₂ 微胶囊(MUF/TiO₂),其合成路线如图 2 所示。

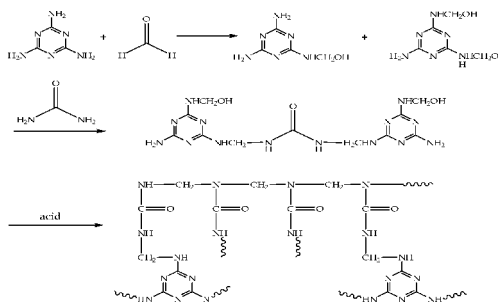


图 1 MUF 的合成路线

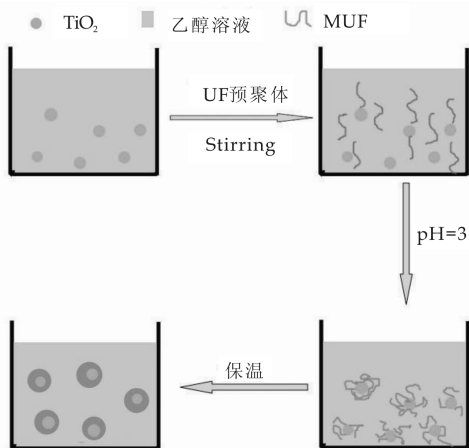


图 2 MUF/TiO₂ 的合成路线

1.2.2 TPU 的制备

以 PCL 和 PTMG 为软段、MDI 为硬段,以 BDO 为扩链剂,采用一步法合成,其合成路线如图 3 所示。

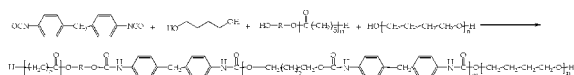


图 3 TPU 的合成路线

1.2.3 改性 TPU 的制备

将上述制备的 MUF/TiO₂ 分散到 PCL 和 PTMG 中,以上述合成 TPU 的方法制得改性的 TPU,其中分别添加质量分数为 1%、2% 和 3% 的 MUF/TiO₂,且分别命名为 TPU-1% MUF/TiO₂, TPU-2% MUF/TiO₂ 和 TPU-3% MUF/TiO₂^[8]。

1.3 材料的结构表征与性能测试

结构表征:采用 EQUINX55 型傅立叶变换红外光谱仪(Bruker 公司,德国)表征材料的化学结构;结晶性能测试:采用 D/MAX-3C 全自动 X-射线衍射仪(Rigaku,日本)对材料的结晶性能进行分析;热性能测试:采用 Q600 型热重分析仪、Q1000 型差示扫描量热仪(TA 公司,美国)以 10 ℃/min 的升温速率,得到 TG 和 DSC 曲线;力学性能测试:测试依照 GB/T528-2009 进行,样条为 4 型哑铃样条,测试条件为拉伸速度 50 mm/min,

500 N 传感器。

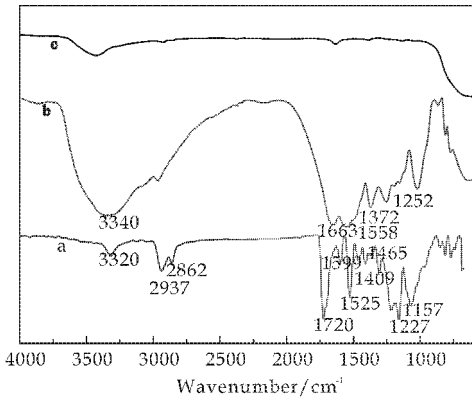
2 结果与讨论

2.1 TPU 和改性后 TPU 的结构表征

图 4 为纳米 TiO_2 、MUF/ TiO_2 、MUF/ TiO_2 -TPU 的红外光谱图。由图 4 可以看出,曲线 a 中 $3\,320\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,525\text{ cm}^{-1}$ 附近分别为 $-\text{NH}-$ 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰; $2\,862\sim 2\,937\text{ cm}^{-1}$ 附近为甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰; $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 附近为氨基甲酸酯中 $-\text{C}=\text{O}$ 的自由伸缩振动峰; $1\,409$ 、 $1\,465$ 和 $1\,599\text{ cm}^{-1}$ 处为 MUF/ TiO_2 中苯环对位取代的特征峰; $1\,157\sim 1\,227\text{ cm}^{-1}$ 为 $(\text{O}=\text{C})-\text{O}$ 的不对称伸缩振动吸收峰; $1\,070\sim 1\,091\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动吸收峰。

其中 b 曲线中 $3\,340\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{NH}-$ 和 $-\text{OH}$ 的特征吸收峰; $1\,663\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}=\text{O}$ 和脲醛树脂的特征吸收峰; $1\,250$ 、 $1\,375$ 和 $1\,556\text{ cm}^{-1}$ 处为 MUF/ TiO_2 中三聚氰胺芳环的取代振动吸收峰。

而未进行处理的纳米 TiO_2 (如曲线 c) 中却没有出现芳环的取代振动吸收峰,由此可以说明纳米粒子 TiO_2 表面成功连接了三聚氰胺改性的脲醛树脂。由此红外分析结果表明:合成的产物即是预期的目标产物。



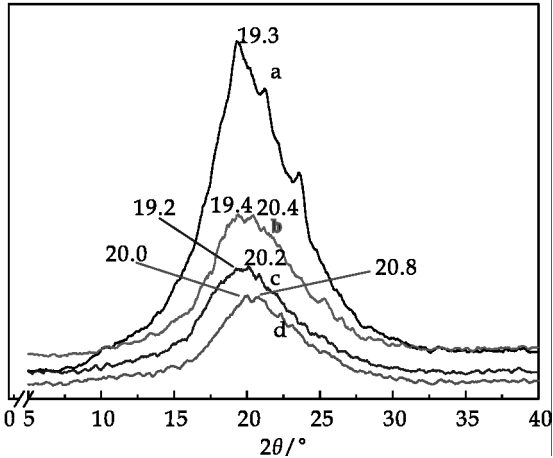
a: TPU-1% MUF/ TiO_2 ; b: MUF/ TiO_2 ; c: 未经任何处理的纳米 TiO_2

图 4 TPU 和改性后 TPU 的红外光谱分析

2.2 TPU 和改性后 TPU 的 WXR D 分析

图 5 为 TPU、MUF/ TiO_2 改性 TPU 的 WXR D 图。由曲线 a、b、c、d 可以看出,结晶衍射峰在 2θ 为 20 左右时出现,这主要是由于 TPU 软段结构大量积聚形成的。b、c、d 曲线中 MUF/ TiO_2 的引入使得该结晶衍射峰的强度降低并且峰形变宽,且随着 MUF/ TiO_2 添加量的增加,改性 TPU 的结晶度降低,这可能是 MUF/ TiO_2 与 TPU 之间存在着一定的相互作用^[9],影响了材料的结晶形

成;改性后的 TPU 即 b、c、d 曲线在 2θ 约为 20° 时出现了裂分,随着 MUF/ TiO_2 添加量的增加,TPU 的晶粒尺寸也发生了改变。添加 1%、2%、3% 质量分数的 MUF/ TiO_2 的 TPU 分别进行了裂分,并且 2θ 分别向大角度移动,说明 b、c、d 的结晶尺寸由小到大依次为: $c < b < d$,与改性 TPU 的力学性能结果吻合。可以推测:晶粒尺寸对改性 TPU 的力学性能有明显的影响,且在一定范围内,晶粒尺寸越小其力学性能越好。



a: TPU; b: TPU-1% MUF/ TiO_2 ; c: TPU-2% MUF/ TiO_2 ; d: TPU-3% MUF/ TiO_2

图 5 MUF/ TiO_2 添加量对 TPU 结晶行为的影响

图 6 为不同纳米 TiO_2 含量添加入 TPU 中形

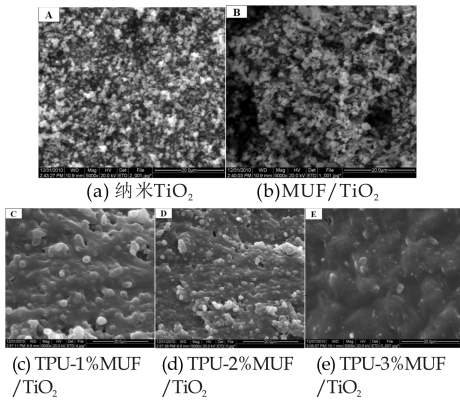


图 6 不同纳米 TiO_2 含量在 TPU-MUF/ TiO_2 中的断面形貌图

成的复合膜的断面形貌图。如图 6(a) 所示,制备的纳米 TiO_2 形状不太规则,图 6(b) 得到的 MUF/ TiO_2 的断面颗粒比纳米 TiO_2 略大,并且表面的粗糙度也增大,与 IR 的数据联合分析说明得到的就是 MUF/ TiO_2 。空白聚氨酯膜的断面比较光滑,对于含有 1%、2% 和 3% MUF/ TiO_2 的 TPU 复合膜,MUF/ TiO_2 以纳米尺度均匀分散在聚氨酯基体中,其中 MUF/ TiO_2 的体积大小为 $D < C < E$,这与图 5 的 WXR D 数据相一致。但是随着

MUF/TiO₂ 含量增加到 3%, 出现了一些大的 TiO₂ 聚集体(图 6(e)), 尺寸在微米级, 这是由于随着 MUF/TiO₂ 含量增加, 体系中存在游离的 TiO₂ 增加, 会引起 MUF/TiO₂ 的部分团聚。

2.3 TPU 和改性后 TPU 的热分析

2.3.1 TPU 和 TPU-MUF/TiO₂ 的 TG

图 7 为 TPU、MUF/TiO₂ 改性 TPU 的 TG 曲线。由图 7 可以看出, 添加 MUF/TiO₂ 的 TPU 耐热性明显提高, 并且随着添加量的增大其初始分解温度呈先增大后减小的趋势, 且当添加量为 2% 时其耐热性能达到最好。

由 TG 曲线可以看出, 样品都经历了两个热分解阶段: 第一个阶段发生在 260 °C ~ 370 °C, 为 TPU 硬段中的氨基甲酸酯发生分解。而曲线 b、c、d, 即改性的 TPU 中还有三聚氰胺改性脲醛树脂的分解; 由于三聚氰胺改性脲醛树脂的热稳定性较高, 使得改性后的 TPU 在较高温度分解^[10]。

第二个阶段发生在 370 °C ~ 455 °C, 为 TPU 软段中低聚物二元醇的分解。在此阶段中由于 MUF/TiO₂ 中三聚氰胺已分解完全, 使得 TiO₂ 的活性中心裸露出来, 从而与 TPU 中的一 NCO 活性基团发生化学键结合而提高了 TPU 的耐热性。在结晶度差别不大的情况下(如图 5), MUF/TiO₂ 晶粒的尺寸越小其在 TPU 基体中的分散就越均匀, 而 MUF/TiO₂ 与 TPU 的相容性就越好, 导致 TPU 的微相分离程度增大, 耐热性得到提高。

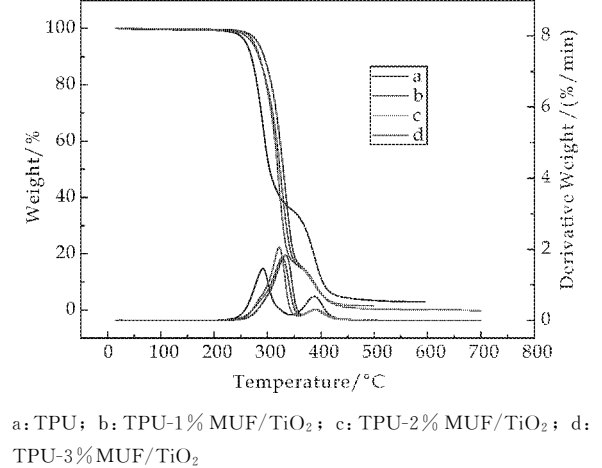


图 7 MUF/TiO₂ 添加量对 TPU 热降解行为的影响

表 1 为 MUF/TiO₂ 添加量为 0、1%、2%、3% 的 TPU 质量损失为 5% 和 50% 时的分解温度。由表 1 可以看出, TPU 在失重 5% 和 50% 时的分解温度随 MUF/TiO₂ 添加量的增加呈先升高后降低的趋势; 且当 MUF/TiO₂ 的添加量为 2% 时, TPU 的耐热性提高最大(23 °C)。

表 1 MUF/TiO₂ 含量对 TPU 热性能的影响

样品	失重 5% 温度/°C	失重 50% 温度/°C
TPU	259.58	304.06
TPU-1% MUF/TiO ₂	274.74	319.25
TPU-2% MUF/TiO ₂	280.13	329.76
TPU-3% MUF/TiO ₂	271.53	323.65

2.3.2 TPU 和 MUF/TiO₂-TPU 的 DSC

为了研究样品的结晶行为, 采用 DSC 测定了其熔融吸收峰, 样品的热转变如表 2 所示。添加了 MUF/TiO₂ 的 TPU 的熔点得到了很大程度地提高, 并且随着 MUF/TiO₂ 添加量的增大 TPU 的熔融吸收焓和熔点都呈先升高后降低的趋势。添加 2% 的 MUF/TiO₂ 的 TPU 的熔融吸收焓与熔点提高最大, 这与 TG 的数据是一致的。

表 2 TPU, TPU-1% MUF/TiO₂, TPU-2% MUF/TiO₂ 和 TPU-3% MUF/TiO₂ 的 DSC 参数

样品	熔点/°C	熔融吸收焓/(J · g ⁻¹)
TPU	141.6	5.87
TPU-1% MUF/TiO ₂	126.2	6.69
TPU-2% MUF/TiO ₂	140.7	8.69
TPU-3% MUF/TiO ₂	121.4	7.20

2.4 TPU 和改性后 TPU 的力学性能

图 8 为 TPU、MUF/TiO₂ 改性的 TPU 的力

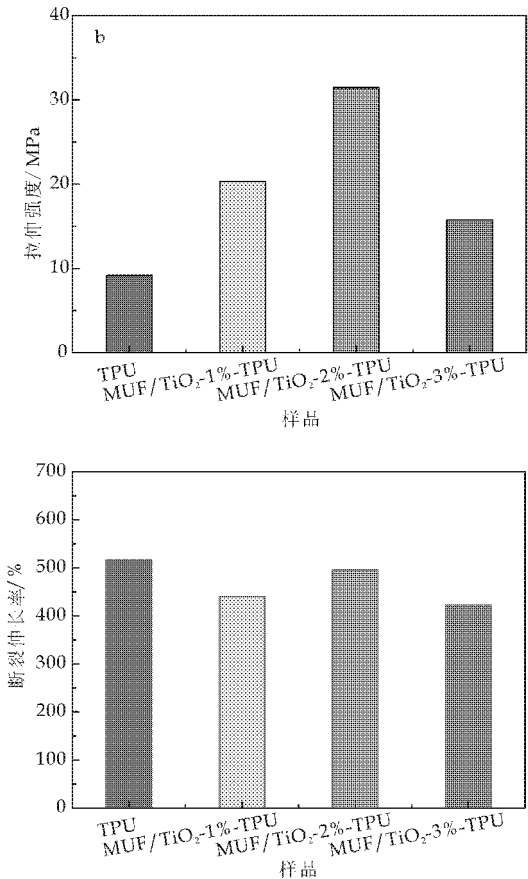


图 8 MUF/TiO₂ 添加量对 TPU 力学性能的影响 (下转第 104 页)



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0099-06

克拉玛依油田一中区上克拉玛依组沉积相研究

李俊飞^{1,2}, 吴胜和^{1,2}, 许长福³, 印森林^{1,2}, 蒋志斌³, 杨青义⁴

(1. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249; 3. 中国石油新疆油田分公司勘探开发研究院, 新疆克拉玛依 834000; 4. 渤海钻探井下技术服务公司, 天津 300283)

摘要:以岩心观察、测井和生产动态资料为基础,通过对岩石组合、沉积构造、测井相分析和砂体形态等沉积相标志的分析,对克拉玛依油田一中区上克拉玛依组沉积相类型及沉积微相展布进行了研究.结果表明:一中区上克拉玛依组发育辫状河三角洲平原亚相和辫状河三角洲前缘亚相.其中, S_5^{2-2} 单层发育辫状河三角洲前缘亚相,以水下分流河道、河口坝、席状砂和三角洲前缘泥等微相为主; S_5^{2-1} 到 S_5^{1-1} 单层、 S_4 砂组和 S_1 砂组各单层发育辫状河三角洲平原亚相,以分流河道、溢岸砂和分流间湾等微相为主.

关键词:克拉玛依油田; 上克拉玛依组; 沉积相; 辫状河三角洲

中图法分类号:TE122

文献标识码:A

Research on sedimentary facies of the Upper Karamay Formation in middle block 1 of Karamay Oilfield

LI Jun-fei^{1,2}, WU Sheng-he^{1,2}, XU Chang-fu³, YIN Sen-lin^{1,2},
JIANG Zhi-bin³, YANG Qing-yi⁴

(1. College of Geosciences, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China; 2. State Key Laboratory for Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China; 3. Research Institute of Exploration and Development, Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Karamay 834000, China; 4. Underground Drilling Bohai Technology Service Company, Tianjin 300283, China)

Abstract:Based on core observation, logging and production performance data, sedimentary facies of the Upper Karamay Formation in middle block 1 of Karamay Oilfield are studied by analyzing the rock association, sedimentary structure, logging facies and sand body shape. The results show that braided river delta plain subfacies and braided river delta front subfacies are developed in the Upper Karamay Formation of middle block 1. Among them, braided river delta front subfacies are developed in S_5^{2-2} , which include underwater distributary channel, mouth bar, sheet sand and delta front mud. Braided river delta plain subfacies are developed in S_5^{2-1} to S_5^{1-1} , S_4 and S_1 , which mainly develop distributary channel, overbank sand and interdistributary bay.

Key words:Karamay Oilfield; Upper Karamay Formation; sedimentary facies; braided river delta

* 收稿日期:2013-09-05

基金项目:国家科技部重大科技专项项目(2011ZX05030-005-02, 2011ZX05009-003)

作者简介:李俊飞(1988—),女,山东青岛人,在读硕士研究生,研究方向:油气田开发地质

0 引言

一中区上克拉玛依组油藏经过多年的注水开发,目前已进入二次开发阶段,其综合含水率已达82%,剩余油整体高度分散、局部相对富集,当务之急是寻找剩余油富集区^[1,2]。以往对地下油藏的研究精度已经不能满足目前开发的需求,需要进行更加精细的地质研究。然而目前对一中区上克拉玛依组沉积微相及单砂体展布进行的系统研究还较少^[3-7],从而制约了对研究区剩余油分布规律的认识。为提高对研究区剩余油的挖潜,对上克拉玛依组开展单层级别的沉积微相研究是十分必要的。

1 区域地质概况

克拉玛依油田一中区位于克拉玛依市区以东

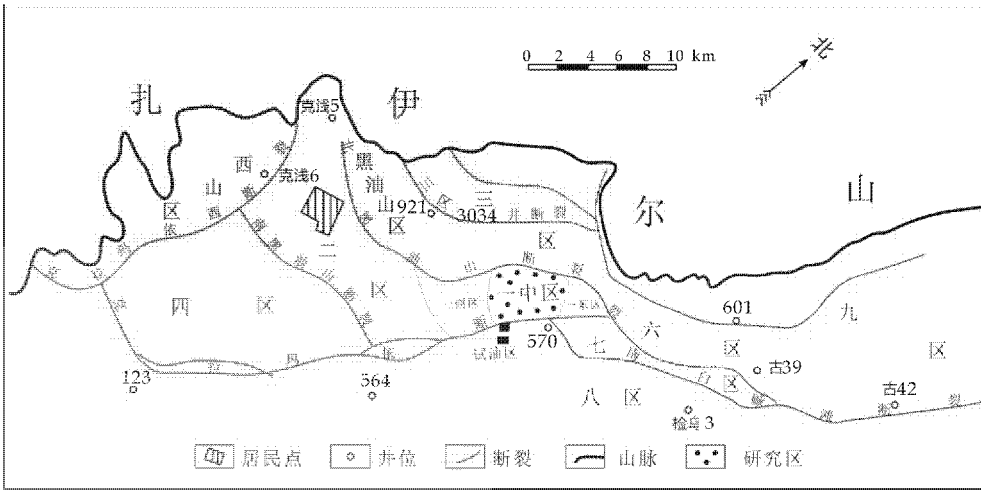


图 1 研究区构造位置图(据新疆油田分公司修改)

2 沉积相标志

2.1 岩石组合及颜色

研究区上克拉玛依组为一套砂岩、砾岩和泥岩互层沉积,砂岩和砾岩的总厚度占地层总厚度的50%。其中砂岩和砾岩以细砾岩、含砾粗砂岩和中细砂岩为主,呈灰绿色、深灰色,分选中等,磨圆呈次圆状,重矿物以钛铁矿、磁铁矿为主(见表1所示);泥岩以粉砂质泥岩和纯净泥岩为主,呈灰绿色、深灰色或灰黑色。岩石组合反映上克拉玛依组沉积距离物源有一定的距离,沉积环境为弱还原环境。

表 1 取心井 T10193 井重矿物分析表

采样深度 /m	陆源矿物/%					自生矿物 /%
	钛铁矿	磁铁矿	锆石	石榴石	其它	
653.1	44.5	31.9	12.6	4.2	5	1.8

采样深度 /m	陆源矿物/%					自生矿物 /%
	钛铁矿	磁铁矿	褐铁矿	锆石	其它	
654.2	31.1	25	7.2	6.7	5.6	24.4

12 km,区域构造上位于准噶尔盆地西北缘克-乌断阶带上盘。一中区北东与一东区相连,南西与一西区相连,北西以北黑油山断裂为界,南东以克-乌断裂为界,是一个断块油田(如图1所示)。

研究区三叠系划分为4个组,自下而上发育百口泉组、下克拉玛依组、上克拉玛依组和白碱滩组。上克拉玛依组地层沉积厚度25~75 m,油藏中部埋深680 m。自上而下分为S₁、S₂、S₃、S₄、S₅五个砂组,进一步细分为S₁¹、S₁²、S₂¹、S₂²、S₃¹、S₃²、S₄¹、S₄²、S₅¹⁻¹、S₅¹⁻²、S₅²⁻¹、S₅²⁻²共12个单砂层。S₁砂组全区发育,S₂、S₃砂组仅在克-乌断裂附近部分发育,S₄、S₅砂组在工区西部遭受剥蚀。其中S₁、S₄、S₅砂组是开发主力层。

2.2 沉积构造

原生沉积构造是沉积时水动力条件的直接反

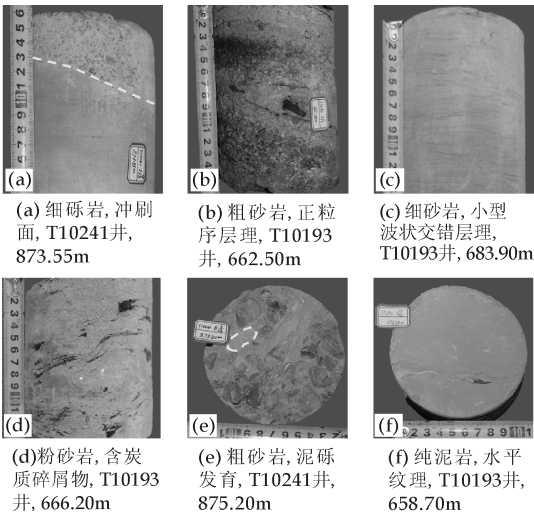


图 2 一中区上克拉玛依组岩心沉积特征

映,是判断沉积相的重要标志之一^[8]。根据取心井

岩心观察,研究区上克拉玛依组砂岩和砾岩中可见槽状交错层理、板状交错层理、波状交错层理、正粒序层理、逆粒序层理、平行层理和块状层理等;砂体底部常见冲刷-充填构造,局部发育泥砾;泥岩中主要发育水平层理和块状层理(见图 2 所示). 沉积构造反映上克拉玛依组为较强水动力条件下的牵引流沉积.

2.3 测井相特征

测井相是应用各种测井资料进行沉积相分析,对非取心井的岩石特征进行识别^[9]. 不同的沉积微相具有不同的测井响应特征,利用测井曲线的幅度、偏移井段长度和形态能够有效地判断沉积微相. 根据一中区的岩性和电性关系,选取自然电位和电阻率曲线,结合自然伽马、声波时差曲线进行沉积微相分析.

(1) 钟形

自然电位底部低,顶部较高,曲线变化幅度较大,偏移井段长度在 2~4 m;电阻率由大变小,底部电阻率较大,最大值可达 60 Ω·m,顶部电阻率减小至 14 Ω·m 左右(见图 3(a)所示). 从岩性剖面中可以看出,底部岩性为突变接触,可见明显的冲刷面,表明水动力突然增强;底部水动力强,垂向上岩性以砂质细砾岩为主,向上依次变为粗砂岩、

中-细砂岩,呈正韵律,反映水流能量逐渐减弱,常见于分流河道或水下分流河道微相.

(2) 漏斗形

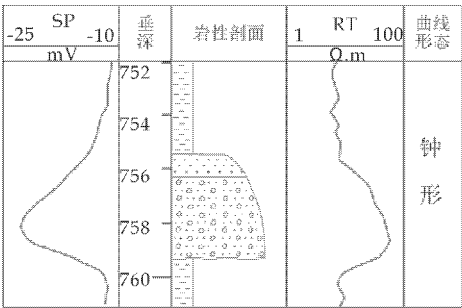
自然电位由高变低,曲线变化幅度较大,偏移井段长度在 2~4 m;电阻率由底部的 15 Ω·m 增大到顶部的 70 Ω·m,曲线幅度变化大(见图 3(b)所示). 沉积物由底部的中-细砂岩,向上粒度增大,变为粗砂岩和砂质细砾岩,呈向上变粗的反韵律,反映沉积环境能量变强,为辫状河三角洲前缘的河口坝沉积.

(3) 箱形

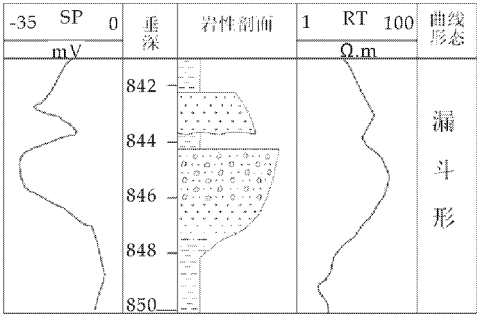
自然电位较低,曲线形态相对平直,偏移井段长度在 3~6 m;电阻率较大,在 20~70 Ω·m 之间(见图 3(c)所示). 沉积物以细砾岩和砂质细砾岩为主,粒度较粗,呈均值韵律,顶底均为突变接触,反映物源丰富、水动力较为稳定,堆积速度快,常见于分流河道微相.

(4) 指形

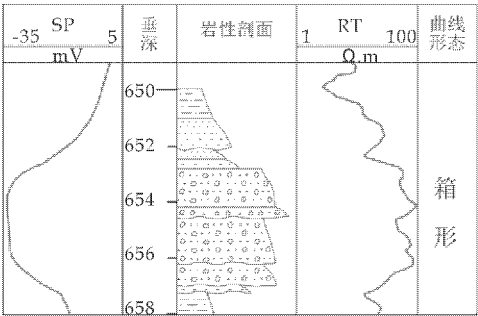
自然电位中部较低,顶底较高,曲线变化幅度小,偏移井段长度在 1.5~2 m;电阻率变化幅度小(见图 3(d)所示). 沉积物以粗砂岩和中-砂岩为主,反映沉积过程中能量变化快,主要见于溢岸砂和席状砂微相.



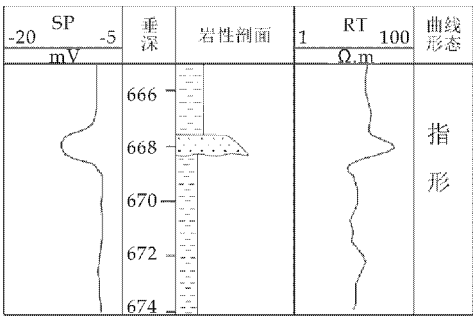
(a) 1603井S₁ 752~761 m



(b) T10258井S₂ 841~850 m



(c) T10193井S₁ 649~658 m



(d) T10193井S₂ 665~674 m

图 3 克拉玛依油田一中区上克拉玛依组测井相特征

2.4 砂体形态

砂体的几何形态也是重要的沉积相标志之一，不同成因的砂体往往具有不同的几何形态。根据对各单层多井连井剖面的对比结果和平面沉积微相图的分析，部分砂体在横剖面上呈顶平底凸的透镜

状(见图 4 所示)，平面多呈条带状和网状，反映出河道沉积的特点；部分砂体在剖面上呈底平顶凸的透镜状，平面上连片分布，反映出河口坝沉积的特点。

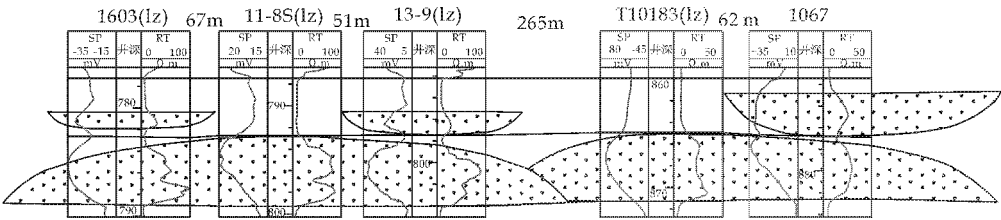


图 4 一中区 1603—11-8S—13-9—T10183—1607 井 S₅² 小层砂体剖面

3 沉积微相类型及特征

以上述沉积相标志为基础，结合岩心分析化验资料、500 多口井的测井和生产动态资料，研究认为，一中区上克拉玛依组为辫状河三角洲沉积，并以辫状河三角洲平原沉积为主，其次为辫状河三角洲前缘沉积。辫状河三角洲平原亚相可以进一步细分为分流河道、溢岸砂、分流间湾等微相；辫状三角洲前缘亚相可细分为水下分流河道、河口坝、席状砂和三角洲前缘泥等微相。

3.1 辫状河三角洲平原亚相

(1)分流河道

分流河道是辫状河三角洲平原亚相的骨架砂体，岩性主要由细砾岩、含砂细砾岩、粗砂岩和中-细砂岩组成，垂向上呈粒度向上变细的正韵律，砂体厚度 2~5 m。砂体内部发育块状层理、槽状交错层理、板状交错层理、正粒序层理和平行层理；底部常见冲刷面，局部可见泥砾，反映洪水冲刷时水动力较强。砂体在横剖面上呈顶平底凸的透镜状，在平面上呈条带状或网状分布。在测井曲线上，分流河道砂体表现为自然电位呈较强的负异常，曲线呈钟形、箱形，与底部呈突变接触。

(2)溢岸砂

溢岸砂沉积是洪水期间河道内部的细粒物质随洪水越过分流河道，在河道边部或者河道间的低洼地带沉积而成。岩性以粉砂岩、中-细砂岩和粗砂岩为主，局部可见粉细砂岩与泥质粉砂岩互层，呈向上变细的正韵律，砂体厚度一般为 1~2 m。发育有波状交错层理、水平层理，底部可见冲刷面。砂体在剖面上常发育在分流河道沉积之上或分流间湾泥岩之中，平面上分布在分流河道两侧或孤立于分流间湾之中。在测井曲线上，表现为自然电位呈不明显的负异常，曲线呈指形。

(3)分流间湾

分流间湾发育在分流河道之间的低洼地区，由洪水泛滥期间携带的泥质细粒物质漫出河道而成。岩性以粉砂岩、泥质粉砂岩和泥岩为主，泥岩中常见炭屑；沉积构造主要发育块状层理和水平层理，常见碳化的植物根茎。测井曲线表现为自然电位位于泥岩基线附近，电阻率曲线呈平直变化，由于泥岩内部偶夹粉砂质条带，曲线具有齿化特征。

3.2 辫状河三角洲前缘亚相

(1)水下分流河道

水下分流河道是辫状河三角洲平原分流水道在水下的延伸，是辫状河三角洲前缘粒度最粗的部分，沉积特征与分流河道极为相似。岩性以含砂细砾岩、粗砂岩和中-细砂岩为主，垂向上呈正韵律。砂体内部发育块状层理、槽状交错层理、板状交错层理和平行层理，砂体底部可见冲刷面。砂体厚度在 1.5~3 m，随着河道向盆地方向推进，河道的冲刷作用减弱，在垂向上河道砂体厚度较小，在平面上河道砂体变窄。测井曲线特征表现为自然电位呈较强的负异常，曲线呈钟形、箱形，与底部呈突变接触。

(2)河口坝

河口坝是分流河道带来的沉积物在河口处堆积而成。岩性主要由砂质细砾岩、粗砂岩和中-细砂岩组成，垂向上呈粒度向上变粗的反韵律，砂体厚度在 2~4 m。砂体内部发育波状层理、槽状交错层理、板状交错层理、平行层理和块状层理。测井曲线特征表现为自然电位呈漏斗形，底部渐变过渡，顶部突变接触。

(3)席状砂

席状砂是河口坝砂体在波浪和岸流的改造下发生侧向迁移，重新沉积于河口坝前方或侧翼的薄层状砂体。岩性以中-细砂岩为主，其次为粗砂岩，分选很好，垂向韵律性不明显，可见波状层理、小型交错层理和平行层理。单砂体厚度较小，一般在 1

~2 m,测井响应特征表现为自然电位为偏离泥岩基线较小的负异常,曲线呈指形。

(4)三角洲前缘泥

三角洲前缘泥的岩性以灰绿色、灰黑色泥岩为主;发育块状层理和水平层理。测井响应特征表现为自然电位接近泥岩基线,电阻率较小,曲线变化幅度小。

4 沉积微相平面分布

沉积微相的平面展布规律是沉积相研究的核心,也是沉积相研究与实际生产联系的纽带^[10]。以沉积相单井相分析为点,剖面相分析为线,砂体厚度为面,点-线-面相结合确定了沉积微相的平面分布^[11,12]。

从各单层沉积微相平面分布图来看, S_5^{2-2} 单层以水下分流河道、河口坝、席状砂和三角洲前缘泥为主, S_5^{2-1} 到 S_5^{1-1} 单层、 S_4 砂组和 S_1 砂组各单层以分流河道、溢岸砂和分流间湾为主。下面,以上克拉玛依组三个单层为例介绍其沉积微相平面分布特征。

4.1 S_5^{2-2} 单层沉积微相展布

S_5^{2-2} 单层沉积时期形成的砂体集中分布于研究区东部,沉积微相以连片分布的河口坝为主(见图 5 所示),三条水下分流河道分布其上;其中水下分流河道砂体厚度在 1.5~3 m,随着水下分流河道向前推进,其河道砂体的规模不断变小;河口坝砂体厚度向两侧有减薄的趋势;在河口坝的两侧,零散分布着规模不等的席状砂,砂体厚度在 1~2 m。研究区西部广泛分布三角洲前缘泥,约占研究区面积的 60%。

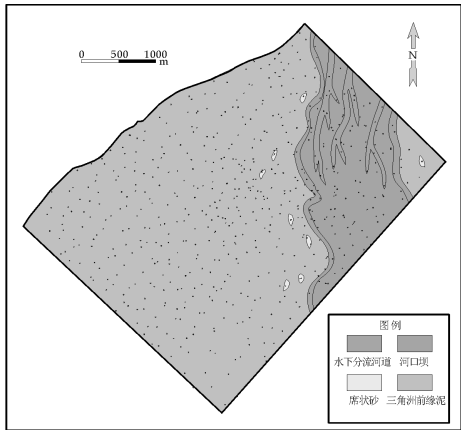


图 5 一中区上克拉玛依组 S_5^{2-2} 单层沉积微相平面分布图

4.2 S_5^{1-2} 单层沉积微相展布

S_5^{1-2} 单层沉积时期,砂体呈交织条带状在全区分布。主要的沉积微相类型有分流河道、溢岸砂和

分流间湾。研究区共发育有 6 条分流河道,大致呈南北向展布(见图 6 所示)。其中,西北部发育 3 条小规模的分流河道,后因构造运动抬升,地层遭受剥蚀而中断。中部和东北部发育 3 条规模较大的分流河道,分流河道不断地发生交汇和分叉;在河道交汇处,砂体相互叠置,连片性强;河道分叉之后,以单一河道形式孤立分布于分流间湾中。

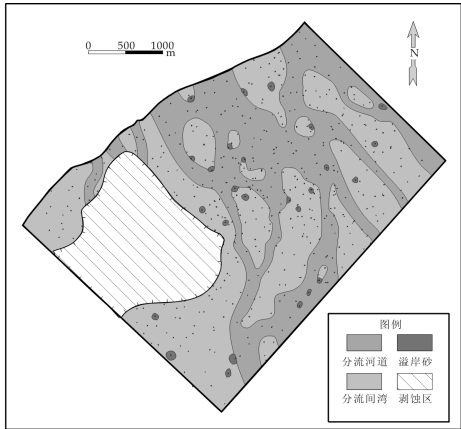


图 6 一中区上克拉玛依组 S_5^{1-2} 单层沉积微相平面分布图

4.3 S_1^{2-2} 单层沉积微相展布

S_1^{2-2} 单层沉积时期,砂体发育程度高,在全区广泛分布(见图 7 所示)。分流河道在研究区连片分布,砂体之间相互切叠,连通程度高,砂体厚度在 3~5 m。溢岸砂呈串珠状分布在分流河道交汇处,砂体厚度较小,在 1~2 m。分流间湾呈条带状或串珠状分布在分流河道低洼处。

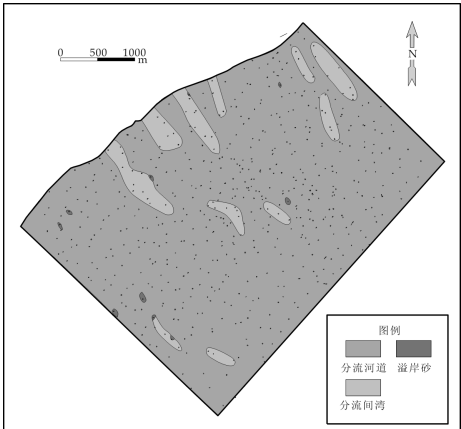


图 7 一中区上克拉玛依组 S_1^{2-2} 单层沉积微相平面分布图

5 结论

(1)通过对岩石组合及颜色、沉积构造、测井相和砂体形态等沉积相标志的分析,认为一中区上克拉玛依组为辫状河三角洲沉积,亚相类型为辫状河三角洲平原亚相和辫状河三角洲前缘亚相。

(2)一中区上克拉玛依组可划分为分流河道、溢岸砂、分流间湾、水下分流河道、河口坝、席状砂和三角洲前缘泥等 7 种微相,其中上克拉玛依组最主要的储集层的微相类型是分流河道、河口坝和水下分流河道。

(3)通过点-线-面相结合,确定了上克拉玛依组各单层沉积微相的平面展布特征.其中, S_5^{2-2} 单层以水下分流河道、河口坝、席状砂和三角洲前缘泥等沉积微相为主, S_5^{2-1} 到 S_5^{1-1} 单层、 S_4 砂组和 S_1 砂组各单层以分流河道、溢岸砂和分流间湾为主。

参考文献

[1] 韩大匡. 准确预测剩余油相对富集区提高油田注水采收率研究[J]. 石油学报, 2007, 28(2): 73-78.
[2] 李 阳. 储层流动单元模式及剩余油分布规律[J]. 石油学报, 2003, 24(3): 52-55.
[3] 刘 岩, 丁晓琦, 李学伟. 高分辨率层序地层划分在陆相油藏剩余油分布研究中的应用[J]. 油气地质与采收率, 2013, 20(2): 15-20.

[4] 辛玉霞, 王志章, 庞雄奇, 等. 克拉玛依油田一西区克下亚组单砂体分布特征[J]. 新疆石油地质, 2011, 32(6): 586-588.
[5] 吴志雄, 杨兆臣, 丁 超, 等. 准噶尔盆地西北缘三叠系克拉玛依组扇三角洲沉积微相特征[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(4): 602-609.
[6] 何 辉, 万丙乾, 唐海发. 砾岩油藏沉积微相定量识别[J]. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2010, 32(1): 67-72.
[7] 吴少波, 谭成仟, 宋子齐, 等. 克拉玛依油田八区克上组沉积微相研究[J]. 新疆石油地质, 2001, 22(4): 303-305.
[8] 姜在兴. 沉积学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2003.
[9] 吴胜和, 蔡正旗, 施尚明. 油矿地质学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2011.
[10] 王一博, 马世忠, 杜金玲, 等. 高含水油田沉积微相至单砂体级别精细研究[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2008, 23(1): 30-33.
[11] 王树慧, 吴少波, 蔡 芳, 等. 南图尔盖盆地 Kumkol 油田上侏罗统库姆科尔组沉积相研究[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2012, 27(3): 15-20.
[12] 郭 兰, 丁 超, 闫继福. 鄂尔多斯盆地子长油田安定区延长组长 6 段沉积微相[J]. 油气地质与采收率, 2009, 16(3): 11-14.

(上接第 98 页)

学性能. 由图 8 可以看出, 经 MUF/TiO₂ 改性后的 TPU 拉伸强度得到了明显地提高, 且随着 MUF/TiO₂ 添加量为 2% 时拉伸强度达到最大值, 且值为纯 TPU 的 3 倍多, 而 MUF/TiO₂ 的加入, 对 TPU 的断裂伸长率影响不大. 这可能是由于添加的 MUF/TiO₂ 起到了成核剂的作用, 改变了 TPU 的结晶行为(图 5).

3 结论

(1) 本研究合成了三聚氰胺改性脲醛树脂包覆纳米 TiO₂ 微胶囊, 并将其添加到 TPU 中, 得到了改性的 TPU-MUF/TiO₂ 复合材料.

(2) MUF/TiO₂ 的添加改变了 TPU 的结晶行为, 导致结晶尺寸变小.

(3) 随着 MUF/TiO₂ 添加量的增加, TPU 的拉伸强度呈先升高后降低的趋势, 当添加量为 2% 时拉伸强度达到最大值, 且值为纯 TPU 的 3 倍多, 而 MUF/TiO₂ 的加入对 TPU 的断裂伸长率影响不大.

(4) 改性后的 TPU 耐热性有了很大提高, 当 MUF/TiO₂ 的添加量为 2% 时, TPU 的耐热性提高最大(23 ℃).

参考文献

[1] Deng Xin, Liu Aixue, Wang jin, et al. Study on preparation and mechanical properties of polyamide 6-polyurethane block copolymers[J]. Mat. Rev. , 2010, 24(3): 14-18.
[2] 孙家干, 杨建军, 吴明元, 等. 聚氨酯/无机粒子纳米复合材料的制备与应用进展[J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(4): 319-324.
[3] 张 敏, 夏 青, 王 昊, 等. 耐热性热塑性聚氨酯弹性体的影响因素研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(2): 87-89.
[4] Ting Zhang, Min Zhang, Xiaomei Tong, et al. Optimal preparation and characterization of poly(urea- formaldehyde) microcapsules[J]. J. Appl. Polym. Scie. , 2010, 115(4): 2 162-2 169.
[5] 张宝峰, 张 敏, 葛正浩, 等. 热塑性聚氨酯弹性体的不同分子微结构对热性能的影响研究[J]. 材料导报, 2012, 26(5): 277-280.
[6] Guohong Zhang, Jianhui Qiu, Liang Shao, et al. Ultrasonic weld properties of heterogeneous polymers: polylactide and poly (methyl methacrylate) [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2011, 211(8): 1 358-1 363.
[7] 张 敏, 张 婷, 童晓梅, 等. 脲醛树脂微胶囊的改性[J]. 功能高分子学报, 2009, 22(3): 270-275.
[8] Xiaomei Tong, Min Zhang, Mingzheng Yang. Study on the curing kinetics of epoxy resin in self-healing microcapsules with different shell material [J]. Adv. Mat. Res. , Vols, 2011, 306/307: 658-662.
[9] 张胜文, 姜思思, 沈利亚, 等. 光固化水性聚氨酯/SiO₂ 纳米复合乳液的合成和膜性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(11): 9-12.
[10] 杨 磊, 沈高扬, 傅丽君. 纳米 TiO₂/聚氨酯复合工艺及性能研究[J]. 中国生漆, 2009, 28(1): 6-9.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0105-04

碳氮源对植物乳杆菌 L69 发酵羊奶产 ACE 抑制肽的影响

陈 合, 张秋红, 田 悦, 王 娟, 舒国伟
(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过单因素试验,研究了在羊乳中添加酪蛋白、乳糖、葡萄糖和大豆蛋白胨等物质对 *Lactobacillus Plantarum* L69 发酵羊奶过程中的酸度、pH、活菌数及产 ACE 抑制肽的影响,确定了 4 种物质的最适添加量.结果表明,酪蛋白、乳糖、葡萄糖和大豆蛋白胨的添加量分别为 0.2%、0.7%、0.9%、0.5% 时,发酵乳中 ACE 抑制肽的抑制率分别达 74.5%、76.36%、89.12%、88.70%;酸度和 pH 是呈负相关性,而活菌数和 ACE 抑制率没有相关性.

关键词:植物乳杆菌; ACE 抑制肽; 羊奶; 碳源; 氮源

中图法分类号:TS201.1 **文献标识码:** A

Effect of carbon and nitrogen sources on production of ACE inhibitory peptides fermented by *Lactobacillus Plantarum* L69 from goat milk

CHEN He, ZHANG Qiu-hong, TIAN Yue, WANG Juan, SHU Guo-wei
(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The effect of casein, lactose, glucose, soy peptone on acidity, pH, viable counts and the ACE inhibition rate of goat yogurt fermented by *Lactobacillus Plantarum* were studied through single factor test. And then the optimum fermentation conditions of *Lactobacillus Plantarum* were determined. The results showed that the inhibition rate of ACE inhibitory peptides in fermented milk were up to the maximum 74.5%、76.36%、89.12%、88.70%, respectively, while the mass fraction of casein, lactose, glucose, soy peptone were 0.2%, 0.7%, 0.9%, 0.5%, respectively. Acidity and pH were negatively correlated, while the number of viable cells and ACE inhibition rate had no correlation.

Key words: *Lactobacillus Plantarum*; ACE inhibitory peptides; goat milk; carbon; nitrogen

0 引言

乳杆菌属细菌是一类广泛应用于食品发酵、工业乳酸生产及医疗保健等领域,与人类生活密切相关的有益微生物^[1,2]. 植物乳杆菌(*L. plantannn*)是乳酸杆菌中的一种,因多数从植物中分离得到而

得名. 最适生长温度为 30℃~35℃,兼性厌氧,最适 pH 值 6.5 左右. 植物乳杆菌无论是在食品发酵,还是工业乳酸发酵以及民疗保健等领域中均有着广泛的应用^[3].

ACE 抑制肽即血管紧张素转换酶抑制肽,是一类由蛋白质经酶解而产生的具有 ACE 抑制活

* 收稿日期:2013-10-29
基金项目: 陕西省教育厅自然科学专项项目(12JK0812); 西安市未央区科技计划项目(201208)
作者简介:陈 合(1956—),男,陕西咸阳人,教授,研究方向:食品生物技术

性的多肽类物质,通常含有 3~10 个氨基酸残基,分子量通常在 300~10 000 之间^[4],可以快速通过消化粘膜进入血液循环,与 ACE 强效结合从而抑制其活性,具有降压的作用. ACE 是一种膜结合的二肽羧基多功能酶,是一种糖蛋白,含有维持其活性所必需的 Zn^{2+} 和 Cl^- ,广泛存在于人体组织及血浆中,在肺毛细管内皮细胞的含量最为丰富^[5-7]. ACE 作用于体内的肾素——血管紧张素系统(Renin-Angiotensin System, RAS)和激肽释放酶——激肽系统(Kallikrein-Kinin System, KKS),对血压的调节起着重要的作用^[8].

近年来,国外有许多关于发酵法制备乳源 ACE 抑制肽的研究报道,最早 Yamamoto^[9] 等研究得出瑞士乳杆菌发酵乳中的 ACE 抑制肽含量及活性高于其它乳酸菌. 本研究主要以植物乳杆菌在复原羊乳中发酵,通过在羊乳中添加不同的酪蛋白、乳糖、葡萄糖和大豆蛋白胨等确定 *Lactobacillus Plantarum* L69 发酵羊奶产 ACE 抑制肽的 4 种物质的最佳添加量,为研制高 ACE 抑制活性的乳产品提供理论依据和技术支撑.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 菌种及培养基

植物乳杆菌,分离自内蒙古酸奶样品,陕西科技大学生命科学与工程学院 1C-419 研究室保存.

MRS 培养基(g/L):葡萄糖 20,酵母浸粉 4,蛋白胨 10,牛肉膏 8,乙酸钠 5,柠檬酸二铵 2,磷酸氢二钾 2, MgSO_4 2, MnSO_4 4,吐温-80 1 mL. 118 °C 灭菌 15 min.

1.1.2 主要试剂与仪器

蔗糖、乳糖、脱脂乳粉和抗坏血酸钠及 MRS 培养基中的试剂均为生化试剂. 恒温培养箱:天津市泰斯特仪器有限公司;鼓风干燥箱:天津泰斯特仪器有限公司;SW-CJ-1F 无菌操作台:苏州净化;DH5000AB 电手提式蒸汽压力灭菌器:江阴滨江医疗器械厂;LG10-2.4 离心机:北京医用离心机厂;UV-5300PC 型紫外分光光度计:上海元析仪器有限公司;PB-10 酸度计:赛多利斯(北京)科技有限公司.

1.2 试验方法

1.2.1 植物乳杆菌的活化及发酵剂的制备

将植物乳杆菌 5%接种于 MRS 培养基中,连续活化三次,活化好的菌种 5%转接到 14% 的灭

菌复原羊乳中,37 °C 条件下培养 12 h,连续转接三次,制成发酵剂.

1.2.2 植物乳杆菌发酵乳的制备

将复原羊奶配置成 14% 浓度,分别添加上述物质,按 5%(v/v)接种量接入发酵剂,37 °C 下培养 16 h,取样测定其生物量(活菌数)、酸度、pH 以及 ACE 抑制率.

1.3 测定方法

1.3.1 活菌数测定

平板涂布法,将样品震荡混匀,用稀释液依次做 10 倍递增稀释至 10^{-8} ,选择适宜的稀释度,稀释后取 0.1 mL 稀释液均匀接种在 MRS 固体培养基上,涂布均匀后于 37 °C 培养 48 h,选菌落数为 30~300 个之间的平板,每个样品选两个稀释度,每个稀释度做两个复本求均值,计算活菌数(CFU/mL 表示).

1.3.2 酸度测定

氢氧化钠滴定法,以吉尔涅尔度(°T)表示^[10]. 取 5 mL 发酵液注入容量为 100 mL 的三角瓶中,用 10 mL 蒸馏水稀释,加入 2~3 滴 1% 酚酞指示剂,用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定.

1.3.3 pH 值的测定

pHs-3c 酸度计室温下测定^[11].

1.3.4 ACE 抑制率测定

Cushman 和 Cheung 的方法^[12].

用含有 0.3 mol/L NaCl 的 0.1 mol/L 硼酸盐缓冲液(pH8.3)将 HHL(Hip-His-Leu)配成 5.0 mmol/L 的溶液. 在 10 mL 试管中分别加入 200 μL 的 5 mmol Hip-His-Leu 溶液和 100 μL 的发酵乳上清液,于 37 °C 下保温 5 min 后,再加入 20 μL ACE 溶液(溶解于蒸馏水中,活力为 0.1 U/mL),混匀后 37 °C 下保温 30 min,加入 250 μL 1 mol/L HCl 终止反应,再加入 1.7 mL 醋酸乙酯,经 15 s 振荡混匀后,静置 5 min,用移液管吸取 1.0 mL 的醋酸乙酯层于另一干净小瓶,于 120 °C 环境中烘干 30 min 后,取出加入 2.0 mL 蒸馏水,混匀后于 228 nm 处测定吸光度. 测定过程有三次平行实验,ACE 抑制肽对 ACE 的抑制率用以下公式计算.

$$\text{ACE 抑制率} = [(B - A) / (B - C)] \times 100\% \quad (1)$$

式中:A—a 组的吸光度值,a 组中,发酵羊乳乳清样品与 ACE、HHL 同时反应;B—b 组的吸光度值,b 组在反应中不加入发酵羊乳乳清样品,ACE 与 HHL 完全反应;C—c 组的吸光度值,c 组在反应前先使 ACE 失活,作为 ACE 与 HHL 反应的空白组.

2 结果与讨论

2.1 酪蛋白对植物乳杆菌 L69 发酵羊乳生产 ACE 抑制肽的影响

将酪蛋白分别以 0.1%、0.2%、0.3%、0.4% 和 0.5% 的添加量加入到 14% 的复原羊乳中, 90℃ 杀菌 15 min, 再以 5% 的接种量接入植物乳杆菌, 混匀后于 37℃ 恒温培养 18 h, 测定其滴定酸度、pH 值、ACE 抑制率和活菌数. 结果如图 1 及图 2 所示.

从图 1、2 中可以看出, 在 0.1%~0.5% 酪蛋白浓度范围内, 发酵羊乳 pH 逐渐下降, 滴定酸度逐渐上升. 当酪蛋白浓度达到 0.4% 时, pH 值和滴定酸度变化趋势趋于平缓; 随着酪蛋白浓度的增大, 活菌数和 ACE 抑制率的变化呈现出相反趋势. 在 0.1%~0.4% 的酪蛋白浓度范围内, 植物乳杆菌的活菌数呈缓慢上升趋势, 在酪蛋白质量浓度 0.4% 时达到最大值. 而 ACE 抑制率在 0.2%~0.5% 酪蛋白质量浓度范围内呈下降趋势, 0.2% 时处于 ACE 抑制率最大值, 此时发酵产物中的小肽作为底物可能被植物乳杆菌重新利用, 导致发酵产物中的小肽含量降低, 从而导致了 ACE 抑制率的降低. 姜瞻梅等^[13]研究发现随着添加酪蛋白量的增加, ACE 抑制活性逐渐增强, 原因在于发酵菌株和牛羊奶中酪蛋白含量的不同造成的差异.

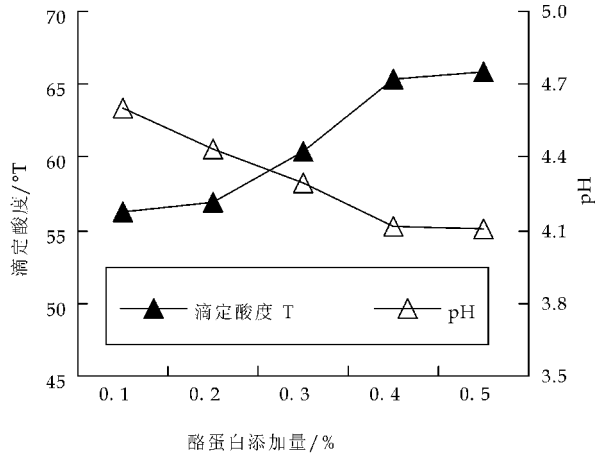


图 1 酪蛋白对酸度和 pH 的影响

2.2 乳糖对植物乳杆菌 L69 发酵羊乳生产 ACE 抑制肽的影响

将乳糖分别以 0.1%、0.3%、0.5%、0.7% 和 0.9% 的添加量加入到复原羊乳中, 其它条件同 2.1. 结果如图 3 及图 4 所示.

可以看出, 活菌数随着乳糖浓度的升高先增大后减小, 在 0.5% 浓度处达到最大值. 发酵羊乳的

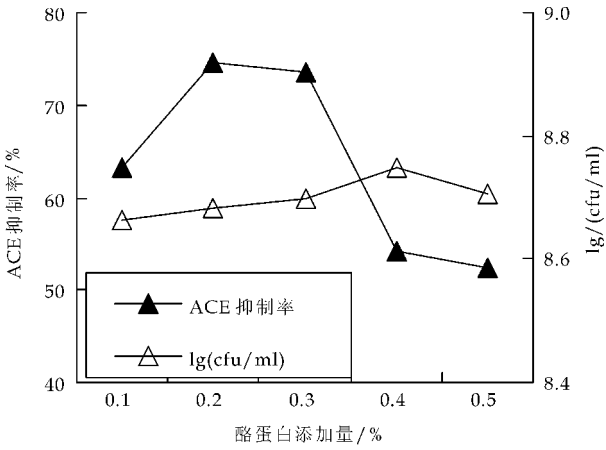


图 2 酪蛋白对 ACE 抑制活性的影响

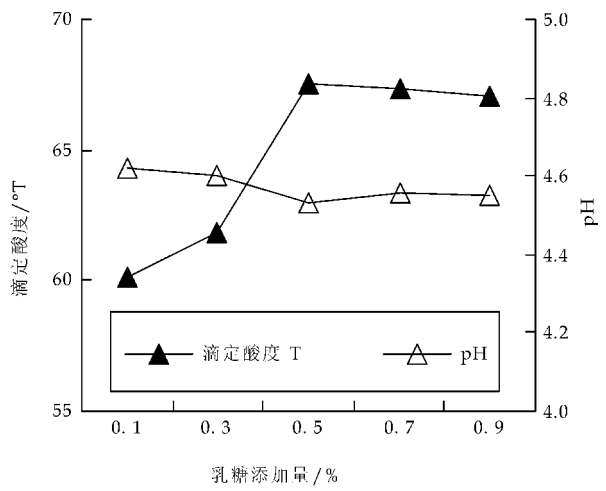


图 3 乳糖对酸度和 pH 的影响

ACE 抑制率先缓慢上升, 自 0.7% 浓度处缓慢下降, 表明乳糖浓度变化对植物乳杆菌发酵羊乳产生 ACE 抑制肽无明显的促进作用.

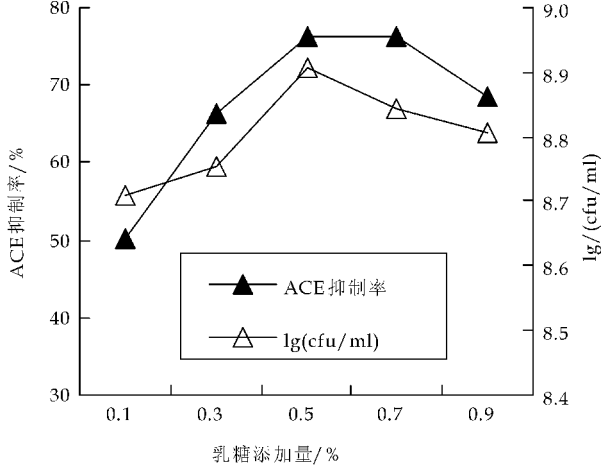


图 4 乳糖对 ACE 抑制活性的影响

2.3 葡萄糖对植物乳杆菌 L69 发酵羊乳生产 ACE 抑制肽的影响

将葡萄糖分别以 0.1%、0.3%、0.5%、0.7% 和 0.9% 的添加量加入到 14% 的复原羊乳中, 其它

条件同 2.1. 结果如图 5 及图 6 所示.

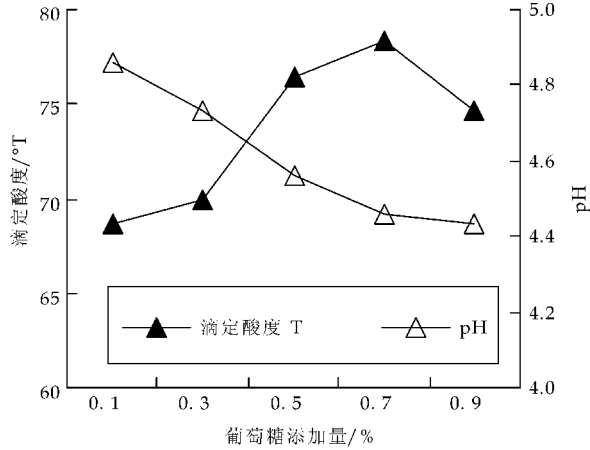


图 5 葡萄糖对酸度和 pH 的影响

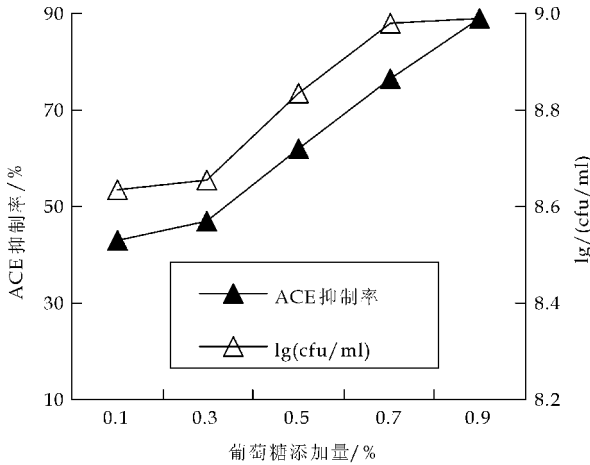


图 6 葡萄糖对 ACE 抑制活性的影响

从图 5、6 得知,植物乳杆菌的活菌数随葡萄糖浓度的增加而呈现增大的趋势,在 0.7% 浓度处达到最高值,之后趋于稳定.表明葡萄糖浓度的逐渐升高对植物乳杆菌的生长有一定的促进作用,发酵羊乳的 ACE 抑制率随着葡萄糖浓度的增大也相应提高,表明葡萄糖浓度的变化对菌体的糖代谢作用产生了影响,进而促进了蛋白酶的水解.

2.4 大豆蛋白胨对植物乳杆菌 L69 发酵羊乳生产 ACE 抑制肽的影响

将大豆蛋白胨分别以 0.1%、0.3%、0.5%、0.7% 和 0.9% 的添加量加入到 14% 的复原羊乳中,其它条件同 2.1. 结果如图 7 及图 8 所示.

可以看出,发酵羊乳的酸度随着大豆蛋白胨浓度的增大而增大,表明大豆蛋白胨浓度的提高对植物乳杆菌的产酸有促进作用;发酵羊乳中的活菌数随着大豆蛋白胨浓度的增大而增大. ACE 抑制率先增大后减小,在 0.5% 浓度处达到最大值 88.7%. 表明加入大豆蛋白胨增加了可被水解生成 ACE 抑制肽的蛋白含量,使得 ACE 抑制率在一定

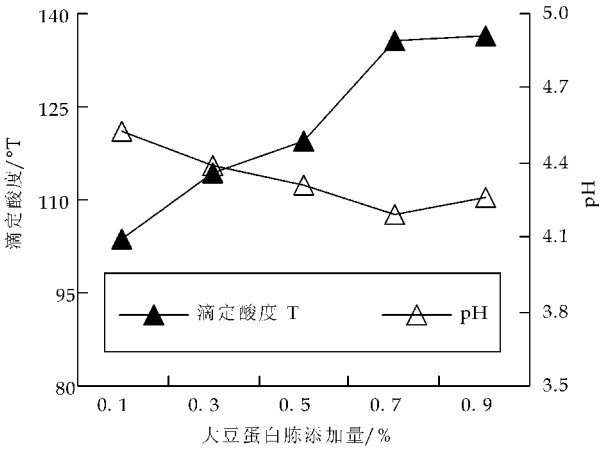


图 7 大豆蛋白胨对酸度和 pH 的影响

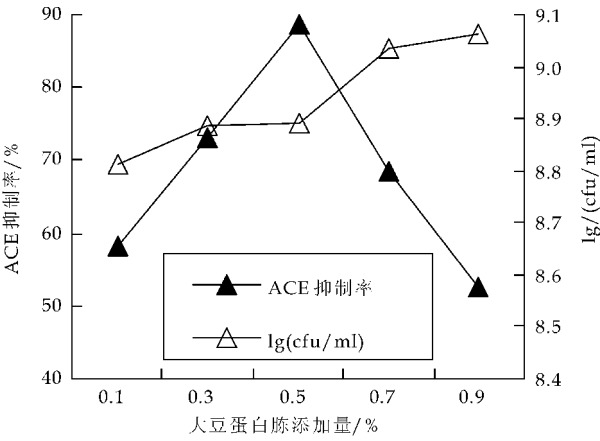


图 8 大豆蛋白胨对 ACE 抑制活性的影响

范围内呈上升趋势,而在 0.5% 浓度之后 ACE 抑制率呈下降趋势,此时羊乳中蛋白质总量的增加,蛋白酶水解蛋白质不完全所致.

3 结束语

植物乳杆菌 L69 发酵羊乳制备 ACE 抑制肽的碳氮物最适浓度分别为酪蛋白 0.2%、乳糖 0.7%、葡萄糖 0.9%、大豆蛋白胨 0.5%. ACE 抑制率可分别达 74.5%、76.36%、89.12%、88.70%,对照组为 68.38%,添加酪蛋白、乳糖、葡萄糖和大豆蛋白胨对植物乳杆菌产 ACE 抑制肽均有较为显著的影响;活菌数和 ACE 抑制肽抑制率之间没有相关性.

参考文献

[1] 杨洁彬,郭兴华,张 箴,等. 乳酸菌-生物学基础及应用 [M]. 北京:中国轻工业出版社,1996.
[2] 凌代文,东秀珠. 乳酸细菌分类鉴定及实验方法 [M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0109-05

变性与非变性电泳对牛羊乳 蛋白质差异比较研究

宋宏新, 刘 静, 张 歌, 李红心

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:主要采用十二烷基硫酸钠聚丙烯酰胺凝胶电泳法(SDS-PAGE)和非变性聚丙烯酰胺凝胶电泳法(Native-PAGE)对新鲜牛羊乳及其酪蛋白清蛋白的区别进行分析检测,对比研究两种电泳方法测定结果的差异,并用两种方法分别检测了掺入不同浓度牛乳的羊乳样品。结果显示 SDS-PAGE 法对牛羊乳酪蛋白质的分离效果好,该条件下牛羊乳的区别主要是酪蛋白 α_{S_2} -CN 和 α_{S_1} -CN,而 native-PAGE 法则是对清蛋白分离效果较好,该条件下的主要区别是牛乳较羊乳多两条 β -乳球蛋白。两种电泳方法对掺入不同浓度的羊乳样品的检测阈值均为 5%,但 native-PAGE 效果更明显。

关键词:SDS-PAGE; Native-PAGE; 乳蛋白质; 羊乳牛乳蛋白质差别

中图法分类号:TS252.4

文献标识码:A

The study of the differences between cow and goat milk proteins by SDS-PAGE and native-PAGE

SONG Hong-xin, LIU Jing, ZHANG Ge, LI Hong-xin

(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: This experiment analysis and detection fresh cow and goat milk and casein protein, albumin protein by sodium dodecyl sulphate polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE) and native polyacrylamide gel electrophoresis (native-PAGE), comparative the results differences of two electrophoresis methods. And were detected the goat milk samples doped with different concentrations of cow milk by both methods. The results showed that by SDS-PAGE casein protein are separated better, and the main differences are α_{S_2} -CN and α_{S_1} -CN, while native-PAGE separate albumin protein better, and the main difference is that cow milk has two β -lactoglobulin, but goat milk hasn't. And the detection threshold of those two kinds of electrophoresis methods of detected the goat milk samples doped with different concentrations of cow milk is 5%. But the native-PAGE is more effective.

Key words: SDS-PAGE; Native-PAGE; milk protein; differences between cow and goat milk protein

0 引言

乳与乳制品含有丰富的蛋白质、脂肪、乳糖、矿物质及多种维生素^[1],是一类营养丰富的理想食品,牛乳和羊乳是两类重要的乳品工业原料.羊乳的营养物质易于吸收、风味独特^[2],但羊乳资源相对匮乏,致使其市场价高量少,在利益驱动下不法商贩将牛乳掺入羊乳中降低成本,这种掺假不仅存在于羊乳及其制品中,更多地会出现在原料乳的收购过程.国际贸易对羊乳制品纯度要求高(大于95%),羊乳制品企业在生产经营过程对原料及产品的保真性检验是一个急待解决的问题,基于牛羊乳成分的差异比较研究是解决羊乳中掺入牛乳成分的技术关键.

羊乳与牛乳的外观和主要化学成分相似,其差别主要是在脂肪酸、蛋白质种类等微观组成上.乳蛋白质是乳制品的重要营养质量指标之一,乳蛋白质主要包括酪蛋白和乳清蛋白两大类^[3],乳脂肪球膜蛋白的含量相对较少.蛋白质的电荷和分子质量特性的聚丙烯酰胺凝胶电泳(PAGE)是蛋白质分离分析的良好方法,PAGE分为变性聚丙烯酰胺凝胶电泳(SDS-PAGE)和非变性聚丙烯酰胺凝胶电泳(native-PAGE),两种电泳系统的主要差别是SDS-PAGE添加SDS和巯基乙醇变性剂,并在加热条件下将聚合蛋白质充分变性为亚基进行分离,而native-PAGE不含变性剂,多在低温条件下对天然构象的蛋白质(寡聚或单体)进行分离.SDS-PAGE是乳品蛋白质研究应用最广泛的方法^[4],native-PAGE的研究报道较少,本实验通过对牛羊乳在变性及非变性条件下的电泳分析,建立分析牛羊乳蛋白质的方法,通过比较牛羊乳的蛋白质差异为羊乳中掺入牛乳成分的分析检验提供依据.

1 材料与方法

1.1 实验仪器

分析天平(万分之一克),北京赛多利斯仪器系统公司;T-1000型电子天平,江苏常熟双杰测试仪器厂;HC-3018R高速冷冻离心机;WH-3微型旋涡混合仪,上海沪西分析仪器厂;移液枪,德国艾尔德股份有限公司;101-2A型电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;PB-10型酸度计,北京赛多利斯仪器系统公司;恒温水浴锅,国华电器有限公司;TS-2型脱色摇床、恒温器,海门市其林贝尔

仪器制造有限公司;HoeferminiVE型电泳槽,美国GE公司;BG-Power600型电泳仪,北京百晶生物技术有限公司;JD-801型捷达图像分析系统,江苏省捷达软件工程有限公司.

1.2 实验药品及材料

主要试剂:丙烯酰胺、N,N-甲叉双丙烯酰胺,优级纯,美国Amersco公司;十二烷基硫酸钠(SDS),优级纯,美国USB公司;过硫酸铵,分析纯,北京化学试剂厂;四甲基乙二胺(TEMED),优级纯,北京化学试剂厂; α -乳白蛋白、 β -乳球蛋白:美国Sigma公司;分子量标准蛋白Marker,科昊生物工程有限公司;硫酸铜、硫酸钾、Tris-Base、巯基乙醇、考马斯亮兰R-250、甘油、溴酚蓝、盐酸、甲醇、冰乙酸等其它常用试剂为分析纯级.

1.3 样品及处理

牛乳:西安未央区韩家湾奶牛场当天产的鲜乳.奶牛健康状况良好,无乳房炎、消化道疾病等.羊乳:西安市北郊夏家堡某农户家关中奶山羊当天产的鲜乳.

脱脂牛、羊乳:取新鲜牛、羊乳在4℃ 5 000 r/min下离心30 min,弃去上层脂肪即得.

牛、羊乳酪蛋白:酪蛋白的制备方法采用的是等电点沉淀法^[5],脱脂乳加热37℃,用0.1 mol/L HCl调pH(牛乳调至pH4.6,羊乳调至pH4.1),40℃保温30 min沉淀酪蛋白,5 000 r/min离心10 min,下层沉淀干燥即为酪蛋白.保留上清液用于清蛋白制备.

牛、羊乳清蛋白:上步保留的离心上清过滤除去残留酪蛋白颗粒即为清蛋白液.

羊乳中掺入不同比例牛乳样品的制备:分别取脱脂乳按脱脂羊乳和脱脂牛乳体积比(V:V)95:5、90:10、80:20、70:30、60:40、50:50分别混匀,即制得掺入5%、10%、20%、30%、40%、50%脱脂牛乳的脱脂羊乳样品.

α -乳白蛋白:准确称量0.01 g α -乳白蛋白标准品溶于1 mL纯净水中.

β -乳球蛋白:准确称量0.01 g β -乳球蛋白标准品溶于1 mL纯净水中.

1.4 电泳方法

1.4.1 SDS-PAGE

(1)样品处理:2×变性样品缓冲液(pH8.0:0.125 mol/L Tris-HCl,2% SDS,10%甘油,0.1%溴酚蓝,5%巯基乙醇,调完pH后再加巯基乙醇).

脱脂乳用蒸馏水稀释 5 倍,取一定量与等体积 2×变性样品缓冲液混合.乳酪蛋白样品用 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液溶解成乳酪蛋白浓度 6 mg/mL,取一定量与等体积的 2×变性样品缓冲液混合.乳清蛋白样品直接与等体积的 2×变性样品缓冲液混合.α-乳白蛋白和-β-乳球蛋白标准液与等体积的 2×变性样品缓冲液混合.掺入不同比例脱脂牛乳的脱脂羊乳样品与等体积的 2×变性样品缓冲液混合.所有样品电泳前用混合仪混匀,煮沸 5~10 min,10 μL 进样.

(2)电泳及分析^[6]:分离胶质量浓度为12.5%,浓缩胶质量浓度为 3%^[7],凝胶厚度为 1 mm 的垂直不连续 SDS-PAGE,缓冲系统含 0.1% SDS,预电泳电流为 15 mA,样品进入分离胶后调到 30 mA.电泳结束后用考马斯亮蓝 R-250 染色,甲醇、冰醋酸溶液脱色,用捷达图像分析系统对电泳图片进行扫描.以 SDS-PAGE 分子量标准制作蛋白质(亚基)分子量对数与电泳迁移率的标准曲线,该曲线方程为 $\log MW = -1.379x + 2.134$ (MW —蛋白质分子量; x —电泳迁移率), $R_2 = 0.969$,计算各蛋白组分的分子量大小.

1.4.2 native-PAGE

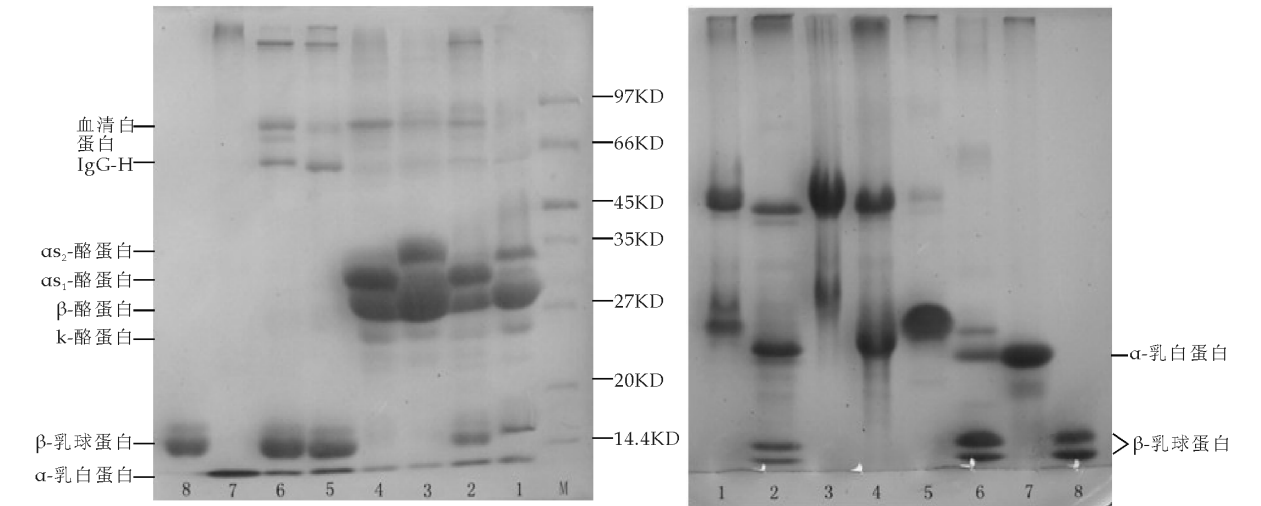
(1)样品处理:2×非变性样品缓冲液不含 SDS 和巯基乙醇(1.25 mL pH6.8,0.5 mol/L Tris-HCl,3.0 mL 甘油,0.2 mL 0.5%溴酚蓝,5.5 mL 水.)乳酪蛋白固体样品的溶解,其它乳样品的稀释,液体样品与 2×非样品缓冲液等体积混合与 SDS-PAGE 样品处理相同,不同的是样品仅需用混匀仪充分混合不加热,10 μL 进样.

(2)电泳及分析^[8]:分离胶质量浓度为 8%,浓缩胶质量浓度为 5%^[9],凝胶厚度为 1 mm 的垂直不连续 native-PAGE,缓冲系统不含 SDS,预电泳电流为 15 mA,样品进入分离胶后调到 20 mA.为防止蛋白质在电泳过程中变性,电泳在 0~4 ℃进行.电泳结束后染色脱色等程序同 SDS-PAGE.

2 实验结果与分析

2.1 SDS-PAGE

对脱脂牛羊乳及其清蛋白酪蛋白样品进行 SDS-PAGE 电泳结果见图 1(左).



M. 分子量标准蛋白质;1. 脱脂羊乳;2. 脱脂牛乳;3. 羊乳酪蛋白;4. 牛乳酪蛋白;5. 羊乳清蛋白;6. 牛乳清蛋白;7. α-乳白蛋白;8. β-乳球蛋白

图 1 脱脂牛羊乳及清蛋白酪蛋白的 SDS-PAGE E(左)和 native-PAGE(右)图谱

SDS-PAGE 电泳可以将蛋白质变性为亚基,按其分子量大小进行分离,图 1(左)显示从电泳的负极(上)到正极(下)可以显示乳中蛋白质(亚基)含量较大的组分有 8 种,依据分子量标准及两种牛乳 α-乳白蛋白和-β-乳球蛋白标注蛋白质,将其分为上(高分子量)、中(中分子量)和下(低分子量)3 组,对其分子量和蛋白质种类进行以下讨论:

上端的高分子量区域主要为血清白蛋白(72.1 KD)和免疫球蛋白(IgG),SDS-PAGE 看到的 IgG 只是由于巯基乙醇和 SDS 变性裂解的 IgG 的重链^[10],羊乳 IgG 重链的分子量(56.9 KD)较牛乳(57.8 KD)小.下端的小分子量组主要为 β-乳球蛋白(12.0 KD)及 α-乳白蛋白(10.4 KD),仅从分子量看,在此区间牛羊乳的差别不大.由图可见羊乳

(泳道 5)和牛乳(泳道 6)清蛋白主要分布在高分子量和低分子量区。

中间的中分子量区主要为羊乳和牛乳酪蛋白(泳道 3 和泳道 4): α_{S1} -CN、 α_{S2} -CN、 β -CN 和 κ -CN 4 种,牛羊乳的差别明显,羊乳 α_{S2} -CN 分子量(35.9 KD)大于牛乳 α_{S2} -CN 分子量(34.2 KD),牛乳 α -CN 含量比较多,羊乳 β -CN 含量(条带更深)比较多。

可见 SDS-PAGE 对两种乳品蛋白质的分离较好,电泳条带多而清晰,并且有较好的重复性,两种乳品酪蛋白的区分最好。

2.2 native-PAGE

对脱脂牛羊乳及其清蛋白酪蛋白样品进行 native-PAGE电泳结果见图 1(右)。

native-PAGE 分离羊乳及牛乳蛋白质的电泳图谱条带明显比 SDS-PAGE 条带少,中间区域的酪蛋白仅有两条,且条带拖尾不清晰,虽然也能显示两种乳品(泳道 3 和泳道 4,泳道 1 和泳道 2)的差别,但是信息量较少,推测是由于多种酪蛋白以胶束状态在 native-PAGE 时泳动的特点。

在下端的低分子区域可以看出乳清蛋白分离效果良好.羊乳与牛乳清蛋白的差别明显:羊乳清蛋白(泳道 5)仅为一条带,表明羊乳非变性条件下

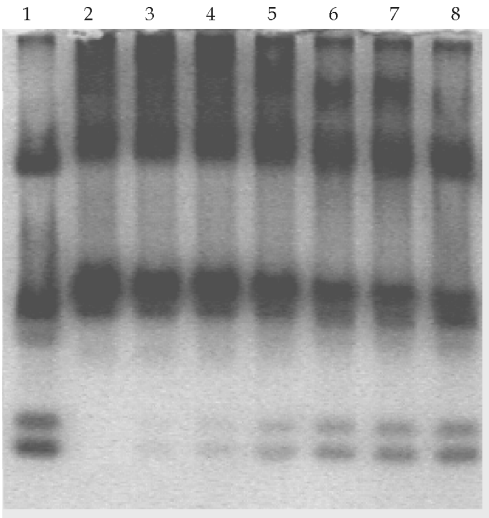
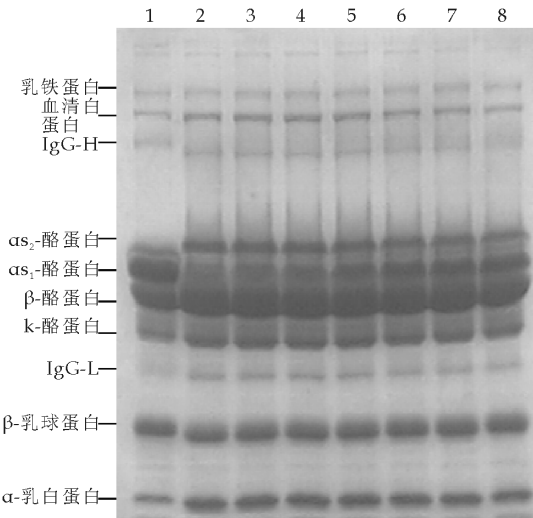
羊乳的乳白蛋白和乳球蛋白聚合成一个较大的羊乳清蛋白(寡聚蛋白)而存在;牛乳清蛋白(泳道 6)可分为三条,一条为牛 α -乳白蛋白(泳道 7),最下端的两条为牛 β -乳球蛋白(泳道 8),显示牛 β -乳球蛋白有两种不同聚合形式存在。

比较两种牛标准清蛋白的 native-PAGE 和 SDS-PAGE 图谱发现:图 1(左)中牛 α -乳白蛋白亚基是分子量最小的一条带(图 1 左泳道 7),图 1(右)则显示牛 α -乳白蛋白(图 1 右泳道 7)分子量较牛 β -乳球蛋白大;图 1(左)显示牛 α -乳白蛋白亚基仅一条带,图 1(右)则为两条,此现象的合理解释是两种乳清蛋白的天然(非变性)状态都是由相同亚基(图 1 左为一条带)的多个亚基聚合而成的寡聚蛋白。

native-PAGE 分离乳蛋白质的条带虽然较少,但是对清蛋白的分离效果良好,明显的差别是最下端的牛乳较羊乳体多两条 β -乳球蛋白条带,可以作为区别牛羊乳的良好标志。

2.3 两种电泳方法检测羊乳中掺入牛乳结果及分析

羊乳中掺入不同比例牛乳样品的两种电泳分析结果见图 2。



1. 脱脂牛乳;2. 脱脂羊乳;3-8. 分别为掺入 5%、10%、20%、30%、40%、50% 脱脂牛乳的脱脂羊乳

图 2 羊乳中掺入牛乳的 SDS-PAGE(左)和 native-PAGE(右)图谱

比较 SDS-PAGE(图 2 左)和 native-PAGE(图 2 右)图谱可以看出,前者分离乳蛋白质的条带多而清晰,能够比较全面的表征乳蛋白质的组成. SDS-PAGE 图谱显示牛乳 IgG—H 分子量比羊乳大,含量较羊乳少,最明显的差别是酪蛋白 α_{S2} -CN 的分子量和 α_{S1} -CN 含量,牛乳 α_{S1} -CN 含量较羊乳

多(条带颜色较深),当向羊乳中掺入 5% 含量的牛乳时(图 2 左,泳道 3)就可以看出条带的差异。

图 2(右图,泳道 1 和泳道 2)显示 native-PAGE 对酪蛋白及高分子量清蛋白分离不好,但是最前端小分子乳清蛋白差别明显,牛乳较羊乳多出两条 β -乳球蛋白条带,羊乳随着掺入脱脂牛乳比例

的变化,β-乳球蛋白条带(泳道 2-8)从无到有并逐渐加深,两条 β-乳球蛋白条带可以作为羊乳中掺入牛乳的特征蛋白,实验显示的检测阈值为 5%.

比较羊乳和牛乳蛋白质差异,SDS-PAGE 显示的 α_{S2}-CN 和 α_{S1}-CN 在较多的蛋白质条带中较难区分,而 native-PAGE 显示的两条 β-乳球蛋白条带从无到有更易观察识别,以其差别为基础建立的羊乳中掺入牛乳成分更可取.

3 结论

对牛乳和羊乳及由其制得的酪蛋白清蛋白进行两种电泳方法分析比较发现以下特点:SDS-PAGE 法由于变性可以将聚合蛋白变性成单体蛋白质或亚基,该条件下的电泳分离效果好,可以显示更多的电泳条带(8~10 条),在该条件下牛羊乳最主要的差别是酪蛋白,羊乳 α_{S2}-CN 分子量(35.9 KD)大于牛乳 α_{S2}-CN 分子量(34.2 KD),羊乳 α_{S2}-CN 含量较高,而牛乳 α_{S1}-CN 含量较高(条带更深);native-PAGE 法乳品中蛋白质是以天然(非变性)的完整聚合蛋白质进行分离,酪蛋白变条带少(几种酪蛋白聚合成酪蛋白胶束)且分离效果较差;小分子量的乳清蛋白分离好,羊乳有一条较大的羊乳清蛋白(羊乳的乳白蛋白和乳球蛋白聚合成一个蛋白质),而牛乳清蛋白分有一条牛 α-乳白蛋白,最下端有两条牛 β-乳球蛋白,这也是 native-PAGE 显示羊乳和牛乳蛋白质最明显的差别,可以作为羊乳中掺入牛乳的检测特征目标蛋白.比较而言,native-PAGE 更能明显区分牛羊乳,当羊乳中掺入 5%牛乳时,在 native-PAGE 电泳图谱中就可以看出明显差异.

从电泳操作方法比较,SDS-PAGE 比较成熟,结构较稳定,反映的酪蛋白种类信息更多,native-PAGE 试剂少不变性,要求在较低温度下进行,蛋白质的溶解性对分析影响较大,更适应于乳清蛋白

分析,可以作为羊乳中掺入牛乳的有效检测方法之一.进一步比较两种电泳清蛋白电泳结果,天然状态的羊乳清蛋白与牛乳清蛋白的差别显著,然而,有关羊乳清蛋白质中的乳白蛋白和乳球蛋白是如何聚集和其蛋白质结构特点的细节,还有待更深入的蛋白质结构解析研究,羊乳清蛋白质与牛乳清蛋白质的不同,究竟是如何影响羊乳的加工和营养消化特性也有待研究. native-PAGE 可以作为羊乳中掺入牛乳成分的有效检测方法.

参考文献

[1] 唐 萍,田 晶,余振宝. 奶制品中蛋白质测定的毛细管电泳法研究[J]. 分析科学学报,2006,22(1):5-8.

[2] 程淑兰,姚 莉,崔惠玲,等. WTO 背景下的中国奶业发展前景[J]. 农业经济问题,2002,23(3):12-14.

[3] 宋宏新,刘立新,柏红梅,等. 牛乳中蛋白质的电泳分析技术研究[J]. 食品与机械,2010,26(6):51-53.

[4] 陈丹华. 蛋白质凝胶电泳及其分析应用[J]. 分析科学学报,1995,11(3):75-86.

[5] 汪家政,范 明. 蛋白质技术手册[M]. 北京:科学出版社,2000:67.

[6] 韩奕奕,黄菲菲,王建军,等. 凝胶电泳法(SDS-PAGE)测定乳与乳制品中 β-乳球蛋白的含量[J]. 乳业科学与技术,2009,32(2):74-77.

[7] 宋宏新,李敏康. 现代生物化学实验技术教程[M]. 陕西:陕西人民出版社,2000:160-162.

[8] Hames B. D., D. Rickwood eds. Gel electrophoresis of proteins: A practical approach [M]. London: IRL Press., 1981.

[9] 希尔德布兰特 F,伊格莱西 P. 分子医学技术[M]. 林建银,译. 北京:北京科学出版社,2001:54-56.

[10] Kinghorn N M, Norris C S, Paterson G R. Comparison of capillary electrophoresis with traditional methods to analyse bovine whey proteins[J]. J Chromatogr A, 1995, 700:111-123.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0114-04

海红果酒中甲醇比色测定条件优化

杨 辉¹, 黄丽梅¹, 罗建华²

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 怀来县贵族庄园葡萄酒业有限公司, 河北 怀来 075400))

摘 要:针对比色法测定海红果酒中甲醇标准曲线线性差的问题,通过单因素实验,对影响甲醇测定的 4 个主要因素进行了研究,最佳的测定条件为:草酸-硫酸溶液用量为 0.6 mL,无甲醇的乙醇溶液浓度为 40%,静置时间为 13 min,显色温度为 40 ℃,在此条件下甲醇标准曲线的 R^2 值为 0.997.

关键词:甲醇;分光光度法;灵敏度

中图法分类号:TS261.7 **文献标识码:** A

Optimization of measurement conditions of methanol in hai-hong wine with colorimetric method

YANG Hui¹, HUANG Li-mei¹, LUO Jian-hua²

(1. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Huailai Country Aristocratic Manor Wine Co., Ltd., Huailai 075400, China)

Abstract:In order to get a good linear standard curve for determination of methanol in hai-hong wine with the colorimetric method, the single factor test was used to optimize the measurement conditions. Results show that there are four factors significantly affecting the determination of methanol. The optimal measurement conditions are as follows: the amount of the solution of oxalic acid-sulfuric acid is 0.6 mL; the ethanol concentration 40% in methanol-free solution, reacting for 13 minutes after the solution of $\text{KMnO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ mixed with the solution of methanol sample, coloration temperature of 40 ℃. Under these conditions, the standard curve of methanol is a good straight line with correlation coefficient of 0.997.

Key words:methanol; spectrophotometry; sensitivity

0 引言

甲醇(Methanol)是果酒中的有害成分,也是最重要的卫生指标之一^[1-4]. 甲醇对人体的毒性很大,它在人体内氧化生成的甲醛和甲酸的毒性也远高于甲醇^[2],可致人头晕、头痛等,还可造成失明,

甚至死亡^[2-6]. 国内有关毒酒事件的报道多与甲醇有关^[3],因此,定期对海红果酒中甲醇含量进行监督检测是非常必要的. 目前,国内外检测食用酒中甲醇含量的方法主要有比色法、气相色谱法、高效液相色谱法、固定化酶流动注射分析法、酶电极法、激光拉曼光谱法、Fourier 变换红外光谱法、折射

* 收稿日期:2013-11-08

基金项目: 陕西省科技厅重大科技创新项目(2011ZKC11-2); 科技部科技成果转化项目(2013GB2G000473); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ09-14)

作者简介: 杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:生物材料和发酵工程

法、蒸馏法等^[4]。

企业生产中的甲醇检测,既要保证结果的准确性,又要节约检测成本,准确及时地出具检测结果。因此,品红-亚硫酸法成为许多企业选择的检测方法^[7-12]。按照 GBT15038-2006 中品红-亚硫酸法进行检测,发现所得的标准曲线、回收率、精密度均不理想。为此,本文分析影响品红-亚硫酸法测定甲醇含量的各种因素,对该方法进行改进,探索灵敏、准确的甲醇测定方法。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

722 型光栅分光光度计(上海精密仪器有限公司)。

1.2 实验主要试剂

实验所用的主要试剂:磷酸,天津市天力化学试剂有限公司,AR;高锰酸钾,天津海精化工有限公司,AR;草酸,天津市红岩化学试剂厂,AR;硝酸银,天津市天感化学试剂有限公司,AR;碱性品红,天津市博迪化工有限公司,AR;无水亚硫酸钠,天津市化学试剂六厂三分厂,AR;活性炭,天津科密欧化学试剂有限公司,AR。

1.3 试剂的配制

高锰酸钾-磷酸溶液、草酸-硫酸溶液、品红-亚硫酸溶液参照 GBT 15038-2006 配制。

无甲醇的乙醇溶液:首先参照 GB/T 15038-2006 配制,而后加水配成无甲醇的乙醇溶液(体积分数为 40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%和 80%)。

甲醇标准溶液:准确吸取 1.27 mL 甲醇,移入 100 mL 容量瓶中,加水到刻度,摇匀,此溶液含甲醇 10 mg/mL,置低温保存。

甲醇标准使用液:吸取 10 mL 甲醇标准溶液,移入 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀,再吸取 25 mL 稀释液,移入 50 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,备用。

1.4 试验方法

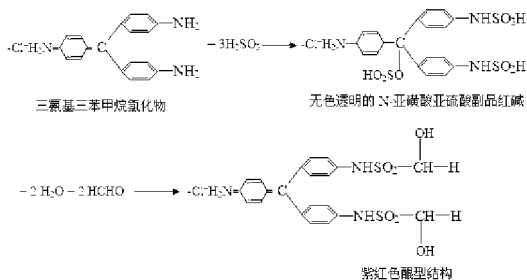
准确移取酒样 x mL,加水 $(5.0-x)$ mL,加入高锰酸钾-磷酸溶液 2.0 mL,放置 10 min 后,加入草酸-硫酸溶液 2 mL,混匀退色后,再加入品红-亚硫酸溶液 5.0 mL,混匀,于 20 ℃ 以上静置 0.5 h。用 2 mL 比色杯,以不添加甲醇的试管调零,于波长 570 nm 处测其吸光度,然后从标准曲线上查取甲醇含量并计算其浓度。

2 实验结果与分析

2.1 显色机理

甲醇在酸性溶液中,被高锰酸钾氧化称甲醛。 $5\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow 5\text{HCHO} + 2\text{MnHPO}_4 + 2\text{KH}_2\text{PO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

上述反应中没有作用完的高锰酸钾被随后加入的草酸还原为无色的 Mn^{2+} 。碱性品红(三氨基三苯甲烷氯化物)与亚硫酸反应生成无色透明的 N-亚磺酸亚硫酸副品红碱,继而与生成的甲醛反应,生成紫红色醌型结构。



从上述显色机理可知,凡是影响甲醇被氧化成甲醛以及甲醛稳定性的因素都会对标准曲线的测定产生影响,本文将对草酸溶液用量、无甲醇溶液中乙醇浓度、显色时间等对甲醇标准曲线测定的影响进行研究。

2.2 最佳吸收波长的确定

郭广玲^[13]等发现在波长为 520 nm 处,甲醇有最大吸收峰,任红敏^[14]等发现在波长为 545 nm 处,甲醇测定体系有最大吸收峰,而 GBT15038-2006^[5]中甲醇测定的波长规定为 590 nm。由此可发现,甲醇测定的波长众说不一,这可能与测定所用的分光光度计有关,因此有必要于所用分光光度计上测定最大吸收波长。取 1 mL 甲醇标准使用溶液,0.3 mL 无甲醇的乙醇溶液,0.6 mL 草酸-硫酸溶液,按照 1.4 的试验方法测其吸光度,可以发现体系在 570 nm 有最大吸收,故选用 570 nm 做为最佳测定波长。

2.3 标准曲线测定

按照 GB/T15038-2006 中甲醇标准曲线制作方法,用 2 mL 比色杯,以 0 号管调零,于波长 570 nm 处测其吸光度,绘制标准曲线,如图 1 所示。由图 1 可以看出,所测得的 A 值比较分散,且曲线线性不好,并且实验过程中发现,各标准管颜色相差不多,比色较困难。

2.4 品红-亚硫酸法测定甲醇含量的影响因素

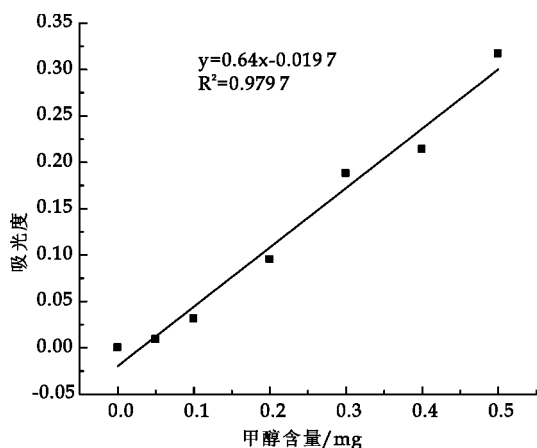


图 1 甲醇标准曲线

2.4.1 草酸-硫酸用量对吸光度的影响

在无甲醇的乙醇溶液浓度为 60%，加入高锰酸钾-硫酸后静置时间为 10 min，显色温度为 35℃ 的条件下，选取草酸-硫酸的添加量分别为 0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 和 2 mL 测其吸光度，试验结果如图 2 所示。吸光度随着草酸-硫酸用量的减少而升高，草酸用量过少，不能将过量的高锰酸钾反应完全，致使标样在加入显色剂之前有颜色，吸光度增大。草酸-硫酸用量过多，甲醛被草酸还原为甲醇^[13]，不与显色剂反应，测量结果偏低。因此本实验选取草酸硫酸加入量为 0.6 mL，此加入量既能保证将过量的高锰酸钾反应完全，又能确保吸光度最大。

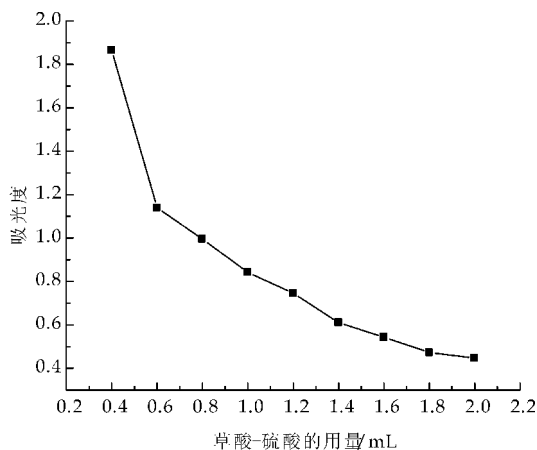


图 2 草酸-硫酸加入量对吸光度的影响

2.4.2 无甲醇的乙醇溶液浓度对吸光度的影响

在草酸-硫酸溶液的用量为 0.6 mL，加入高锰酸钾-硫酸溶液的静置时间为 10 min，显色温度为 35℃ 的条件下，选取无甲醇的乙醇溶液浓度为 40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75% 和 80% 测其吸光度，试验结果如图 3 所示。吸光度随着无甲醇乙醇溶液的浓度增大而下降，这是由于乙醇浓度越高，其溶液极性越小，越不利于反应试剂

高锰酸钾、草酸和显色剂的电离及其反应，相反，无甲醇的乙醇溶液浓度越低，溶液极性越强，显色反应灵敏，吸光度大。由图可以看出，无甲醇乙醇溶液的浓度为 40% 时的吸光度最大，故选择 40% 为最佳的无甲醇乙醇溶液的浓度。

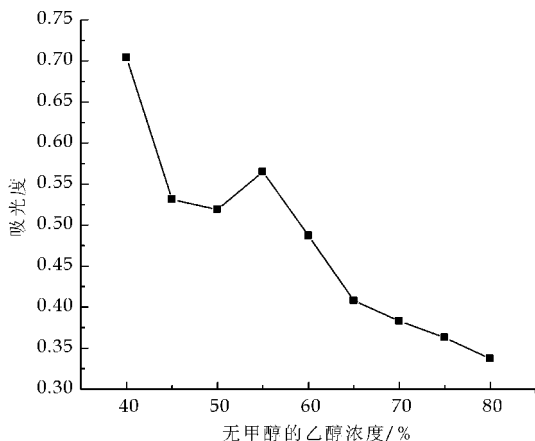


图 3 无甲醇的乙醇浓度对吸光度的影响

2.4.3 静置时间对吸光度的影响

在无甲醇的乙醇溶液浓度为 40%，草酸-硫酸溶液的用量为 0.6 mL，显色温度为 35℃ 的条件下，选取加入高锰酸钾-磷酸后的静置时间为 5、8、10、13、15 和 20 min 测其吸光度，试验结果如图 4 所示。随着静置时间的增加，吸光度呈现先降低后升高再降低的趋势。静置时间过短，加入的草酸-硫酸溶液没有将过量的高锰酸钾-磷酸溶液反应完全，使加入显示剂之前，标样有颜色，吸光度增大。而静置时间过长，高锰酸钾进一步将甲醛氧化成甲酸^[15]，吸光度降低。故本实验选取加入高锰酸钾-磷酸溶液后的静置时间为 13 min。

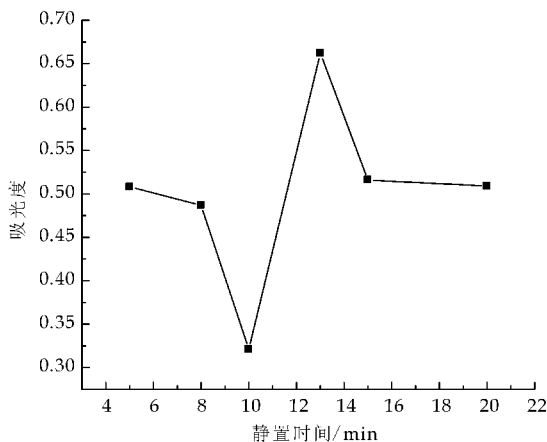


图 4 静置时间对吸光度的影响

2.4.4 显色温度对吸光度的影响

在无甲醇的乙醇溶液浓度为 40%，加入高锰酸钾-硫酸溶液后静置时间为 13 min，草酸-硫酸溶液用量为 0.6 mL 的条件下，选取显色温度为 20、

25、30、35、40、45、50 和 55 ℃ 测其吸光度,试验结果如图 5 所示。结果表明随着显色温度的升高,吸光度呈现先增加后降低的趋势。温度是影响反应的主要因素之一,在一定范围内,随着温度升高,反应速率加快,促进 N-亚磺酸亚硫酸副品红碱中与碳结合的一OSO₂H 基团的脱去,显色明显,但温度过高,显色物质(紫红色醌型结构)不稳定,分解退色,吸光度下降。其中,40 ℃ 时的吸光度最大,为最佳显色温度。

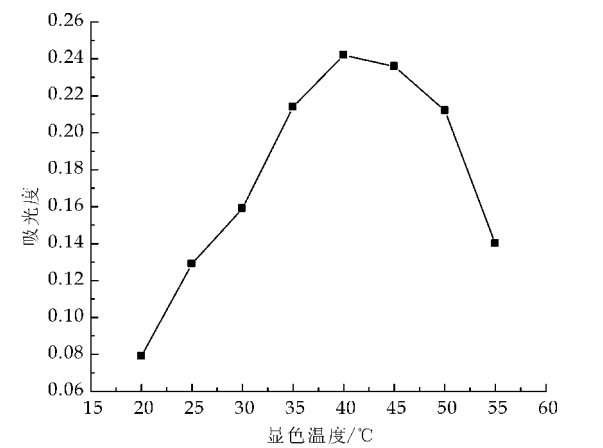


图 5 显色温度对吸光度的影响

2.4.5 改进后标准曲线的制作

吸取 0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8 和 1 mL 甲醇标准使用溶液(相当于 0、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4 和 0.5 mg 甲醇)分别置于 25 mL 的具塞比色管中,对应比色管标号分别为 0、1、2、3、4、5、6,然后,分别加入 40% 的无甲醇的乙醇溶液 0.3 mL,加水至 5 mL,再依次加入 2 mL 高锰酸钾-磷酸溶液,混匀,放置 13 min,各加入草酸-硫酸溶液 0.6 mL,各试管补加水 1.4 mL,混匀使之退色,再依次加入 5 mL 品红-亚硫酸溶液,混匀,于 40 ℃ 静置 0.5 h。用 2 mL 比色杯,以 0 号管调零,于波长 570 nm 处测其吸光度,绘制标准曲线,如图 6 所示。经过改进后的标准曲线,线性良好,且灵敏度高。

2.5 精密度试验

取 3 款不同的海红果酒,按照测定方法,重复测定 3 次,试验结果如表 1 所示,相对偏差较小,可满足实验要求。

表 1 三款海红果酒甲醇含量测定结果

	测定值/(mg/L)			平均值/(mg/L)	相对标准偏差/%
1	47.35	50.52	48.94	48.94	3.24
2	63.23	61.65	66.41	63.76	5.38
3	71.18	75.95	75.95	74.36	3.70

2.6 准确度试验

用海红果酒加标样做回收试验,加入甲醇标准

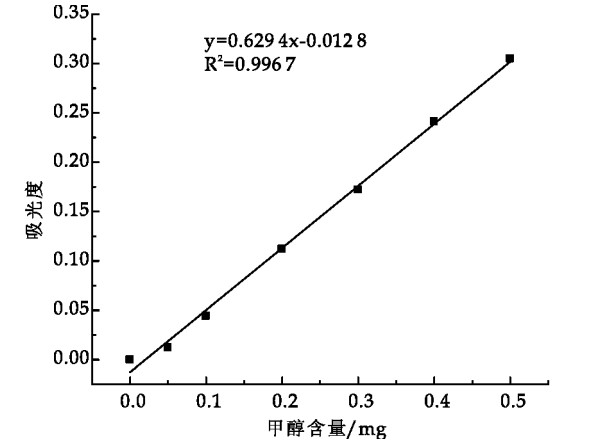


图 6 甲醇标准曲线

使用液,使样品中甲醇浓度增加 40 mg/L,按照测定方法,重复测定 3 次,测定结果如表 2 所示,回收率在 87%~93%之间,可满足实验要求。

表 2 海红果酒甲醇回收率测定结果

	本底	测定值		平均		回收率
	/(mg/L)	/(mg/L)		/(mg/L)		/%
1	48.9	85.4	85.4	87.1	86.1	92.7
2	63.7	102.9	98.1	99.7	100.3	91.4
3	74.3	106.1	112.4	109.3	109.3	87.4

3 结论

(1)影响甲醇标准曲线测定的主要因素有草酸-硫酸溶液的用量、无甲醇乙醇溶液中乙醇含量、显示温度和高锰酸钾反应的时间,通过调整上述各因素中物质的用量,可提高甲醇标准曲线测定的准确度和精密度。

(2)较适宜测定条件为:草酸硫酸溶液的添加量为 0.6 mL,无甲醇的乙醇溶液浓度为 40%,静置时间为 13 min,显色温度为 40 ℃。在上述条件下,甲醇标准曲线的平方相关系数 R² 值为 0.997。

实验发现除上述影响因素外,活性炭质量和加入显色剂时溶液的温度也会对甲醇标准曲线的测定产生一定的影响,活性炭质量直接影响脱色效果,加入草酸-硫酸溶液时会放出大量的热,若立即加入显色剂,则会出现品红的颜色,影响结果测定,测定时应选取合适的活性炭和显色剂加入时间。

参考文献

[1] 刘兴平,张 良.食用酒中甲醇气相色谱分析方法研究(一)ODPN 用于食用酒中甲醇测定的色谱条件研究[J].酿酒科技,2001,22(3):67-70.
[2] 刘 新,倪雅杰,郭长宏.葡萄酒中甲醇含量的测定[J].吉林医学院学报,1999,19(3):42.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0118-06

茯砖茶中冠突散囊菌所产黄色系物质的研究

吕嘉枋, 韩 蓉, 沈 文, 王 珊
(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过保温提取法,优选出冠突散囊菌所产黄色系物质的最佳提取工艺条件是:料液比 1 : 30 ,温度 60 ℃ ,提取时间 1 h,最高得率可达 0.83 %。通过 TLC 法、HPLC 法、紫外光谱及红外光谱法,选取 β -胡萝卜素、番茄红素为标准品,进行黄色系物质结构验证分析及可能结构预测。结果表明:冠突散囊菌黄色系物质最大吸收波长为 394 nm,含有 C—O、C=C,不含 C \equiv C,因此不是 β -胡萝卜素、番茄红素,可能是叶黄素一类。
关键词:茯砖茶;冠突散囊菌;黄色系物质;结构;提取
中图法分类号:TS201.3 **文献标识码:**A

To explore yellow substances from *Eurotium cristatum* of fuzhuan brick tea

LV Jia-li, HAN Rong, SHEN Wen, WANG Shan
(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The best condition of the optimized extraction process of the yellow substance from *Eurotium cristatum* is; material liquid than 1 : 30, 60 ℃, 1 h, the yield as much as 0.83 % with the heat extraction method. Choose beta carotene, lycopene for standard and by the method of TLC, ultraviolet spectrometry, infrared spectroscopy, to speculate what substance yellow substance may be. The results show that the maximum absorption wavelength of ultraviolet is 398 nm. Through infrared spectroscopy speculate that the materials may contain the functional groups is C—O, C=C, not contain the C \equiv C. So the yellow materials are not the beta carotene and lycopene, may be the lutein.
Key words: fuzhuan brick tea; *Eurotium cristatum*; yellow substances; structure; separation

0 引言

茯砖茶具有显著的促消化、降血脂、调节糖代谢和抑制肿瘤细胞等功效^[1-3]。冠突散囊菌是茯砖茶发花过程中自然形成的一种优势菌^[4,5]。关于茯砖茶中功能性物质报道较多,而关于冠突散囊菌的功能性物质有一些报道,但是对其所产的黄色系物质的结构方面研究还很少涉及。王波等^[6]人从金花菌中提取获得了黄色素的提取液,并且推测该色素溶液中可能含有类胡萝卜素成分。因此,鉴于前人已对冠突散囊菌的生物学特性及生长条件做了大量的研究工作基础上,本课题采用麸皮固体培养基培养大量冠突散囊菌,对其所产黄色系物质进行提取分离纯化,并对其结构进行对比性探究,从而推测出可能的色素类型,为药品和保健食品的开发奠

* 收稿日期:2013-10-13
基金项目:咸阳市科技计划项目(XK09096);陕西省科技厅科研计划项目(2011JM2005)
作者简介:吕嘉枋(1964—),女,陕西三原人,教授,研究方向:食品与生物发酵

定基础.

1 材料与试剂

1.1 实验材料

1.1.1 冠突散囊菌

由陕西科技大学微生物研究室从陕西苍山茶叶有限责任公司所产茯砖茶中分离纯化得到.

1.1.2 培养基

麸皮和水以一定配比混合均匀,于 121 ℃ 灭菌 30 min.

1.2 试剂

石油醚(60~90 沸程),丙酮,乙酸乙酯,甲醇,冰乙酸,乙醚均为化学纯; β -胡萝卜素标准品,番茄红素标准品.

2 实验方法

2.1 保温提取单因素实验^[7-9]

2.1.1 料液比单因素实验

取冠突散囊菌培养物 5 g,分别按料液比 1 : 10、1 : 20、1 : 30、1 : 40、1 : 50 (g/mL)加入浸提液,50 ℃ 下保温提取 1 h,过滤得提取液.测定并计算得率.确定最佳料液比.

2.1.2 提取时间单因素实验

取冠突散囊菌培养物 5 g,按 1 : 30 的比例加入浸提液,50 ℃ 下保温提取 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h、2.5 h,过滤得到提取液.测定并计算得率.确定最佳提取时间.

2.1.3 提取温度单因素实验

取冠突散囊菌培养物 5 g,按 1 : 30 的比例加入浸提液,分别在不同温度 30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃ 下,保温提取 1 h,过滤得到提取液.测定并计算得率.确定最佳提取温度.

2.2 保温提取正交试验

据单因素实验结果,选择料液比、提取温度、提取时间 3 个因素,采用 $L_9(3^4)$ 正交表.

表 1 试验因素水平

水平	A 料液比/(g/mL)	B 提取温度/℃	C 提取时间/h
1	1 : 40	50	1.5
2	1 : 20	60	1
3	1 : 30	70	0.5

2.3 冠突散囊菌所产黄色系物质的纯化^[10]

取黄色系物质粗品 50.0 mg 经石油醚溶解后与少量硅胶拌样,按湿法上柱进行柱层析分离,硅胶柱径高比 1 : 10,洗脱液为石油醚 : 乙酸乙酯 :

甲醇 : 冰乙酸 = 40 : 10 : 5 : 1,收集目标色素组分,合并、浓缩和结晶,获得粉末状黄色系物质精制品;利用薄层层析,选取不同展开剂^[11,12], (1)展开剂 I:石油醚 : 乙酸乙酯 : 甲醇 : 冰乙酸 = 40 : 10 : 5 : 1. (2)展开剂 II:石油醚 : 丙酮 = 3 : 1. (3)展开剂 III:石油醚 : 丙酮 = 7 : 3,将黄色系组分进行再分离;利用 HPLC 法,色谱条件为,色谱柱: Diamonsil C_{18} 柱(250 mm \times 4.6 mm,5 μ m);检测波长: λ_{\max} ;流速: 1 mL/min;进样量: 20 μ L;柱温: 室温;流动相: 甲醇-乙腈-二氯甲烷(5 : 80 : 15),对实验结果加以验证.

2.4 黄色系物质结构分析

2.4.1 黄色系物质 TLC 分析

将冠突散囊菌所产黄色系物质的石油醚提取液点于薄层板上,将点样后的薄层板放入展开缸中,比较两种标准品和样品的 R_f 值,确定是否为同类物质,点样顺序从左至右依次为:番茄红素标准品, β -胡萝卜素标准品,冠突散囊菌所产黄色系物质的石油醚提取液.

2.4.2 黄色系物质紫外扫描分析

取一定量的 β -胡萝卜素,番茄红素标准液,以石油醚为空白,用紫外可见分光光度计对其在 300 ~ 600 nm 范围内进行扫描,确定反应液的最大吸收波长.将纯化后的黄色系物质进行同波长段的紫外扫描,对照三者紫外扫描图谱.

2.4.3 黄色系物质红外图谱分析

将 β -胡萝卜素,番茄红素标准品和黄色系物质进行红外光谱仪扫描,通过光谱图分析可能含有的官能团,进而推测可能的物质结构.

3 结果与讨论

3.1 保温提取单因素实验结果

3.1.1 料液比单因素实验结果

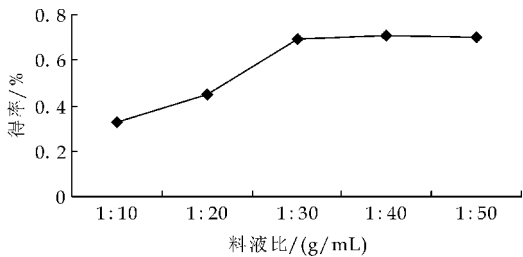


图 1 料液比对黄色系物质得率的影响

由图 1 可知:当料液比从 1 : 10 提高到 1 : 30,得率有明显的提高,之后加大料液比,得率也没有明显提高,所以选择 1 : 30 为最适料液比.

3.1.2 提取时间单因素实验结果

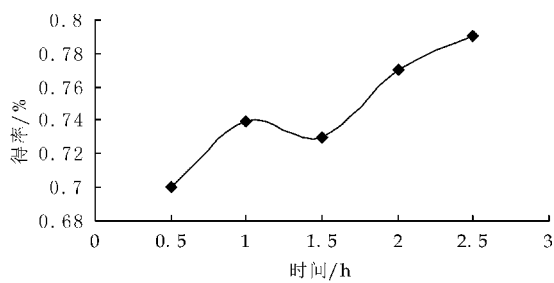


图 2 提取时间对黄色系物质得率的影响

由图 2 可知:当提取时间从 0.5 h 至 1 h 时,得率逐渐增大,随着时间的延长,得率呈少许下降趋势,但 1.5 h 之后又呈现上升趋势,由于得率上升程度不大,所以选 1 h 作为提取时间.

3.1.3 提取温度单因素实验结果

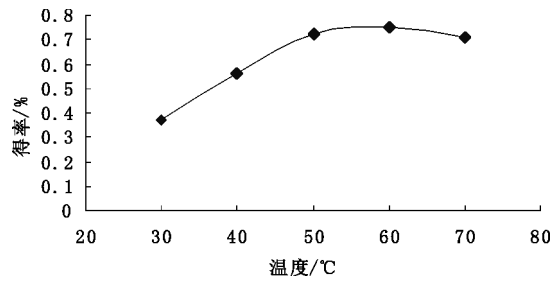


图 3 提取温度对黄色系物质得率的影响

由图 3 可知:当温度从 30 °C 升高到 60 °C 时,得率明显增大,但继续升高温度,得率略有下降,可能温度升高使物质结构发生变化,从而对测定结果产生影响,因此,选 60 °C 作为提取温度.

3.2 保温提取法正交试验结果

表 2 正交试验结果

实验号	因素			得率/%
	A 料液比 (g/mL)	B 提取温度 /°C	C 提取时间 /h	
1	1 : 40	50	1.5	0.63
2	1 : 40	60	1	0.79
3	1 : 40	70	0.5	0.57
4	1 : 20	50	1	0.59
5	1 : 20	60	0.5	0.61
6	1 : 20	70	1.5	0.45
7	1 : 30	50	0.5	0.71
8	1 : 30	60	1.5	0.83
9	1 : 30	70	1	0.74
K ₁	0.663	0.643	0.637	
K ₂	0.550	0.743	0.707	
K ₃	0.760	0.587	0.630	
R 值	0.210	0.156	0.077	
优水平	A ₃	B ₂	C ₂	

表 3 方差分析

方差来源	平方和(S)	自由度(f)	均方	F 值	显著性
A	0.066	2	1.722	3.460	无
B	0.038	2	0.991	3.460	
C	0.011	2	0.287	3.460	
因素主次	A>B>C				

由表 2,3 可看出提取条件中各因素的主次为 A(料液比)>B(提取温度)>C(提取时间),最优工艺为 A₃B₂C₂,即料液比 1 : 30,温度 60 °C,时间 1 h. 最高得率可达 0.83% 左右.

3.3 黄色系物质的纯化结果

利用保温提取法在料液比 1 : 30、温度 60 °C、时间 1 h 条件下,提取到粗品得率为 0.83%;取粗品 50.0 mg,利用柱层析分离,洗脱液为石油醚 : 乙酸乙酯 : 甲醇 : 冰乙酸=40 : 10 : 5 : 1,获得精制品得率为 60.8%.

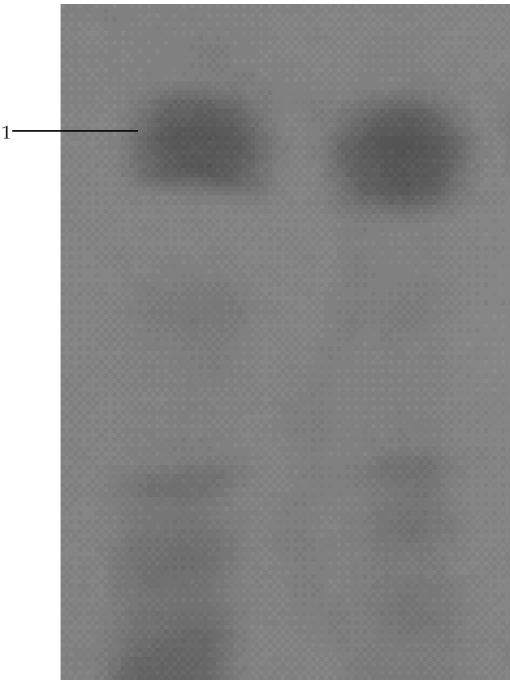


图 4 展开剂 I 薄层图

由图 4~7 可知:黄色系物质的 R_f 值主要集中在 0.6 左右,展开剂 I 只分离出一个黄色斑点;展开剂 II 分离效果稍好,有三个明显的黄色斑点;展开剂 III 将黄色系物质分离出 4 个斑点,且这四个斑点极性极为相似. 由 HPLC 图谱可以看出,黄色系物质含有 4 个主要峰,进一步说明黄色系物质含有 4 种主要组分. 由此可见:冠突散囊菌所产的黄色系物质不是单一组分,是包含了四种主要组分的混合物.

3.4 黄色系物质结构分析结果

3.4.1 薄层结果

由图 8 可知:番茄红素,β-胡萝卜素标准品与黄色系物质的 R_f 值存在明显差异,由此可见,此黄色系物质和番茄红素,β-胡萝卜素可能不是同一类物质.

3.4.2 紫外扫描结果分析

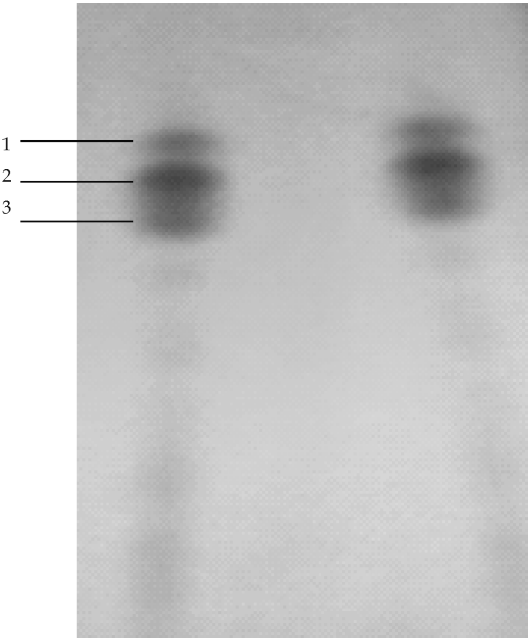


图 5 展开剂Ⅱ薄层图

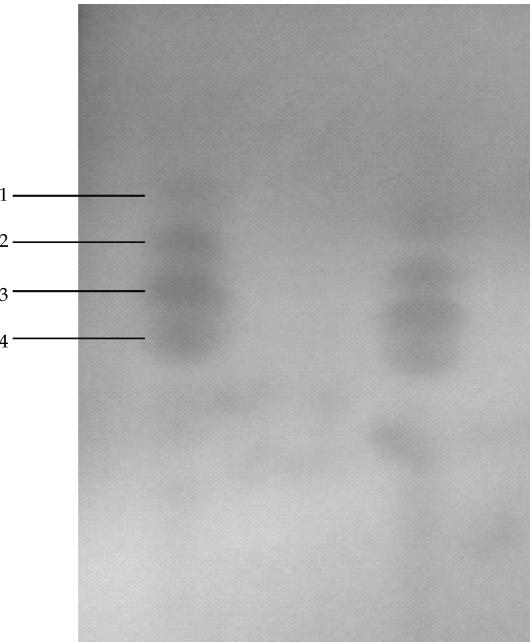


图 6 展开剂Ⅲ薄层图

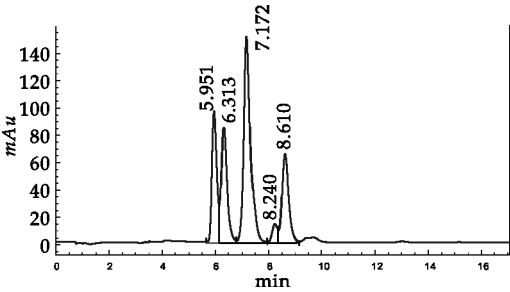


图 7 黄色系物质的 HPLC 图谱

如图 9~11 所示: β -胡萝卜素的石油醚溶解液有两个较明显的最大吸收波长,分别是 450 nm 和 478 nm;番茄红素的石油醚溶解液有三个较明显



图 8 样品与标品对照薄层图

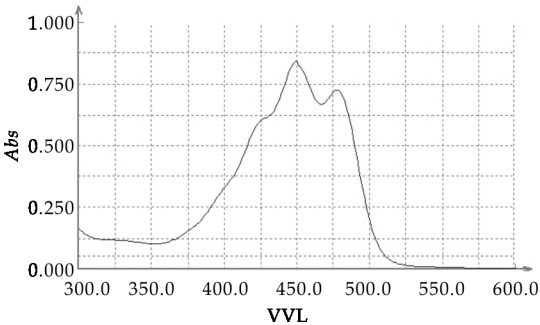


图 9 β -胡萝卜素紫外扫描图

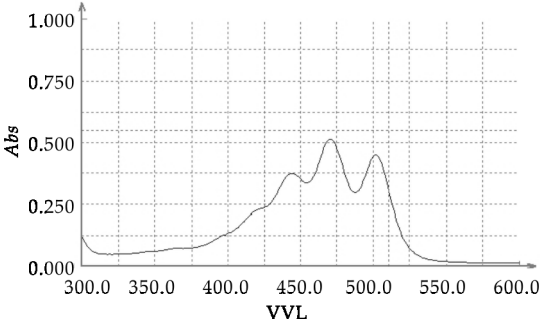


图 10 番茄红素紫外扫描图

的最大吸收波长,分别是 444 nm、470 nm 和 502 nm;黄色系物质的石油醚溶解液的最大吸收波长为 394 nm,由此可见,冠突散囊菌所产的黄色系物质可能不是 β -胡萝卜素或番茄红素.

3.4.3 红外结果分析

由图 12 可知,在 $2\,932\text{ cm}^{-1}$, $1\,381\text{ cm}^{-1}$ 处有

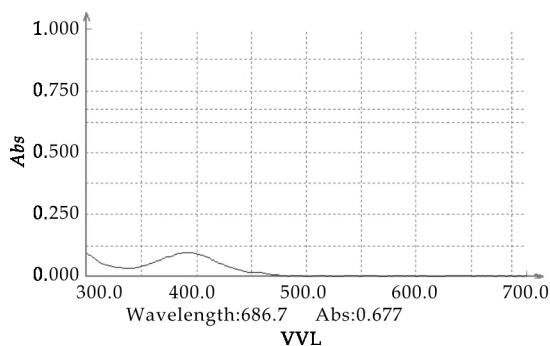


图 11 黄色系物质紫外扫描图

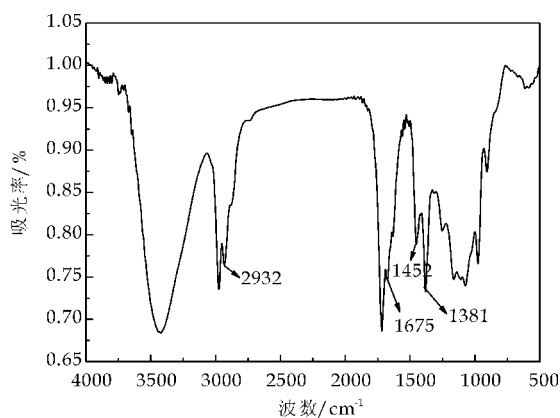


图 12 番茄红素红外扫描图谱

特征吸收峰,可能含有一C—H, —CH₃;在 1 675 cm⁻¹处有特征吸收,可能含有 C=C;在 1 452 cm⁻¹处有特征吸收说明可能有芳香族化合物;在 1 250~1 100 cm⁻¹处没有特征吸收,说明没有 C—O 单键;在 2 500~2 000 cm⁻¹处没特征吸收峰,说明此物质中没有 C≡C。

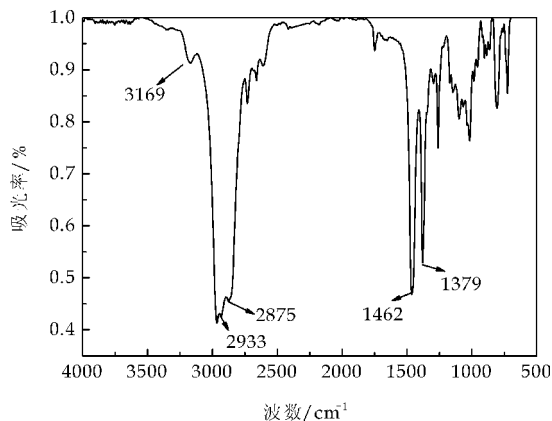


图 13 β -胡萝卜素红外扫描图谱

由图 13 可知,在 2 933 cm⁻¹, 2 875 cm⁻¹, 1 462 cm⁻¹, 1 379 cm⁻¹处有特征吸收峰,可能含有一C—H, —CH₃;在 3 169 处有特征吸收峰, C=C—H; 1 462 cm⁻¹处有特征吸收说明可能有芳香族化合物;在 1 250~1 100 cm⁻¹处没有特征吸收,说明没有 C—O 单键;在 2 500~2 000 cm⁻¹处没有

特征吸收峰,说明此物质中没有 C≡C。

由图 14 可知,在 2 927 cm⁻¹处有特征吸收峰,可能含有一C—H;在 1 587 cm⁻¹, 1 450 cm⁻¹处有特征吸收说明可能有芳香族化合物;在 1 160 cm⁻¹处有特征吸收,说明可能含有 C—O 单键;在 1 621 cm⁻¹处有特征吸收,说明有 C=C;在 2 500~2 000 cm⁻¹处没特征吸收峰,说明此物质中没有 C≡C。因此,结合物质结构及红外图谱分析,冠突散囊菌黄色系物质中可能含有 C—O 单键,而两种标准品中不含有,所以可能不是一类物质。

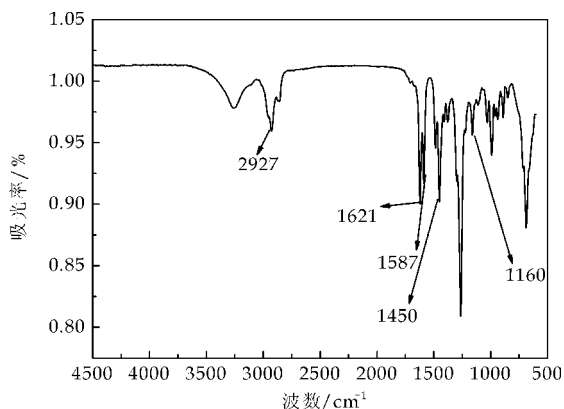


图 14 黄色系物质红外扫描图谱

4 结束语

保温提取法对茯砖茶冠突散囊菌所产黄色系物质得率影响的主次顺序为:料液比>提取温度>提取时间,即料液比 1 : 30,温度 60 ℃,时间 1 h,最高得率可达 0.83%左右。通过 TLC 法,紫外光谱及红外光谱法,分析了 β -胡萝卜素、番茄红素标准品和冠突散囊菌所产黄色系物质的极性、最大吸收波长、物质含有官能团等方面的差异,确定此黄色系物质不是 β -胡萝卜素、番茄红素一类,且组分并不单一,是由四种结构类似物构成的混合物质。根据红外光谱图所显示的官能团,推测还有可能是叶黄素一类。关于黄色系物质结构的确定是十分复杂的问题,可进一步对其进行分离纯化,针对各个组分做质谱、核磁等方面的检测,具体结构鉴定仍需进行后续试验加以验证。

参考文献

- [1] 余智勇. 茯砖茶抗腹泻作用研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2010.
- [2] 宋鲁彬, 黄建安, 刘仲华, 等. 中国黑茶对消化道肿瘤的作用[J]. 茶叶科学, 2009, 29(3): 191-195.
- [3] 宋鲁彬. 中国黑茶药理功能评价及活性物质研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2008.

[4] 齐祖同,孙曾美. 茯砖茶中优势菌种的鉴定[J]. 真菌学报, 1990,9(3):176-179.

[5] 刘作易. 一种决定茯砖茶品质的重要真菌-“金花”菌的研究进展[J]. 贵州茶叶,1993,2(74):33-35.

[6] 王 波,于汉寿,刘雪慧,等. 散囊菌黄色素的提取及稳定性研究[J]. 生物学杂志,2009,26(3):63-65.

[7] Jongrungchok S, Kittakooop P, Yongsmith B. Azaphilone pigments from a yellow mutant of the fungus monascus kaoliang[J]. Photo-chemistry,2004,65:2 569-2 575 .

[8] 王伟霞,李福后,浦寅芳. 海洋红酵母产类胡萝卜素的研

[J]. 食品研究与开发,2007,28(10):55-57.

[9] 胡晓丹,谢笔钧. 金盏菊花类胡萝卜素的提取及性质研究[J]. 食品科技,2001(3):35-37.

[10] 邸进申,王艳艳,番茄红素的层析分离[J]. 精细化工, 2003,20(4):215-217.

[11] 黄孝原. 茶叶中叶绿素与类胡萝卜素组分的薄层扫描定量法. 中国茶叶,1989,11(6):24-26.

[12] 刘仲华. 茯砖茶加工中色素物质的变化与色泽品质的形成. 茶叶科学,1991(11):76-80.

(上接第 108 页)

[3] 王水泉,包 艳,董喜梅. 等植物乳杆菌的生理功能及应用[J]. 中国农业科技导报,2010,12(4):49-55.

[4] 吴 玲,潘道东. 发酵乳抗高血压特性的研究[J]. 食品科学,2005,26(9):446-449.

[5] 赵海珍. 天然食品来源的血管紧张素转换酶抑制肽的研究进展[J]. 中国生化药物杂志,2004,25(5):315-317.

[6] 尤 新. 功能性发酵制品[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2000.

[7] 何海伦,陈秀兰,孙彩云,等. 血管紧张素转化酶抑制肽的研究进展[J]. 中国生物工程杂志,2004,24(9):7-11.

[8] 姜瞻梅,霍贵成,吕桂善. 不同食物来源的 ACE 抑制肽的研究现状[J]. 食品研究与开发,2003,24(1):27-29.

[9] Yamamoto N, Akino A, Takano T. Antihypertensive effect of the peptides derived from casein by an extracel-

lular proteinase from lactobacillus helveticus CP790[J]. Dairy Science,1994,77: 917-922.

[10] 张伯琛,刘增然,梁斐斐,等. 强化益生发酵奶的研制[J]. 食品科学,2008,29(11):741-744.

[11] GB2746-1999,酸牛乳乳和乳制品国家标准应用指南[S].

[12] Cushman D W, Cheung H S. Spectrophotometric assay and properties of the angiotensin-converting enzyme of rabbit lung[J]. Biochem. Pharmacol, 1971, 20: 1 637-1 648.

[13] 姜瞻梅,吴 刚,霍贵成,等. 发酵乳中 ACE 抑制肽生成的外部因素条件的研究[J]. 食品工业科技,2011,32(4): 106-108.

(上接第 117 页)

[3] 刘达雄. 海珠区出售葡萄酒中甲醇的含量调查分析[J]. 中国科技信息,2005,17(12):93.

[4] 李永生,齐娇娜,高秀峰. 酒中甲醇测定方法的研究进展[J]. 酿酒科技,2006,33(1):84-89.

[5] GB/T 15038-2006,葡萄酒、果酒通用分析方法[S].

[6] 曾 游,丁 怡. 几种甲醇含量测定方法的比较[J]. 酿酒科技,2009,30(4):111-113.

[7] 卓 丽. 食用酒中甲醇分析方法概述[J]. 计量与测试技术,2009,36(8):30-31.

[8] 刘兴平,张 良,刘火安. 食用酒中甲醇及分析方法现状[J]. 四川食品与发酵,2000,28(4):14-18.

[9] 同秀娥. 化妆品中甲醇的分光光度法测定[J]. 科技信息, 2007,24(21):330.

[10] 盛 力,朱婷婷. 亚硫酸品红法测定白酒中甲醇的工作曲线讨论[J]. 酿酒,2008,35(2):42-43.

[11] 徐道连,钟先信,肖沙里,等. 酒中甲醇含量检测方法[J]. 重庆大学学报(自然科学版),2000,23(2):109-110.

[12] 李 强. 对影响白酒甲醇测定准确度因素的分析[J]. 酿酒科技,2001,28(5):47-49.

[13] 郭广玲,陈方平,陈金身,等. 甲醇含量测定的新方法[J]. 郑州工业高等专科学校学报,2001,17(4):23-25.

[14] 任红敏,张艳钗. 对白酒中甲醇含量测定方法的改进[J]. 科苑观察,2010,18(13):68.

[15] 刘子美,汪芝田. 白酒中杂醇油、甲醇含量测定法的一点改进[J]. 化学世界,1957,12(3):125-126.



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0124-04

杏酒中有机酸类化合物的 RP-HPLC 法测定

贺小贤, 彭光杰, 郑茂奎, 赵会芳, 刘昌蒙, 孙福林

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:建立了反相高效液相色谱测定杏酒中有机酸类化合物的方法.以金太阳杏为原料,经液体发酵法精心酿制成的低度杏酒作为检测样品,测定了杏酒中9种有机酸类化合物.采用Agilent C18色谱柱(4.6 mm×250 mm)分离,流动相2%的甲醇-0.01 mol/L(NH₄)₂HPO₄(pH 2.8)洗脱,流速1 mL/min,检测器波长为210 nm,柱温30℃,采用色谱峰保留时间定性,面积外标法定量,并比较了不同杏发酵产品中有机酸的种类和含量,各成分的线性相关系数均大于0.99.方法的回收率大部分都在94%以上,RSD均在3%以下,说明该方法具有快速、分辨率高、重复性好等优点,可用于杏酒中有机酸类化合物的检测.

关键词:反相高效液相;杏酒;有机酸类化合物

中图法分类号:TS261.7

文献标识码:A

Determination of organic acids compounds in abricotine by reversed-phase high performance liquid chromatography

HE Xiao-xian, PENG Guang-jie, ZHENG Mao-kui,

ZHAO Hui-fang, LIU Chang-meng, SUN Fu-lin

(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: RP-HPLC(reversed phase high performance liquid chromatography) method for the determination of organic acids compounds in apricot wine was developed. Low-alcohol apricot wine as samples which was brewed by liquid fermentation with Gold sun apricot, 9 kinds of organic compounds in the apricot wine were determined by retention time of chromatographic peak. The relative determination were summed up as follows: Agilent HC-C₁₈ chromatographic column (4.6 mm × 250 mm), mobile phase is 2% methanol-0.01 mol/L (NH₄)₂HPO₄(pH2.8), the flow rate of 1 mL/min, detector wavelength of 210 nm, 30℃ column temperature. Area external standard method as quantitative method, and compared the type and contents of organic acids in different apricot fermented products. Linear correlation coefficient of each component were greater than 0.99. The recoveries were above 94% in method, and RSD were below 3%. The experiments results show that the RP-HPLC method has the advantages of rapid, high resolution, good repeatability and can be used for analysis of organic acids compounds in apricot wine.

Key words: RP-HPLC; apricot fermentation products; organic acid compounds

* 收稿日期:2013-11-03

基金项目:陕西省教育厅自然科学基金项目(11JK0638);西安市科技计划项目(NC1120(3));咸阳市科技计划项目(2010K05-03)

作者简介:贺小贤(1962—),女,陕西西安人,教授,研究方向:发酵工程

0 引言

杏是一种营养价值较高的时令水果,具有多种营养功能和保健效果。有关分析表明杏果肉中含有糖类物质约 5%~17%,含氮类物质约 9%,矿物质约 0.37%~0.83%以及有机酸、维生素等物质,因此具有预防维生素缺乏症、防老抗衰、防癌抗癌及防止心血管疾病等多种药理作用^[1]。利用陕西地区丰富的杏果资源,研究开发杏果发酵产品,通过微生物的发酵作用,杏果中的营养物质和功能成分会转移到产品中,赋予产品一定的营养作用,由于各种营养成分的存在,构成了不同发酵产品特有的典型性^[2,3]。有机酸是一类含有羧基的化学物质,具有抑菌、抗病毒、增加冠脉流量、抑制脑组织脂质过氧化物生成、消炎、抗突变和抗癌等作用。杏酒中有机酸的种类、含量与杏酒的类型、品质有直接的关系,影响杏酒的口感、色泽和生物稳定性。因此,有机酸的定性定量分析不仅对杏酒中营养成分研究意义重大,而且在酿造食品生产过程质量管理中也必不可少^[4]。近年来,人们逐渐关注杏酒中风味物质,但目前对杏酒中有机酸的研究报道还比较少。为了确定杏酒的风味成分,建立杏酒典型的风味特征,以期提高杏酒的质量,因此对有机酸的检测十分重要,反相高效液相色谱法是近几年来发展较快的一种有机酸测定方法^[5,6]。利用反相高效液相色谱法对杏酒和杏醋中的有机酸进行了分析和测定,结果可靠又稳定。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

草酸、酒石酸、苹果酸、乳酸、丙酮酸、乙酸、柠檬酸、富马酸、丁二酸、甲醇均为色谱纯;磷酸、磷酸氢二钾为分析纯;实验用水均为超纯水。杏酒样品、杏醋样品实验室制备。

Agilent 1100 Series 高效液相色谱仪、检测器、恒温箱、pH-3C 型酸度计、移液枪等。

1.2 色谱条件

色谱柱:Agilent HC-C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm);流速:1 mL/min;检测器波长:210 nm;流动相:2%的 CH₃OH-0.01 mol/L (NH₄)₂HPO₄, 用 1 mol/L H₃PO₄ 调节 pH 至 2.8,柱温:30 ℃。

1.3 有机酸标准液的配制

准确称取一定量的各种有机酸,分别用流动相

溶解并定容至 50 mL 容量瓶中。配制一系列不同浓度的有机酸标准液。然后将上述标准液各取 1 mL 混合,用 0.45 μm 的滤膜过滤后于 4 ℃ 冰箱中保存备用。

1.4 样品的制备

取一定量的杏酒样品至离心管中,6 000 r/min, 4 ℃ 离心 20 min,取上清液经 0.45 μm 的针头过滤器过滤后,于 4 ℃ 冰箱中保存备用。

1.5 测定方法

准确移取各种有机酸标准溶液各 20 μL 进样做色谱分析,然后,将 9 种有机酸混合标准溶液 20 μL 进样,根据每一种有机酸的保留时间,定性混合标样中不同种类的有机酸。然后绘制标准曲线,用峰面积外标法定量,加标回收验证。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的建立

2.1.1 检测波长的确定

有机酸是一类含有羧基的化学物质,一元有机酸因羧基中羰基氧和羟基氧上孤电子对的共轭作用,使其在 205~215 nm 处有特征吸收峰;二元酸及多元酸中,除乙二酸外,其他酸的吸收峰在 210 nm 附近^[7]。为了确定各种有机酸的最大吸收波长,对不同组成的有机酸标准溶液在全波长(190 nm~600 nm)范围内进行扫描,结果表明 9 种有机酸均在 210 nm 附近有较大的吸收峰,而流动相在 210 nm 处无吸收。因此选择 210 nm 作为检测器的测定波长。

2.1.2 流动相的选择

液相色谱分析中,流动相的选择至关重要,理想的流动相应具有较高的纯度、较低粘度和毒性、与检测器兼容性好、对样品的溶解适宜等特征。对反相色谱的流动相来说,通常水作为基础溶剂,加入一定量的极性调整剂,如甲醇、乙腈、四氢呋喃等。极性调整剂的特性及其所占比例对溶质的保留值和分离选择性有显著影响^[7]。在有机酸的 HPLC 分析中,甲醇-磷酸盐缓冲溶液系统和甲醇-硫酸溶液系统是在反相 C₁₈ 柱中最为常用的两种流动相^[8,9],在流动相中加入适量的甲醇可以使各组分的保留时间缩短,而且具有抑制拖尾、改善峰形^[10,11]的效果。由于有机酸在水溶液中有较大的离解度,大部分是以离子形式在水相中存在,而酸根离子在反相色谱柱上几乎不保留。使用色谱法分离杏酒中有机酸样品时,采用反相离子抑制技术,

即控制较大的酸度,使有机酸的解离反应受到抑制,这时有有机酸可在非极性的固定相 C_{18} 柱上保留而得以分离. 实验中通过调节流动相的 pH 值,以抑制样品组分的解离,增加组分在固定相上的保留,并改善峰形. 在分析研究大量相关文献和多次预实验的基础上,选择合适的 pH 值,既有利于硅胶柱的键合相,又使各有机酸有适当的保留时间,太高的 pH 值会使硅胶溶解,太低的 pH 值会使键合的烷基脱落. 因此,在反相液相色谱分析中,流动相的 pH 值一般在 2.5~7 之间,在酸性(pH 2~3)流动相的条件下,酒石酸、苹果酸、丙酮酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、富马酸、丁二酸等有机酸的解离受到抑制,利用有机酸分子的疏水性,使其在色谱柱中保留. 流动相的 pH 值高于或低于 pK_a 两个单位时,化合物中 99% 以一种形式存在,这种化合物才能获得好的尖锐的峰^[12]. 因此,实验中选择流动相的 pH 值分别为 2.5、2.6、2.7、2.8、2.9 进行上样,通过比较其对标准有机酸分离效果的影响,发现在 pH 值为 2.8 时分离效果较好. 因此,实验确定以甲醇 2% 与 98% 的 0.01 mol/L 的 $(NH_4)_2HPO_4$ 缓冲液(pH 2.8)作为流动相,对杏果发酵产品中有有机酸类化合物具有较好的分离效果.

2.1.3 有机酸的标准曲线

以确定的流动相组成和检测波长(210 nm)条件下,研究不同流速 0.6 mL/min、0.8 mL/min、1.0 mL/min、1.2 mL/min 对保留时间的影响. 实验结果表明,当流速低于 0.8 mL/min 时,保留时间太长,很费时间;当流速 1.2 mL/min 时,保留时间小于 5 分钟,分离效果较差. 综合考虑多方面的因素,流速选择 1.0 mL/min、柱温 30 ℃ 条件下,对有机酸混合标准品进样检测,实验结果如图 1 所示.

从图 1 可以看出,9 种有机酸均得到有效分离,其中草酸、酒石酸、丙酮酸、苹果酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、富马酸、琥珀酸的保留时间分别为 3.188 min、3.764 min、4.576 min、5.260 min、6.362 min、6.989 min、10.928 min、11.965 min、13.119 min,因此,该条件完全可以对样品进行定性分析.

2.2 有机酸线性回归分析、精密度和回收率实验

在上述最佳色谱条件下,对不同系列浓度(2.5 μ L、5 μ L、7.5 μ L、10 μ L、12.5 μ L)的标准有机酸样品依次混样进样分析,以峰面积外标法定量,得到峰面积(Y)对 9 种有机酸进样体积(X)的标准曲线方程及相关系数,求得各成分的线性回归方程以及线性范围,计算出的相关系数均为 0.99. 同

时,取同一杏果酒样两份,一份 20 μ L 进样,测定各有机酸含量(杏果酒样品色谱图如图 2 所示),同时对该样品平行进样 6 次,考察方法的精密度;另一份与混标按 1 : 1 混合后,20 μ L 进样,进行回收率的测定,结果如表 1 所示.

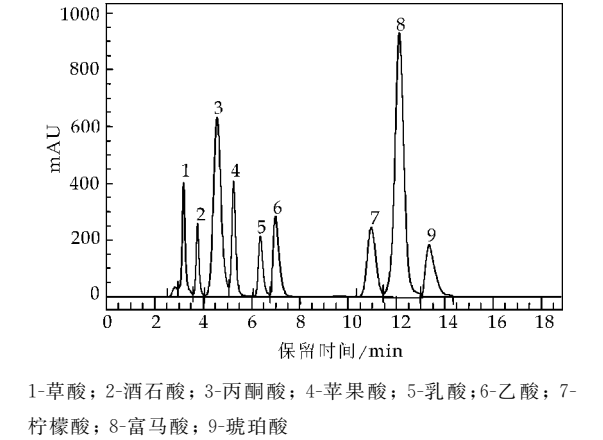


图 1 有机酸混合标准品的色谱图

表 1 有机酸标准曲线回归分析、回收率及精密度

有机酸	回归方程	线性范围 /(mg/L)	回收率 /%	RSD /%
草酸	$y=13.83x+96.73$	0.03~0.30	97.93	2.65
酒石酸	$y=1.71x+90.52$	0.10~1.50	100.03	1.34
丙酮酸	$y=35.00x+56.51$	0.01~0.50	107.37	0.79
苹果酸	$y=1.12x-310.82$	0.50~5.20	96.34	2.36
乳酸	$y=0.56x+139.74$	0.50~60	97.08	0.04
乙酸	$y=0.62x+146.81$	0.50~90	89.29	2.89
柠檬酸	$y=1.10x+220.13$	0.60~60	95.86	1.48
富马酸	$y=154.55x+100.10$	0.01~0.15	95.04	0.95
琥珀酸	$y=0.59x+330.78$	1.00~1.60	94.34	1.51

由表 1 可以看出,除酒石酸、琥珀酸的相关系数小于 0.999 外,其余 7 种有机酸的相关系数均大于 0.999,说明线性相关较好,可用于样品测定. 此外,样品回收率除乙酸回收率稍低以外,其他有机酸的回收率均在 90% 以上,这主要是由于乙酸的挥发性造成了一定损失. RSD 均在 3% 以下,由此说明该方法的重现性较好. 总之,由该方法定量测定有机酸含量准确、回收率高、精密度好,可进行果酒、果醋中有机酸的定量测定.

2.3 杏酒、杏醋中有机酸类化合物的含量分析

对杏酒、杏醋分别按样品处理方法处理后,在最佳的色谱条件下,进行反相高效液相色谱分析,样品色谱图如图 2、图 3 所示,定量分析结果如表 2 所示.

对照有机酸标准图谱,图 2 显示不仅分离出本试验所定性的 9 种有机酸,图谱中还有多种未知峰出现,说明杏酒中除含有草酸、酒石酸、丙酮酸、苹果酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、富马酸、琥珀酸 9 种有机

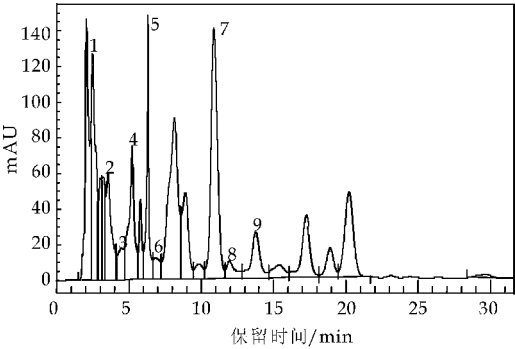


图 2 杏酒有机酸色谱图

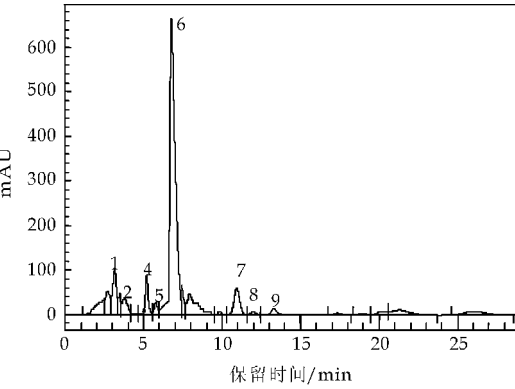


图 3 杏醋有机酸色谱图

酸外,还含有因微生物代谢而产生的其他有机酸.杏醋的色谱图显示,除丙酮酸未检出以外,其他 8 种有机酸均存在,其中乙酸峰值最高,其他有机酸的含量均较低.此外,图 3 中也含有未知峰,但种类少于杏酒,这主要是醋酸菌代谢造成的.为了更好的表明杏发酵产品有机酸的种类和含量.对杏酒和杏醋的色谱图进行面积外标法定量,结果如表 2 所示.

表 2 杏酒、杏醋中不同有机酸类化合物的含量

有机酸	杏酒/(g/L)	杏醋/(g/L)
草酸	0.16	0.12
酒石酸	0.65	0.43
丙酮酸	0.01	未检出
苹果酸	1.93	2.76
乳酸	2.43	1.19
乙酸	0.44	56.77
柠檬酸	3.89	1.65
琥珀酸	0.94	0.04
总酸	10.45	62.96

从表 2 可看出,杏酒中主要有机酸为柠檬酸,占总酸的 37%,其次是乳酸和苹果酸,还有少量的其他有机酸,这些有机酸,构成了杏酒一定的酸味特点,对杏酒特征风味也有一定的加成效应.杏醋中有机酸除主要含乙酸外,还有苹果酸、柠檬酸、乳酸等,总酸含量明显高于杏酒.说明不同的发酵过程,有机酸的代谢不同,因此对产品质量的影响也

不同.低分子量的有机酸是果酒和果醋中十分重要的一类化合物,它们的含量和分布反映了果酒和果醋的感官质量、稳定性和微生物活动的情况.在醋酸发酵过程中,由于好氧条件,丙酮酸进入 TCA 环,完全氧化,充分反应,所以在杏醋中均没有检出,杏醋样品中,醋酸占总量的 90% 以上,是主要的酸类物质,而草酸、酒石酸、乳酸、柠檬酸、琥珀酸含量均有不同程度的下降,但实验发现苹果酸较果酒量高,其机理有待于进一步探讨.由于所分析的两种样品中,有很多未知峰出现,所以表 2 中显示试样的总酸较实际测定值要小一些.

3 结束语

建立了反相高效液相色谱(RP-HPLC)法测定杏酒中有机酸类化合物的方法,获得最佳色谱条件.选用 Agilent C₁₈ 反相色谱柱;2% 的甲醇-0.01 mol/L (NH₄)₂HPO₄ 作为流动相,pH 值控制 2.8;流速 1 mL/min;进样量 20 μL;检测器波长 210 nm;柱温 30 ℃.在该条件下,可以较好地分离和定量测定杏酒中 9 种有机酸.除酒石酸、琥珀酸的相关系数小于 0.999 外,其余 7 种有机酸的相关系数均大于 0.999,说明线性相关较好,可用于样品测定.除乙酸回收率稍低以外,其他有机酸的回收率均在 90% 以上,RSD 均在 3% 以下,由此说明该方法的重现性较好.总之,该方法操作简单,能一次性分离多种有机酸类组分,且线性范围良好、回收率高,分析结果准确,可广泛应用于果酒有机酸的分析检测及质量控制中.

参考文献

[1] 张加延.杏的营养成分与医疗保健作用[C]//第二届全国干果生产与科研进展学术研讨会论文集.河北:中国林业出版社,2001:131-135.

[2] 葛邦国,刘志勇,马超,等.杏产品加工研究现状与前景展望[J].中国果菜,2012(3):42-35.

[3] 莫海涛,杜玉兰,黎庆涛,等.反相高效液相色谱法测定发酵饮料中有机酸和 Vc 的含量[J].食品工业科技,2007,28(2):230-232.

[4] 高卫卫,杜金华,于玲,等.樱桃酒中有机酸种类和含量的研究[J].食品与发酵工业,2008,34(10):145.

[5] 高年发,张军,韩英素.高效液相色谱法测定葡萄酒中的有机酸[J].酿酒,2004,31(1):67-69.

[6] Silvia Suarez-Luque, Ines Mato, Jose F. Huidobroa, et al. Rapid determination of minority organic acids in honey by high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography, 2002, 955(2):207-214.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0128-04

多孔陶瓷对粘细菌的吸附性能研究

龚国利¹, 刘丽丽¹, 王 娜¹, 游银伟²

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 山东省农业科学院 高新技术研究中心, 山东 济南 250100)

摘 要:以硅藻土基多孔陶瓷为载体,进行粘细菌的吸附固定实验,对不同处理多孔陶瓷的吸附量进行比较,并对吸附条件进行优化.研究表明,由 2.0 mol/L FeCl₃ 处理的硅藻土基多孔陶瓷对粘细菌的吸附效果较好,最佳吸附条件为温度 30 ℃,转速 100 r/min,吸附时间 3.5 h,吸附量达 14.45 mg/g,为多孔陶瓷固定粘细菌发酵制备埃博霉素提供实践基础.

关键词:多孔陶瓷; 纤维堆囊菌; 吸附; 优化

中图法分类号:Q939.97 **文献标识码:**A

Research on the adsorption of Myxobacteria with porous ceramics

GONG Guo-li¹, LIU Li-li¹, WANG Na¹, YOU Yin-wei²

(1. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. High-Tech Research Center, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China)

Abstract: Taking the diatomite-based porous ceramics as vector, the adsorption capability of porous ceramics to Myxobacteria was studied. Compared the adsorption among porous ceramics of different treatment, and optimized the adsorption conditions. The test results showed that the 2.0 mol/L FeCl₃ could bring better adsorption efficiency of Myxobacteria, and optimal conditions are following: temperature of 30 ℃, shaking speed of 100 r/min and adsorption time of 3.5 h, the adsorption capacity reached 14.45 mg/g. The research provides practical basis for the fermentation of immobilized Myxobacteria.

Key words: porous ceramics; Myxobacteria; adsorption; optimize

0 引言

微生物固定化技术是利用化学或物理方法将细胞或微生物固定于材料的限定空间内^[1].目前的固定方法主要有包埋法、吸附法、交联法,包埋法虽操作简单但不适用于微生物固定,其应用仍停留在试验阶段^[2].多孔陶瓷吸附固定微生物技术已成为研究热点,尤其以无机材料为最.多孔陶瓷固定微

生物主要借助于静电作用,对多孔陶瓷进行酸碱或金属盐处理,可使其裸露出或吸附正离子,对微生物的吸附力加强^[3].埃博霉素因其具有抗真菌和细胞毒活性,已成为研究的热点^[4,5].粘细菌作为埃博霉素的产生菌,如何提高其液体发酵产量是埃博霉素大规模生产的一大难题,若是以多孔陶瓷为载体对粘细菌进行吸附,可能会解决粘细菌液体发酵中聚团生长的难题^[6],提高埃博霉素产量.

* 收稿日期:2013-11-02
基金项目:国家自然科学基金项目(20906058); 陕西科技大学青年学术骨干培养计划项目(XSG2010009)
作者简介:龚国利(1976—),男,内蒙古丰镇人,副教授,博士,研究方向:工业微生物发酵工程技术

本研究以粘细菌为试验菌株,硅藻土基多孔陶瓷为载体,对多孔陶瓷的吸附性能进行观察与试验研究,并对多孔陶瓷吸附粘细菌的吸附条件进行优化,为固定化粘细菌发酵制备埃博霉素提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 菌种

粘细菌 SoF5-09,实验室筛选并保藏。

1.2 多孔陶瓷制备

将硅藻土、煅烧硅藻土、粘土、石蜡按质量比 40 : 35 : 15 : 2 称量混合均匀,按粉料 : 水 = 1 : 10 加入装有球磨介质的实验室球磨机(上海新诺 QM1SP4 行星式球磨机)300 r/min 球磨 30 min,80 ℃烘干打散后,加 2 % 40 目木屑后混匀,喷洒 5 % 蒸馏水制粒、陈腐后,压片(5 MPa)成型,尺寸为 $\Phi 10 \times 2$ mm,300 ℃干燥 4 h,并于 1 000 ℃下煅烧 30 min,获得硅藻土基多孔陶瓷^[7,8]。制得多孔陶瓷的性能见表 1。

表 1 硅藻土基多孔陶瓷性能

孔径 / μm	比表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	机械强度 /MPa	孔隙率 /%
5.28	23.55	10.2	42

1.3 多孔陶瓷处理

1.3.1 HCl 处理多孔陶瓷

用 0.2 mol/L HCl 浸泡多孔陶瓷 24 h 后,倾去酸液用蒸馏水清洗,直至 pH 值接近中性。

1.3.2 FeCl₃ 处理多孔陶瓷

以固液比 1 : 4 的比例在多孔陶瓷中加入浓度为 2 mol/L 的 FeCl₃ (pH = 0.67) 溶液,搅拌均匀后 110 ℃烘干,每隔 1 h 搅拌一次,然后在马弗炉中 500 ℃煅烧 3 h,室温冷却后用蒸馏水冲洗至无色后 110 ℃烘干待用^[9]。

1.4 菌悬液制备

配制 30 mL M26 培养基于 200 mL 锥形瓶中,30 ℃ 200 r/min 恒温摇床培养 3 天;8 000 r/min 条件下离心 10 min,弃上清液,用 30 mL 蒸馏水重悬并打散菌体^[10]。同时采用干重法测定菌体浓度约为 3.75 mg/mL。

1.5 吸附实验

用硅藻土基多孔陶瓷对粘细菌进行吸附,按陶瓷和菌悬液比 5 g : 100 mL,于 30 ℃,100 r/min 摇床条件下进行吸附试验,每隔 30 min 取样,测定多孔陶瓷吸附量。每次试验重复 3 次,取其平均值

以减少误差。

1.6 分析方法

1.6.1 吸附量测定

将已吸附菌的多孔陶瓷于 60 ℃烘干至恒重 m_0 ,再经 600 ℃灼烧 30 min 后称重 m_1 ,两者之差 ($m_0 - m_1$) 为多孔陶瓷吸附量。

1.6.2 红外与电镜分析

用德国 Bruker V70 傅里叶变换红外光谱分析仪测定多孔陶瓷的 FTIR 图谱。

将已吸附菌的多孔陶瓷用 2.5 % 戊二醛浸泡固定 12 h,蒸馏水清洗 3 次,经 30 %、50 %、70 %、85 %、95 %、100 % 乙醇梯度脱水与乙酸异戊酯置换两次后,进行冷冻干燥^[11]。用日立 S-4800 型扫描电子显微镜观察硅藻土基多孔陶瓷的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 多孔陶瓷吸附性能

2.1.1 不同处理方法对多孔陶瓷吸附量的影响

图 1 为多孔陶瓷、HCl 处理的多孔陶瓷与 FeCl₃ 处理的多孔陶瓷随时间变化对粘细菌吸附量的变化曲线。从中看出,3 种多孔陶瓷的吸附量均在 3.5 ~ 4 h 时达到饱和状态,且经 FeCl₃ 处理的多孔陶瓷对粘细菌的吸附量最高,主要是因为 FeCl₃ 处理多孔陶瓷的过程中,会转化成 Fe₂O₃ 颗粒并粘附在多孔陶瓷表面,可中和陶瓷表面原有的负电荷,使其表面呈中性或带正电^[9],可有效地吸附带负电性的细菌。因此,本实验条件下,使用经 FeCl₃ 处理的多孔陶瓷进行粘细菌吸附试验较好。

2.1.2 FeCl₃ 处理浓度选择

图 2 为不同浓度 FeCl₃ 处理的多孔陶瓷随时间变化对粘细菌吸附量的变化曲线。随着浓度增加,吸附量也随之增加,可能是因为粘附的 Fe₂O₃ 越来越多的缘故;当 FeCl₃ 浓度为 2.5 mol/L 时,对粘细菌的吸附量与经 2.0 mol/L FeCl₃ 处理的多孔陶瓷的吸附量相差不大,可能是已达到吸附饱和的缘故。本实验条件下,选择 2.0 mol/L FeCl₃ 处理多孔陶瓷。

2.1.3 多孔陶瓷的 FTIR 谱分析

图 3 为硅藻土基多孔陶瓷与经 FeCl₃ 处理的多孔陶瓷的 FTIR 谱分析结果。图中 480 cm⁻¹ 附近处为 Fe₂O₃ 的吸收峰,1 130 cm⁻¹ 附近处为 Si—O—Si 的吸收峰^[12],且经 FeCl₃ 处理的多孔陶瓷在这两处的吸收峰明显加强,说明 Fe₂O₃ 含量、Si—O—Si 键增多;在 1 600 cm⁻¹、3 500 cm⁻¹ 附近处

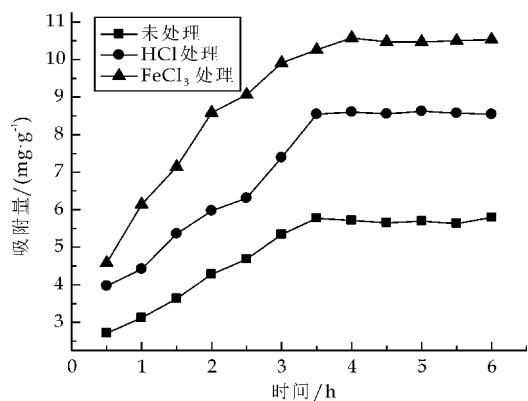


图 1 不同处理多孔陶瓷对粘细菌吸附量变化

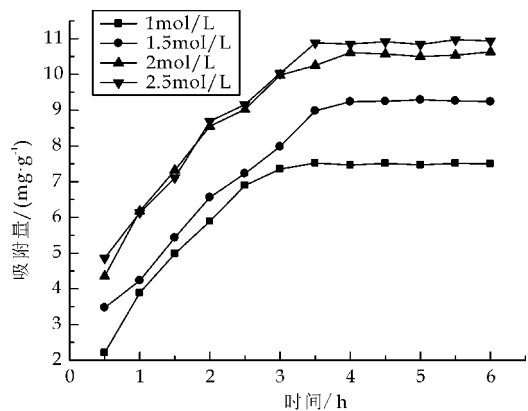


图 2 不同浓度 FeCl₃ 处理多孔陶瓷对粘细菌吸附量变化

为 O—H 的振动峰^[13], 经 FeCl₃ 处理的多孔陶瓷在这两处的振动明显降低, 可能是因为在处理过程中破坏了多孔陶瓷表面的结合水. 这说明经 FeCl₃ 处理的多孔陶瓷在吸附粘细菌时有着更强的吸附作用.

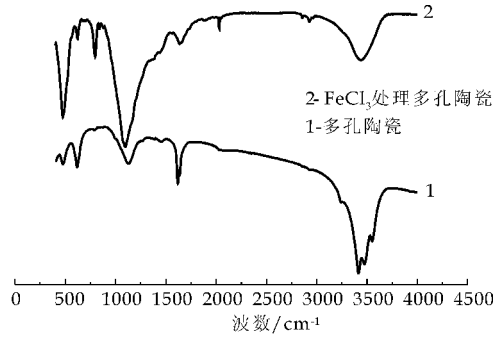
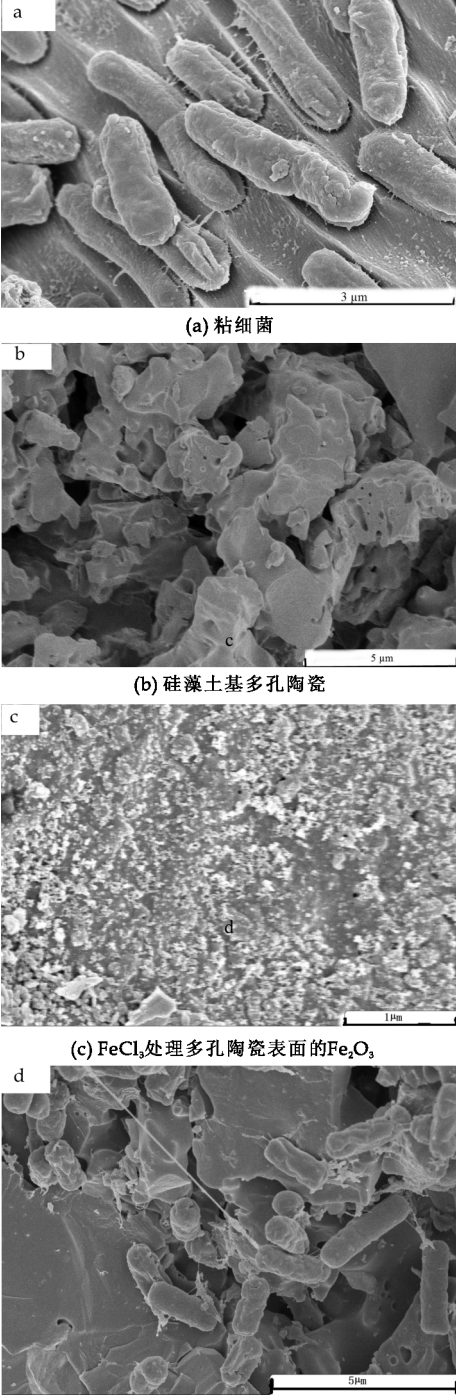


图 3 多孔陶瓷的 FTIR 图谱

2.1.4 多孔陶瓷的微观形貌

粘细菌细胞柔软, 一般呈杆状, 如图 4(a) 所示, 本实验所培养的粘细菌长约 3~5 μm, 宽约 1 μm, 且粘细菌无鞭毛, 可分泌粘液, 采用滑动行为形成薄而扩展的菌落^[14]. 这种粘液可能有利于多孔陶瓷对粘细菌的吸附固定. 本实验室自制的硅藻

土基多孔陶瓷孔径约 5~10 μm, 经 FeCl₃ 处理的多孔陶瓷表面及孔径内覆盖有一层纳米级 Fe₃O₄ 颗粒(图 4(c)). 在经过吸附试验后, 可以看出陶瓷孔隙内有大量的粘细菌存在(图 4(d)), 说明所制的多孔陶瓷可以作为粘细菌的吸附载体.



(a)粘细菌
(b)硅藻土基多孔陶瓷
(c)FeCl₃处理多孔陶瓷表面的Fe₃O₄
(d)吸附粘细菌后多孔陶瓷

图 4 样品的 SEM 图

2.2 吸附条件的研究

2.2.1 温度对吸附量的影响

图 4 为 FeCl₃ 处理的多孔陶瓷在不同温度, 100 r/min 摇床条件下经吸附 4 h 后吸附量的变

化。

由图可知,随着温度上升吸附量随之增加,在 30 ℃时达到最高,即 11.85 mg/g. 这可能是因为粘细菌在 30 ℃左右最为活跃,且温度的上升有利于粘细菌向多孔陶瓷表面及孔径内扩散. 在 35 ℃时吸附量急速下降,这可能是因为过高的温度使吸附的菌体不稳定,易脱落. 因此在本实验条件下,吸附温度应在 30 ℃.

2.2.2 转速对吸附量的影响

图 5 为 FeCl₃ 处理的多孔陶瓷在 30 ℃不同转速条件下经吸附 4 h 后的吸附量变化. 随着转速的增大,吸附量随之增加,因为转速的增加可加快粘细菌与多孔陶瓷的接触机会,但过高的转速也会增加多孔陶瓷间的摩擦碰撞,易使已吸附菌体掉落. 因此在本实验条件下,转速应在 100 r/min.

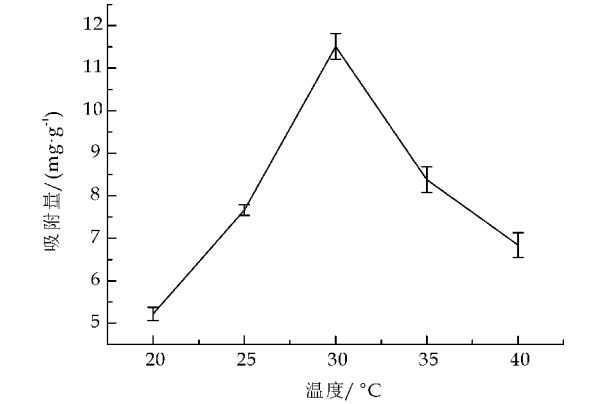


图 5 温度对吸附量的影响

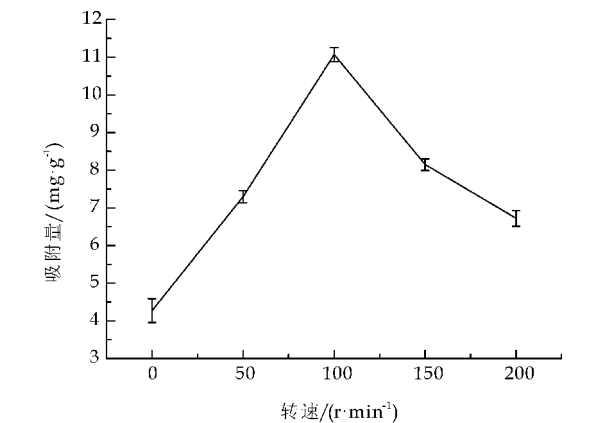


图 6 转速对吸附量的影响

2.2.3 吸附条件优化

本实验采用正交设计法,进一步探讨温度、转速、吸附时间对多孔陶瓷吸附粘细菌的影响. 以吸附量为指标,选用 L₉(3⁴)表安排实验,确定最优吸附工艺. 吸附试验采用的因素与水平见表 2,实验结果见表 3.

表 2 L₉(3₄)因素水平表

水平	温度/℃	转速/(r/min)	吸附时间/h
1	28	80	3.5
2	30	100	4
3	32	120	4.5

由表 3、4 可知,温度、转速这两个因素对吸附量的影响较大,主次次序是转速、温度、吸附时间,最优方案是 A₂B₂C₁,即在 30 ℃、100 r/min 条件下吸附 3.5 h 吸附量效果最好. 经验证后,吸附量达 14.45 mg/g.

表 3 正交试验结果

试验号	因素			吸附量
	温度	转速	吸附时间	
1	1	1	1	7.49
2	1	2	2	10.85
3	1	3	3	6.27
4	2	1	2	9.78
5	2	2	3	12.08
6	2	3	1	8.89
7	3	1	3	6.38
8	3	2	1	9.88
9	3	3	2	5.66
K ₁	8.203	7.883	8.753	
K ₂	10.250	10.937	8.707	
K ₃	7.307	6.940	8.643	
极差	2.943	3.997	0.520	
最优组合	A ₂ B ₂ C ₁			

表 4 方差分析结果

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
温度	13.656	2	93.534	19.000	*
转速	26.186	2	179.356	19.000	*
时间	0.531	2	3.637	19.000	
误差	0.15	2			

3 结论

将硅藻土基多孔陶瓷作为粘细菌的固定载体是可行的. 研究表明,在经 2.0 mol/L FeCl₃ 处理的硅藻土基多孔陶瓷对粘细菌的吸附效果较好,吸附 4 h 后吸附量达 10.6 mg/g;在对吸附试验的温度、转速、吸附时间进行优化后,当温度为 30 ℃、转速为 100 r/min、吸附时间为 3.5 h 时吸附量最大,达 14.45 mg/g. 为下一步多孔陶瓷固定粘细菌发酵制备埃博霉素提供实践基础.

参考文献

[1] 杨柳燕,肖琳. 环境微生物技术[M]. 北京:科学出版社, 2003.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0132-04

奥硝唑 β -环糊精包合物的制备

常相娜¹, 沈文¹, 周璐璐², 张莉¹

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 中航工业哈尔滨二四二医院, 黑龙江 哈尔滨 150066)

摘要:采用饱和溶液法制备奥硝唑与 β -环糊精的包合物,采用显微镜法、红外光谱法对包合物进行了鉴定,并评价包合物溶解性与稳定性. 通过 $L_9(3^4)$ 正交试验设计考察包合物的制备工艺. 试验结果表明:奥硝唑与 β -环糊精可形成可溶性包合物,可提高奥硝唑的溶解性和稳定性. 包合物的最佳制备条件为奥硝唑: β -环糊精=1:1,包合时间为 3 h,包合温度为 60 ℃. 包合物收率为 73.10%,包合率为 24.53%.

关键词:奥硝唑; β -环糊精; 包合物; 制备工艺

中图法分类号:R97 **文献标识码:**A

Preparation of ornidazole β -cyclodextrin inclusion complexes

CHANG Xiang-na¹, SHEN Wen¹, ZHOU Lu-lu², ZHANG Li¹

(1. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Harbin 242 Hospital, Aviation Industry Corporation of China, Harbin 150066, China)

Abstract: Ornidazole β -cyclodextrin inclusion complexes were prepared by saturated water solution, and their structures were characterized by microscope and IR. The solubility and stability of ornidazole β -cyclodextrin inclusion complexes were evaluated. The preparation conditions were selected by $L_9(3^4)$ orthogonal experimental design. Results have shown that ornidazole and β -cyclodextrin can form inclusion complex, and the aqueous solubility and stability were increased when ornidazole was included by β -cyclodextrin. The optimum preparation conditions of ornidazole β -cyclodextrin inclusion complexes were established as follows: the quality ratio of ornidazole and β -cyclodextrin was 1:1, reaction time for was 3 h, inclusion temperature was 60 ℃, and yield was 73.10%, the inclusion rate of the complex was 24.53%.

Key words: ornidazole; β -cyclodextrin; inclusion; preparation conditions

0 引言

生物,对绝大多数厌氧菌均有较强的抑制杀灭作用。但奥硝唑存在味苦、溶解性较低及稳定性差的缺点,限制了奥硝唑的应用^[1-3]。

奥硝唑(Ornidazole)是新一代硝基咪唑类衍

* 收稿日期:2013-10-21

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(2013JK0767);陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2011JBM2005);陕西科技大学自然科学基金项目(ZX07-19,ZX10-21)

作者简介:常相娜(1977—),女,黑龙江伊春人,讲师,研究方向:药物合成及药用新材料

包合技术是通过主体分子对客体分子的包合作用改善客体分子的物理化学性质,从而达到增溶、稳定、掩味、缓释及改善生物利用度等目的^[4,5]。 β -环糊精(β -CD)的两端和外部为亲水性,而筒的内部为疏水性,借范德华力将一些大小和形状合适的药物分子包合于环状结构中,形成超微囊状包合物,使被包物质溶解度增大,稳定性提高^[6-11]。本实验采用包合技术制备奥硝唑 β -环糊精包合物,以期提高奥硝唑的溶解性与稳定性,同时对包合物的制备工艺进行考察。

1 仪器与材料

752 型双光束紫外—可见分光光度仪(北京普析通用公司);SK250LH 超声波清洗器(上海科导);SHA-C 恒温振荡器(国华企业);JB-3 型定时恒温磁力搅拌器(上海雷磁仪器厂);RE-52AA 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);YS2-H 型光学显微镜(日本 Nikon);VECTOR-22 傅立叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司)。

β -环糊精(上海浦东化工有限公司,批号为 20110205,纯度 99%);奥硝唑(西安博华制药有限公司提供,批号为 1005033,纯度 99.8%);其它试剂均为分析纯;实验用水为蒸馏水。

2 方法与结果

2.1 包合物的制备

采用饱和水溶液法制备奥硝唑 β -CD 包合物。准确称取 β -CD,加蒸馏水适量,搅拌制成饱和溶液,恒温下放置。另准确称取奥硝唑,用适量乙醇溶解后并缓缓滴入 β -CD 饱和溶液中,用磁力搅拌器恒温搅拌,放入冰箱中冷藏 48 h,抽滤,包合物沉淀用适量无水乙醇洗涤(以除去未包合的奥硝唑)至滤液吸光度 A 为 0,收集沉淀物,于 60 ℃下干燥 4 h,即得。为获得最佳制备工艺,根据预试验选择奥硝唑与 β -CD 摩尔比、温度、搅拌时间为考察因素,各取 3 个水平,按 $L_9(3^4)$ 正交试验表设计试验方案(表 1)。以包合物收率与包封率为指标筛选最佳工艺条件。

表 1 因素水平表			
水平	因素		
	摩尔比	温度/℃	搅拌时间/h
	A	B	C
1	1 : 1	40	1
2	1 : 2	50	2
3	1 : 3	60	3

饱和溶液法正交试验结果如表 2 所示。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验结果

实验号	A	B	C	包合物收率	包合率
				/%	/%
1	1 : 1	40	1	38.25	16.66
2	1 : 2	40	2	60.97	15.35
3	1 : 3	40	3	52.18	14.00
4	1 : 1	50	2	54.81	19.10
5	1 : 2	50	3	62.91	21.43
6	1 : 3	50	1	66.36	16.42
7	1 : 1	60	3	73.10	24.53
8	1 : 2	60	1	69.26	17.22
9	1 : 3	60	2	78.85	15.93
包合物收率					
K_1	55.39	50.47	57.96		
K_2	64.38	61.36	64.88		
K_3	65.80	73.74	63.88		
R	10.41	23.27	6.92		
包合率					
K_1	20.09	15.34	16.97		
K_2	18.00	18.98	16.79		
K_3	15.45	19.22	19.98		
R	4.64	3.88	3.19		

由极差分析结果可以看出:从包合物收率考虑最佳包合工艺为 $A_3B_3C_2$,即奥硝唑 : β -CD(摩尔比)为 1 : 3,温度为 60 ℃,搅拌时间为 2 h。从包合率考虑最佳工艺为 $A_1B_3C_3$,即奥硝唑 : β -CD(摩尔比)为 1 : 1,温度为 60 ℃,搅拌时间为 3 h。综合分析:(1)当奥硝唑与 β -CD 摩尔比为 1 : 1 时,相对于 1 : 3 条件,奥硝唑量较多,被包合的概率较大。而 1 : 3 的条件下, β -CD 分子比例增大,分子间相互作用增强,大多 β -CD 可能都吸附在包合物上,不起包合作用,所以药物利用率低。因此优化工艺摩尔比条件选择 1 : 1。(2)搅拌 2 h 与 3 h 相比较,包合物收率相差不大,却能明显提高包合率,其原因可能为延长时间使得奥硝唑有足够的时间进入 β -CD 的立体空间。故确定搅拌时间为 3 h。因此包合物的最佳制备条件为奥硝唑 : β -环糊精为 1 : 1,包合时间为 3 h,包合温度为 60 ℃,包合物收率为 73.10%,包合率为 24.53%。

2.2 包合物的鉴定

2.2.1 显微镜法

分别取奥硝唑、 β -CD、奥硝唑与 β -CD 的物理混合物及奥硝唑- β -CD 包合物,分别置于光学显微镜下观察。结果如图 1,奥硝唑、 β -CD 结构分别为不同的晶形,机械混合物中两种晶形同时存在,而奥硝唑- β -CD 包合物则为不规则粉末状,且无奥硝唑晶体存在,可初步判定奥硝唑与 β -CD 形成了包合物。

2.2.2 红外光谱法

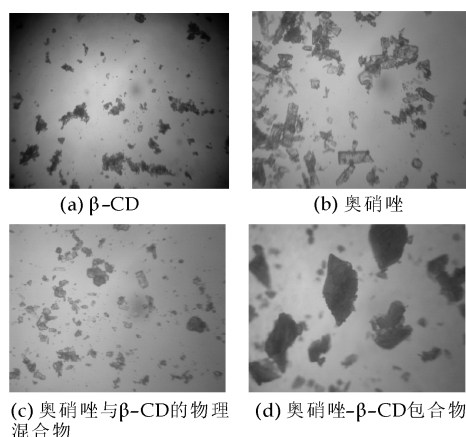


图 1 不同组分显微镜观察图

取微量干燥样品,加入适量固体 KBr 充分研磨均匀并压片,进行红外光谱扫描,扫描范围为 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$. 取 β -CD、奥硝唑,奥硝唑- β -CD 包合物及相应配比的物理混合物分别检测,所得红外谱图如图 2 所示.

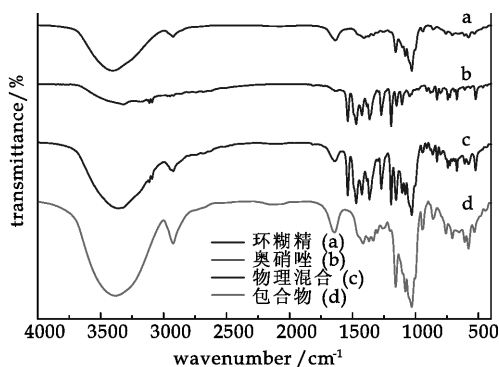


图 2 不同组分红外光谱图

奥硝唑- β -CD 的物理混合物的红外吸收图谱为两个单组分各峰的叠加. 包合物与物理混合物相比较有明显区别,包合物峰形不是单一主客体峰形的物理加合. β -环糊精分子在 $3\,408.14\text{ cm}^{-1}$ 处有强而宽的吸收峰,它是由 $-\text{OH}$ 的伸缩振动而产生的,当其与奥硝唑包合后,该处吸收峰位移至 $3\,384.99\text{ cm}^{-1}$,说明氢键发生了缔合作用. 奥硝唑红外谱图中指纹区的多组峰在包合物图谱中都降低或消失不见,如:奥硝唑中 $\text{C}=\text{N}$ 共轭效应在 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 有吸收峰,而在包合物中明显降低. 由红外谱图可看出包合物是主客体形成作用的新的物相,即生成了包合物.

2.3 包合物的评价

2.3.1 测定波长的选择

精密称取适量奥硝唑,以蒸馏水为溶剂,以蒸馏水为空白,于 $200\sim 800\text{ nm}$ 波长范围内进行扫描,确定奥硝唑最大吸收波长,并于测定波长处测

定奥硝唑的吸光度.

精密称取适量 β -CD,以蒸馏水为溶剂配制溶液,准确移取不同体积的该溶液于 10 mL 容量瓶中,加入有一定体积的奥硝唑标准溶液,用水稀释至刻度,摇匀. 以对应相同浓度的环糊精溶液为空白,于 $200\sim 800\text{ nm}$ 波长范围内进行扫描. 测定结果显示奥硝唑在 320 nm 处有最大吸收,而 β -环糊精在 320 nm 处无吸收,故选择 320 nm 作为本品测定波长.

2.3.2 标准曲线的绘制

精密称取干燥至恒重奥硝唑 5 mg ,置于 200 mL 容量瓶中,分别取 $1, 2, 4, 6, 8, 10\text{ mL}$ 至 25 mL 容量瓶中,并稀释至刻度,以蒸馏水为空白,紫外分光光度计于 320 nm 波长处测定吸光度值(A),以浓度(C)对 A 进行线性回归(横坐标是奥硝唑的浓度,纵坐标是吸光度). 通过最小二乘法的得到回归方程: $A=0.046\,5C-0.020\,6$ ($R_2=0.999\,9$). 奥硝唑质量浓度在 $1\sim 12\text{ }\mu\text{g/mL}$ 时吸光度与质量浓度呈良好的线性关系. 该方法平均回收率 101.4% , RSD 为 1.36% ,精密度符合要求.

2.3.3 包合物的评价指标测定

包合物的评价指标采用包合率与包合物收率. 测制备的产物的溶液的吸光度值,根据已测得的标准曲线方程计算奥硝唑的含量,并计算收率与包合率.

包合率($\%$) = (包合物中药物的量/药物投料总量) $\times 100\%$

包合物收率($\%$) = 包合物量/(β -环糊精 + 奥硝唑) $\times 100\%$

2.4 包合物溶解性与稳定性考察

2.4.1 溶解性

分别将奥硝唑原料药及其包合物放入 50 mL 容量瓶中加入纯化水配制成过饱和溶液置于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴振荡器中振荡平衡 1 d ,用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,取其滤液,加水稀释适当倍数,于 320 nm 处测其吸光度,根据奥硝唑的标准曲线方程,计算奥硝唑在水中的溶解度,并将奥硝唑与包合物在水中的溶解度进行比较.

溶解性试验结果显示,奥硝唑的溶解度为 12.13 mg/mL ,其 β -CD 包合物的溶解度为 18.47 mg/mL ,由此可见包合后的奥硝唑的溶解度有一定的提高.

2.4.2 稳定性

分别称取奥硝唑及相当量包合物于 50 mL 容量瓶中配置成水溶液,稀释至刻度,室温见光放置

30 d 后,分别于 0、5、10、20、30 d 末测定溶液的吸光度,代入标准曲线回归方程计算样品中奥硝唑的含量,考察其稳定性.

奥硝唑含量测定结果见表 3. 由含量测定结果可以看出包合后奥硝唑的稳定提高.

表 3 奥硝唑含量测定结果表

时间/d	奥硝唑含量/%	
	奥硝唑溶液	包合物溶液
0	100.00	100.00
5	99.16	99.43
10	94.28	98.71
20	89.45	98.01
30	83.77	96.95

3 结论

本文采用饱和溶液法制备了奥硝唑 β -CD 包合物. 实验结果表明, β -CD 包合物与奥硝唑形成包合物,并且能够提高奥硝唑的溶解性和稳定性. 采用 $L_9(3^4)$ 正交试验优化制备工艺,包合物的最佳制备条件:奥硝唑: β -CD=1:1,包合时间为 3 h,包合温度为 60 $^{\circ}\text{C}$.

参考文献

[1] Lamp K C, Freeman C D. Pharmacokinetics and pharmacodynamics of the nitroimidazole antimicrobials[J]. Clin Pharmacokinet, 1999, 36(5): 353.
[2] 田怀平,王美纳. 奥硝唑药理作用及临床应用[J]. 中国药

房, 2003, 14(1): 50-51.
[3] 王 兰,葛雪梅,易定峰. 奥硝唑双层缓释膜的制备工艺及体外释放度研究[J]. 中国药房, 2009, 20(7): 525-527.
[4] 王 佳. 环糊精包合技术及其在农药制剂加工中的应用[J]. 农学学报, 2013, 15(1): 23-31.
[5] 熊晓莉. 环糊精包合技术研究进展[J]. 中国药房, 2008, 19(25): 1 987-1 989.
[6] Chaudhari Bharat, Asija Rajesh. Comparative study between inclusion complex with hydroxypropyl- β -cyclodextrin and nanocrystal technology for enhancement of solubility and dissolution rate of poorly soluble drug alben-dazole[J]. Journal of Discovery and Therapeutics, 2013, 21(1): 5-14.
[7] 陈鸿雁,金 真,陈善全. β -环糊精与盐酸黄连碱包合物的制备及其结构研究[J]. 中药材, 2012, 35(1): 138-141.
[8] Koontz J L, Marcy J E, Okeefe S F, et al. Cyclodextrin inclusion complex formation and solid-state characterization of the natural antioxidants α -tocopherol and quercetin[J]. Agriculture and Food Chemistry, 2009, 57(4): 1 162-1 171.
[9] Zeng J, Ren Y, Zhou C L, et al. Preparation and physicochemical characteristics of the complex of edaravone with hydroxypropyl- β -cyclodextrin [J]. Carbohydr Polym, 2011, 83: 1 101-1 105.
[10] 曹国良,吴 蘅,崔 萧,等. 环糊精衍生物对呋达帕胺的增溶作用考察[J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(10): 598-601.
[11] 陈荣震,张朝晖,胡晶晶,等. 塞来昔布包合物的制备及其在大鼠体内的药动学[J]. 中国医药工业杂志, 2013, 44(5): 475-478.

(上接第 127 页)

[7] 杨 毅,李 琦. 反相高效液相色谱法(RP-HPLC)测定啤酒中有机酸[J]. 食品与发酵工业, 2003, 29(8): 6-12.
[8] 冯德明,张 洋,赵惠明,等. 反相高效液相色谱法测定黄酒中的有机酸[J]. 中国酿造, 2009(3): 157-161.
[9] 王锦军,张 晔. 反相高效液相色谱同时测定地锦草中四种黄酮类化合物[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(8): 960-964.
[10] 贺小贤,余泽红,丁 勇,等. 利用 RP-HPLC 法快速测定

陕西稠酒中典型有机酸类化合物[J]. 食品科技, 2011, 36(1): 250-253.
[11] 唐苗苗,刘翼祥,毛 婷等. 高效液相色谱法测定北五味子有机酸含量[J]. 食品工业科技, 2012, 33(15): 228-330.
[12] 李少旦,彭卫芳. 反相高效液相色谱法同时测定维生素 B6、烟酰胺和泛酸钙[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(7): 800-802.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0136-05

结合 Mahalanobis 距离的 SUSAN 彩色边缘检测方法研究

卢 军, 谭智仁
(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对 HSI 颜色空间在图像处理和分析方面更加符合人眼的视觉特性,提出了一种结合 Mahalanobis 距离的 SUSAN 彩色图像边缘检测方法.该方法首先将彩色图像从 RGB 空间转换到 HSI 空间,然后以 H、S、I 为变量计算空间中两种颜色的色差距离,结合 SUSAN 算子对边缘进行检测.实验结果表明:此方法可以有效地检测彩色图像的边缘.在保留图像边缘方面,性能优于传统的彩色边缘检测方法.

关键词:彩色图像; HSI 空间; Mahalanobis 距离; SUSAN 算子; 色差; 边缘检测

中图法分类号:TP391 **文献标识码:**A

SUSAN color-edge detection method combined with Mahalanobis distance

LU Jun, TAN Zhi-ren

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China)

Abstract: This passage selected Hue Saturation Intensity(HSI) as image processing and analysis tool for its suitability. A novel SUSAN color edge detection method originated in HSI space was designed, on the foundation of presented Mahalanobis color distance measurement. SUSAN color edge detection method, integrated with SUSAN operator, converted RGB color space to HSI space to detect edge, which takes H, S and I as variables to calculate the distance of the two colors. The experimental demonstrated that the proposed image detection method could detect the color edge effectively. The new method achieved better performance on edge preservation, in comparison of the traditional color edge detection.

Key words: color image; HSI space; Mahalanobis distance; SUSAN operator; color difference; edge detection

0 引言

图像的边缘是图像最基本的特征,是视觉感知的重要线索,同时也是进行图像分析、模式识别等深层次处理的关键步骤.图像的边缘点是指图像中周围像素灰度有阶跃变化或屋顶变化的那些像素

点,即灰度值导数较大或极大的地方^[1].长期以来,人们对图像的边缘检测主要致力于对灰度图像的研究,提出了许多有效的检测方法,主要有 Sobel 算子、Prewitt 算子、Roberts 算子、Log 算子和 Canny 算子^[2].而传统的彩色图像边缘检测方法主要是先将彩色图像转换成灰度图像,然后在灰度图

* 收稿日期:2013-10-23

作者简介:卢 军(1961—),男,山东泰安人,教授,在读博士研究生,研究方向:计算机视觉技术与智能机器人技术

像的基础上进行边缘检测.但研究表明彩色图像却能比灰度图像提供更多的信息,彩色图像与灰度图像大约有 90% 的边缘相同,而剩下的 10% 是在灰度图像中检测不到的^[3].因此这种传统的检测方法就不能准确的将彩色图像边缘检测出来,所以一种有效的彩色图像边缘检测方法就越来越受到人们的关注.

近年来,许多研究人员对彩色图像的边缘检测做了大量的研究,并提出了许多的算法,比如基于四元数卷积的彩色图像边缘检测方法^[4],基于邻域彩色变化矢量场的图像边缘检测技术研究^[5],这些算法复杂度高、运算量大,同时这些算法大多是在 RGB 空间中实现,而 RGB 颜色空间对色彩的感知不均匀,因此不能准确的检测出图像的边缘.为了克服 RGB 颜色空间不均匀,无法有效区分颜色相似性的缺点,选择了更加符合人类视觉特性的颜色空间.而 HSI 颜色空间便是其中的一种,它是从人的视觉系统出发,直接使用颜色的三要素色调(Hue)、饱和度(Saturation)、亮度(Intensity)来描述颜色,各个分量之间互相独立,且与人的感受方式紧密相联.而在 Brown and MacAdam 试验中^[6],已经证实了可以通过 Mahalanobis 距离计算两种颜色的色差.文献^[7]提出了在灰度图像中的最小核值相似区(Smallest Univalve Segment Assimilating Nucleus, SUSAN)边缘检测方法,首先用模板遍历图像,然后计算模板内像素与模板中心像素(核)的灰度差,用核值相似区域的大小来判断模板中心像素是否属于边缘,该算法思想简单,计算量小.因此本文结合 Mahalanobis 距离,提出了一种将改进后的 SUSAN 算子应用到基于 HSI 颜色空间的彩色图像边缘检测算法.实验结果表明,该方法可以很好的利用彩色图像的色调、饱和度和亮度信息,能够有效的检测出彩色图像的边缘.在保留图像边缘方面,性能优于传统的彩色边缘检测方法.

1 HSI 颜色空间

HSI 模型是从人的视觉系统出发,直接使用颜色的三要素色调、饱和度和亮度来建立的. H 为色调,是彩色最重要的属性,决定颜色的本质,由物体反射光线中占优势的波长来决定的; S 为饱和度,是指颜色的深浅和浓淡的程度,与白色比例有关,白色所占比例越高,饱和度越低; I 为亮度,是指人眼感觉光的明暗程度. HSI 颜色空间能够从彩色图像中携带的彩色信息里消去强度分量,因此这种颜

色空间对人类来说更加自然直观^[8].

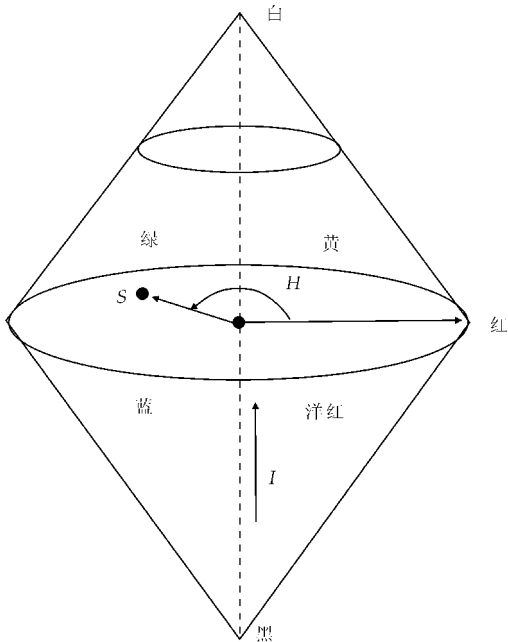


图 1 HSI 模型示意图

如图 1 所示为用一个圆锥空间模型描述的 HSI 彩色空间模型示意图.通常我们把色调和饱和度统称为色度,用来表示颜色的类别和深浅程度.在图中圆锥中间的横截面圆就是色度圆,而圆锥向上或向下延伸的便表示亮度分量. HSI 颜色空间与 RGB 颜色空间只是同一物理量的不同表示法,它们之间可以通过一定的算法相互之间进行转换.给定一幅 RGB 格式的图像,每一个 RGB 像素的 H 分量可以用下面的公式得到:

$$H = \begin{cases} \theta, (B \leq G) \\ 360 - \theta, (B > G) \end{cases} \quad (1)$$

式中, $\theta = \arccos \{ (1/2)[(R - G) + (R - B)] / [(R - B)^2 + (R - G)(G - B)]^{1/2} \}$. 饱和度分量由下列公式给出:

$$S = 1 - \frac{3}{(R + G + B)} [\min(R, G, B)] \quad (2)$$

最后,亮度分量为:

$$I = \frac{1}{3}(R + G + B) \quad (3)$$

假定 RGB 值归一化为 $[0, 1]$ 范围内,则色调可以通过式(1)得到的值除以 360° 归一化为 $[0, 1]$ 范围内,而其它两个 HSI 分量已经在 $[0, 1]$ 范围之内^[9].

从上式可以看出 HSI 存在几个重要的特点:首先 HSI 颜色模型中的 I 分量与图像的彩色信息无关,所以在一些亮度变化的环境中非常有用^[10];其次是 H 与 S 分量和人的视觉系统感受颜色的方式密切相关,这对于区分颜色色差不大的物体特别

适用. 这些特点就使得 HSI 颜色空间比 RGB 彩色空间更加符合人的视觉特性. 此外, 由于 HSI 空间中亮度和灰度具有可分离特性, 使得图像处理和机器视觉中大量灰度处理的算法都可以在 HSI 彩色空间中方便地使用.

2 色差的定义

色差的度量在彩色图像边缘检测中是非常重要的. 从本质上来说, 它是指两种颜色之间相似性的度量, 色差大代表颜色相似性小, 色差小则代表颜色相似性大. 而在 Brown and MacAdam 试验中, 已经证实了可以通过 Mahalanobis 距离计算两种颜色的色差.

Mahalanobis 距离通常用在模式识别里, 是表示两个或多个相关变量所定义空间中两点的距离. Mahalanobis 距离的定义: X_1, X_2, \dots, X_n 是 n 个相关变量, 则它的表达式为:

$$\Delta d = \sqrt{[\Delta X_1 \quad \Delta X_2 \quad \dots \quad \Delta X_n] A^{-1} B} \tag{4}$$
$$A = \begin{bmatrix} \delta_{X_1, X_1} & \delta_{X_1, X_2} & \dots & \delta_{X_1, X_n} \\ \delta_{X_2, X_1} & \delta_{X_2, X_2} & \dots & \delta_{X_2, X_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \delta_{X_n, X_1} & \delta_{X_n, X_2} & \dots & \delta_{X_n, X_n} \end{bmatrix}^{-1}, B = \begin{bmatrix} \Delta X_1 \\ \Delta X_2 \\ \dots \\ \Delta X_n \end{bmatrix},$$

δ_{X_i, X_j} 表示 X_i, X_j 两个变量的协方差.

那么以 R、G、B 为变量计算 Mahalanobis 距离可以表示成:

$$\Delta d = \sqrt{[\Delta R \quad \Delta G \quad \Delta B] \begin{bmatrix} \omega_{R,R} & \omega_{R,G} & \omega_{R,B} \\ \omega_{G,R} & \omega_{G,G} & \omega_{G,B} \\ \omega_{B,R} & \omega_{B,G} & \omega_{B,B} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta R \\ \Delta G \\ \Delta B \end{bmatrix}} \tag{5}$$

由于 $\omega_{R,G} = \omega_{G,R}, \omega_{R,B} = \omega_{B,R}, \omega_{G,B} = \omega_{B,G}$, 所以 Mahalanobis 距离又可以写成:

$$\Delta d = (\omega_{R,R} \Delta R^2 + \omega_{G,G} \Delta G^2 + \omega_{B,B} \Delta B^2 + 2\omega_{G,R} \Delta R \Delta G + 2\omega_{B,R} \Delta R \Delta B + 2\omega_{B,G} \Delta B \Delta G)^{1/2}$$

假设, 变量 R、G、B 之间不相关, 则 $\omega_{G,R} = \omega_{B,R} = \omega_{B,G} = 0$, 上式就可以简化成

$$\Delta d = \sqrt{\omega_{R,R} \Delta R^2 + \omega_{G,G} \Delta G^2 + \omega_{B,B} \Delta B^2} \tag{6}$$

1994 年, CIE 提出了一种新的色差计算公式 CIE94

$$\Delta E_{94}^* = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{K_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{ab}^*}{K_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H_{ab}^*}{K_H S_H}\right)^2} \tag{7}$$

从(7)式可以看出, 若将(6)式中的变量改成 ΔL^* 、 ΔC_{ab}^* 和 ΔH_{ab}^* , 并且令 $\omega_{R,R} = \left(\frac{1}{K_L S_L}\right)^2, \omega_{G,G} = \left(\frac{1}{K_C S_C}\right)^2, \omega_{B,B} = \left(\frac{1}{K_H S_H}\right)^2$, 可以发现公式(6)和

(7)显然是一致的, 这就说明了用 Mahalanobis 距离来计算色差, 与 CIE 色差公式有异曲同工之处. 所以, 类似的在 HSI 颜色空间中使用 H、S、I 为变量计算 Mahalanobis 距离来判断色差.

$$\Delta d = \sqrt{\omega_{H,H} \Delta H^2 + \omega_{S,S} \Delta S^2 + \omega_{I,I} \Delta I^2} \tag{8}$$

3 边缘检测

3.1 SUSAN 算法原理

在介绍 SUSAN 算法之前, 首先介绍 USAN 角点检测准则. 如图 2 所示, 用一个圆形模板遍历图像, 计算模板内每一个像素与中心像素(核)的灰度差值, 若这个差值小于所设定的阈值 t 时, 则认为该像素与模板中心(核)有近似的灰度, 由这样的像素点所构成的区域就称之为 USAN, 当圆形模板完全处在图像前景或背景中时, USAN 区域面积最大(如图 2 中 e 所示); 当模板慢慢靠近边缘图像时, USAN 区域面积逐渐变小(如图 2 中 c 和 d 所示); 当模板中心处在边缘时, USAN 区域面积为整个圆形模板面积的一半(如图 2 中 b 所示); 当核心处于角点时, USAN 区域面积最小(如图 2 中 a 所示). 基于这一原理, S. M. Smith 和 J. M. Brady 在他们的试验中, 就提出了一种最小核值相似区(SUSAN)算法^[7], 该方法原理简单, 不需要计算图像的梯度, 因此降低了计算量, 而且还能很好地检测图像的边缘.

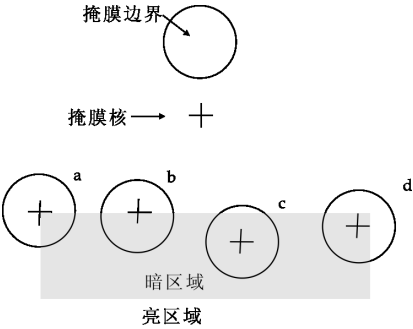


图 2 USAN 角点检测原理

SUSAN 边缘检测算法的基本思想是通过使用一个近似圆的模板来遍历整个图像(这里采用的是 5×5 圆形模板), 计算模板内每一个像素与中心像素(核)的灰度差值, 当这个差值小于所设定的门限 t 时, 则认为该像素与模板中心(核)有近似的灰度, 当差值大于门限 t 时, 则判定该点不属于核值相似区, 计算公式如下:

$$c(r, r_0) = \begin{cases} 1 & \text{if } |I(r) - I(r_0)| \leq t \\ 0 & \text{if } |I(r) - I(r_0)| > t \end{cases} \tag{9}$$

式中 r_0 表示模板中心(核)的像素, r 表示模板

内的像素, $I(r_0)$ 表示模板中心像素点的灰度值, $I(r)$ 表示模板内像素点的灰度值, $c(r, r_0)$ 为模板内像素是否属于 USAN 区域的判别函数, $|I(r_0) - I(r)|$ 表示两个像素之间的灰度差, t 为灰度阈值, 通过大量的实验证明, t 通常取 27.

USAN 的大小就是统计圆形模板内与模板中心像素灰度值相近的所有像素点个数, 因此, 该区域的计算公式如下:

$$n(r_0) = \sum_r c(r, r_0) \quad (10)$$

将 n 与一个给定的门限 g 进行比较, SUSAN 的边缘检测就是将 g 设定为 n_{\max} (圆形像素区域内像素点的总和) 的 0.75 倍^[7], 通过下列计算公式来产生图像边缘的响应函数.

$$R(r_0) = \begin{cases} g - n(r_0) & \text{if } n(r_0) < g \\ 0 & \text{if } n(r_0) \geq g \end{cases} \quad (11)$$

3.2 提出的基于 HSI 模型的彩色图像边缘检测算法

在 HSI 颜色空间的彩色图像中, Mahalanobis 距离作为两种颜色的色差度量, 应用改进的 SUSAN 算子遍历整个图像检测彩色边缘^[11]. 首先将彩色图像从 RGB 颜色空间转换成 HSI 颜色空间, 然后用一个 5×5 的圆形模板遍历彩色图像, 计算模板内每一个像素与模板中心像素(核)的 Mahalanobis 距离, 并设定一个判断阈值 t , 当计算得到的色差小于阈值 t 时, 则认为该像素点与模板中心像素点颜色相似, 属于 USAN 区域; 否则, 则认为该像素点不属于 USAN 区域. 如公式(9)所示, $c(r, r_0)$ 则作为判别模板内像素是否属于 USAN 区域的函数, 通过大量的实验测试, 当 T 取 0.12 时有比较好的检测效果. 然后根据公式(10)计算模板中心像素点处 USAN 区域面积的大小, 设定一个门限 g , 依据公式(11)就可以判断模板中心像素点是否属于边缘点. 通过此方法, 依次去遍历整个彩色图像就能够有效的检测出彩色图像的边缘, 由于不需要计算图像的梯度, 因此计算量较小, 检测效率较高^[12].

4 实验及分析

上述方法已经采用 matlab 编程实现, 并进行了实验测试, 将实验结果与传统的几种彩色图像边缘检测方法进行了对比分析. 这些传统的方法有 Sobel 边缘检测算法, Canny 边缘检测算法和传统 SUSAN 边缘检测算法. Sobel 彩色边缘检测算法首先将彩色图像转换成灰度图像, 然后分别用水平

和垂直的 Sobel 算子对灰度图像进行卷积, 得到它的水平梯度分量 G_x 和垂直梯度分量 G_y , 梯度的幅值为 $G = \sqrt{G_x^2 + G_y^2}$, 如果灰度图像的某个像素点处的梯度幅值大于阈值 70, 则认为此点是边缘点; 否则, 它为非边缘点. Canny 彩色图像边缘检测, 是在灰度化之后的图像中首先利用高斯滤波器平滑图像, 然后用一阶偏导的有限差分来计算梯度的幅值和方向, 再对梯度幅值进行非极大值抑制, 最后利用双阈值算法进行检测并连接边缘. 而传统的 SUSAN 方法也是对灰度化之后的图像进行边缘检测. 而本文所提出的算法先将彩色图像从 RGB 颜色空间转换成 HSI 颜色空间, 再利用公式(8)、(9)、(10)和(11)来检测彩色图像的边缘. 上述 4 种方法的边缘检测结果如图 3 所示.

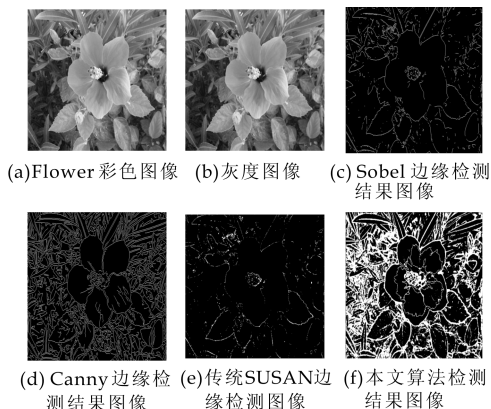


图 3 Flower 图像的边缘检测结果

从图 3 中(c)中 Sobel 检测算子和(e)中传统 SUSAN 边缘检测算子可以发现对于对比度较低, 亮度差异较小的灰度图, 不能很好的检测出图像的某些边缘, 而(e)所示的 Canny 算子在灰度图像中的检测效果要优于这两种方法. 由图(f)显示, 可以发现本文所提出的算法能够直接利用彩色图像的色度和亮度信息, 有效的检测出在灰度图中难以检测出的某些对比度较低的边缘信息, 比如叶、花和茎的边, 由此可见, 这种方法的检测效果都要优于前面所提到的几种传统的基于灰度图像的彩色图像边缘检测方法. 本文算法在 HSI 空间中充分利用了彩色图像的色调、亮度和饱和度信息, 选取合适的色差阈值, 对于不同的彩色图像, 都能够有效的检测出彩色边缘.

5 结束语

本文选择了符合人眼视觉特性的 HSI 颜色空间对彩色图像的边缘进行检测, 并提出了利用 Mahalanobis 距离作为两种颜色的色差度量, 在此基

础上将改进的 SUSAN 算子应用到基于 HSI 颜色空间的彩色图像边缘检测方法. 通过设定阈值进行比较判定当前像素点是否属于 USAN 区域, 然后进一步判定是否属于边缘点. 实验结果表明, 该方法能够充分的利用彩色图像的色调、饱和度和亮度信息, 是一种有效的彩色图像边缘检测方法. 检测效果要优于基于灰度图像的传统彩色边缘检测方法.

参考文献

[1] 张 铮, 王艳萍, 薛归降, 等. 数字图像处理与机器视觉- Visual C++ 与 Matlab 实现[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2010: 335-336.

[2] Canny J. A computational approach to edge detection[J]. IEEE Transaction on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1986, 8(6): 679-698.

[3] 田军委, 黄永宣. 基于熵约束的快速 FCM 聚类多阈值分割算法[J]. 模式识别与人工智能, 2008, 21(2): 221-226.

[4] Sangwine S J. Color image edge detector based on quaternion convolution [J]. Electronic Letters, 1998, 34 (10):

969-971.

[5] 刘思远, 李晓峰, 李在铭. 基于邻域彩色变化矢量场的图像边缘检测技术研究[J]. 计算机应用研究, 2007, 24(7): 290-291.

[6] 原春锋, 王传旭, 张祥光, 等. 光照突变环境下基于高斯混合模型和梯度信息的视频分割[J]. 中国图象图形学报, 2007, 12(11): 2 068-2 072.

[7] Smith S M, Brady J M. SUSAN-A new approach to low level image processing[J]. International Journal of Computer Vision, 1997, 23(1): 45-78.

[8] 李贵俊, 刘正熙, 游志胜, 等. 一种基于色差和彩色归一化的车身颜色识别算法[J]. 计算机应用, 2004, 24(9): 47-49.

[9] 叶齐祥, 高 文, 王伟强, 等. 一种融合颜色和空间信息的彩色图像分割算法[J]. 软件学报, 2004, 15(4): 522-530.

[10] 景晓军, 李剑锋, 刘郁林. 一种基于三维最大类间方差的图像分割算法[J]. 电子学报, 2003, 31(9): 1 281-1 285.

[11] 郭 阳, 徐心和. 在基于形状信息的视觉识别中颜色信息的应用[J]. 仪器仪表学报, 2006, 27(S): 758-759.

[12] 宗常进, 毕军涛, 董军宇. 基于离散小波变换的信号分解算法研究[J]. 计算机工程与应用, 2009, 45(8): 165-167.

(上接第 131 页)

[2] 程江峰, 何国庆. 蜂窝陶瓷固定化酵母细胞生物催化剂制备过程研究[J]. 食品科学, 2003, 24(5): 91-94.

[3] 朱华清, 廖润华, 梁立强. 多孔陶瓷的微生物固定化性能分析及探讨[J]. 中国陶瓷工业, 2005, 12(6): 22-25.

[4] Diez J, Martinez J P, Mestres J, et al. Myxobacteria: natural pharmaceutical factories[J]. Microb Cell Fact, 2012, 11: 52-54.

[5] Roche H, Yelle L, Cognetti F, et al. Phase clinical trial of ixabepilone (BMS-247550), an epothilone B analog, as first-line therapy in patients with metastatic breast cancer previously treated with anthracycline chemotherapy[J]. J Clin Oncol, 2007, 25(23): 3 415-3 420.

[6] 曹文瑞. 纤维堆囊菌 GSUV-205 发酵生产埃博霉素过程中关键因子的探索及优化[D]. 济南: 山东大学, 2011.

[7] 高如琴, 郑水林, 刘 月, 等. 硅藻土基多孔陶瓷的制备及其对孔雀石绿的吸附和降解[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(1): 21-29.

[8] 巫红平, 吴任平. 硅藻土基多孔陶瓷的制备及研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(4): 641-645.

[9] 赵玉华, 贾 莹, 张 旭. 改性滤料去除有机物静态吸附试验研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2007, 23(5): 814-817.

[10] 龚国利. 粘细菌的 Genome shuffling 育种技术及其埃博霉素的高产菌株改良[D]. 济南: 山东大学, 2007.

[11] 钱乐天, 周逸卿, 邹珍友, 等. 微生物扫描电镜样品清洗方法的改进与固定干燥方法的比较[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(23): 86-88.

[12] 蔡元峰, 薛纪越. 安徽官山两种缕石粘土的成分与红外吸收光谱[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 23-29.

[13] 闻 轲. 矿物红外光谱学[M]. 1 版. 重庆: 重庆大学出版社, 1989: 89-104.

[14] 刘 敏. 粘细菌纤维堆囊菌的多细胞行为及纤维素酶分析[D]. 济南: 山东大学, 2002.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0141-06

交通系统中信号灯的 FPGA 实现研究

张 昭¹, 樊 迪², 张开生³

(1. 陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 河北工业大学 信息工程学院, 天津 300401; 3. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:交通系统中车辆的控制一直是被广泛关注的话题,如何灵活控制信号灯,并且使车辆控制达到最优化的效果,这需要综合运用现代电子技术与通讯技术等手段来实现交通运输。FPGA 系统由于其自身的并行结构,有着相对灵活和高速处理数据的优势,本设计通过用 VHDL 硬件电路描述语言编程,完成倒计时器和状态转换等程序设计,实现对 LED 灯及 7 段数码管的直接控制,最后在 Quartus II 软件平台下进行编译和仿真,并通过 Cyclon 系列器件模拟实现,解决了使用单片机引脚有限的问题,使 FPGA 在信号灯控制中发挥了重要作用。

关键词:VHDL; FPGA; EDA; 交通灯控制; Quartus II

中图法分类号:TP368.4 **文献标识码:**A

Research and implementation of transportation system at the intersection signal lamp on FPGA

ZHANG Zhao¹, FAN Di², ZHANG Kai-sheng³

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Information Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 3. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:The vehicle control in transportation system has been a widely concerned topic, using a flexible method to optimize the vehicle system control,which requires the integrated use of modern electronic technology and communication technology and other means to achieve. Due to the parallel structure in the FPGA system, it has advantages of relatively flexible system and high-speed data processing. This design use the wide used VHDL hardware description language in the programming, then design a countdown timer and a state transition program and so on, using these to achieve real-time control of an intelligent transportation system at the intersection signal lamp. Finally, using Quartus II software platform process the design files and simulation by Cyclone series. It solved the problem of the limited pins in Single-Chip, meanwhile, the FPGA played an important role in the signal lamp control.

Key words:VHDL; FPGA; EDA; traffic lights control; Quartus II

* 收稿日期:2013-09-27
基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(12JK0521)
作者简介:张 昭(1963—),女,江苏沛县人,高级工程师,研究方向:智能控制材料

0 引言

由于设计交通灯的方案有很多,目前比较成熟的方案中,控制器的设计可以用到 51 单片机作为控制核心^[1],也可以采用 EDA 技术,用 FPGA 实现控制和倒计时器的设计^[2-5],本文就是采用后者的技术,直接驱动 LED 灯和数码管,这样也省去了外部硬件驱动电路的设计.通过 VHDL 语言编程控制信号灯的时序变化,采用多进程的设计和主程序调用各功能模块的方法实现上述各项功能,之后利用软件平台对设计系统进行仿真^[6],在以往的仿真过程中经常采用 Max+Plus II 进行仿真,本文考虑到 Max+Plus II 相对于 Quartus II 来说比较传统,其软件的发展前景和应用的广泛性都在 Quartus II 之下,Quartus II 软件含有 FPGA 设计所有阶段的解决方案,不存在人工接线的问题,所以故障率低、可靠性好,更提供了对一些新器件和新技术的支持,是设计者能够轻松全面的介入到设计的每个环节,所以在编译仿真时选取了 Quartus II 9.1 软件平台,最后根据得到的仿真波形,就可以直接的观察出程序的功能实现是否符合研究要求.

1 智能交通控制系统结构分析

FPGA 系统设计的相关技术很多,包括了 FP-

GA 的结构原理,电路硬件设计与调试,硬件描述语言(HDL),开发工具 EDA 软件,仿真验证技术以及 FPGA 和其他处理器的互联接口技术等^[7-10].进行 VHDL 设计实现时,首先考虑到大多数情况是通过自动控制的方式指挥交通,所以为了使系统正常运行,电路中必须有一个稳定的时钟源,再用分频器得到想要的时钟频率,并且可以通过计数器转换成 BCD 码显示出来,其中可以用到七段显示器,之后根据不同的功能模块进行设计,并且利用软件平台对设计系统进行仿真.

2 系统程序模块分配

按所需时序控制变化,在整个系统中可以按照功能分为几个不同的模块^[11-12],分别有分频模块、计数模块、状态控制模块、分位显示模块和译码驱动模块,各个模块之间的连接如图 1 所示.其中,计数模块里包含了一个 24 h 的时钟控制器部分,它是为了实现夜间信号变化而存在的模拟时钟.状态控制模块类似于一个状态机,由主控时序逻辑进程和组合逻辑进程两个部分组成,通过状态控制模块改变二极管的显示情况,而倒计时则由分位译码后的二进制数输出给 7 段数码管后显示出来.

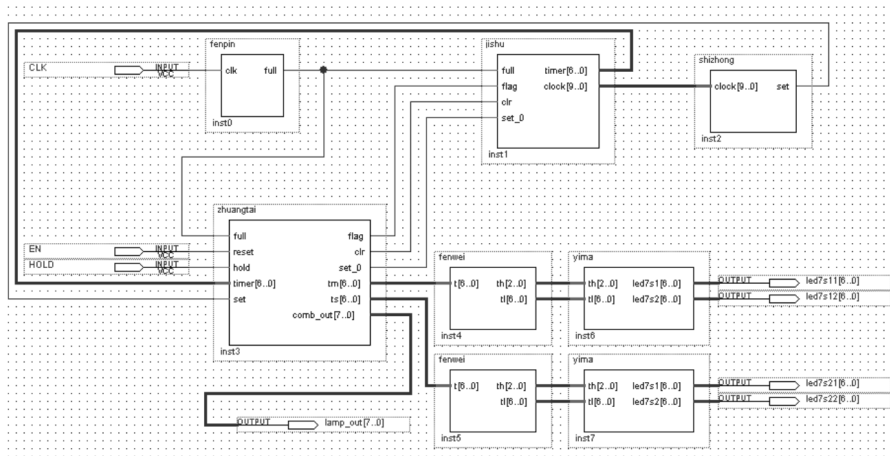


图 1 系统原理图

2.1 分频和计数模块

此模块是为了产生所需倒计时的秒数,将输入的 clk 信号分频为所需的 1 Hz,在选取有源晶振时为保证时钟的准确度,晶振频率不能过小.本课题中用到的有源晶振是 100 kHz,已经可以满足钟表所需的频率,所以设计时应在经过 105 个 clk 上升

沿后 full 信号发生跳变,产生一个脉冲,这样 full 信号就是一个周期为 1 s 的时钟信号,且信号没有按照常规的占空比为 50% 的时钟信号设计,而是一个一个相隔时间为 1 s 的脉冲.

计数模块主要实现累加循环计数,在时钟 full 的驱动下,计数值 timer 不断自加,当达到一规定

数值时计数返回到 0, 开始新一轮的计数, 其中规定数值就是信号灯所有状态循环一遍所需要的时间. 考虑到一共六个状态都需要计时, 如果采用六个计时器的话对资源是一种浪费, 所以用一个通用的计数器, 运行到某一状态就开始对这一状态进行计时. 另外, 在数码管显示倒计时时, 数字应不断减少, 而本课题为了便于通用计时器的设计, 采用的是加法计数器, 所以在状态转换模块中执行的计数时间是用倒计时总数减去 timer 当前的数, 这样就可以依次得到递减的数值.

2.2 状态转换模块

状态控制模块类似于一个状态机, 由两部分组成, 分别是主控时序逻辑进程和组合逻辑进程, 不论当前状态如何, 时序逻辑进程只将当前状态转换为下一状态, 只有当来自时序逻辑进程的信号改变时, 组合逻辑进程才开始执行. 图 2 是整个模块的状态转换图, 输入输出按照时序图的流程, 可以将整个时序变换分割为六个状态, 在倒计时计数达到规定时间时发生状态变化. 由于主路和支路的信号灯共有 8 个, 所以在程序中设定一个八位的输出信号 comb_out, 从高位到低位分别依次控制主路直行绿灯, 主路左转绿灯, 主路黄灯, 主路红灯, 支路直行绿灯, 支路左转绿灯, 支路黄灯, 支路红灯. 其中高电平代表灯亮, 低电平代表灯灭.

考虑到夜间黄灯闪烁的情况, 应再添加一个 S6 夜间状态, 当模拟时钟到达 22 点时, 不论现在处于什么状态, 都要跳转到 S6 状态开始两个路口同时黄灯闪烁, 并且倒计时每一位全部显示为 0, 最后在 6 点时再跳转回初始状态.

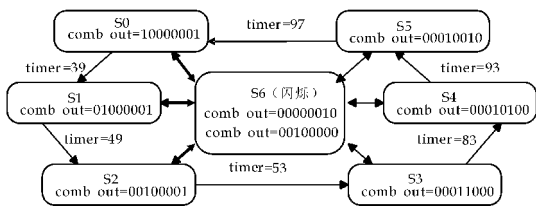


图 2 状态转换图

2.3 分位和译码模块

分位模块的设计主要是将灯亮的时间拆分成十位和个位后分别通过两个 7 段数码管显示出来, 在本设计中灯亮时间最长为 58 s, 程序中 tm、ts 分别为主路和支路的倒计的时间, 分别把他们分为十位 thm、ths 和个位 tlm、tls 两个数组合表示一个十进制数, 从而实现了分位功能. 如图 3 所示是基本分位模块 t 分位的过程图.

分位后, 通过对照 7 段数码管显示的对应二进制码, 对应相应的译码数值, 将十位和个位分别由 7 段数码管显示出来, 这就完成了倒计时的显示功能.

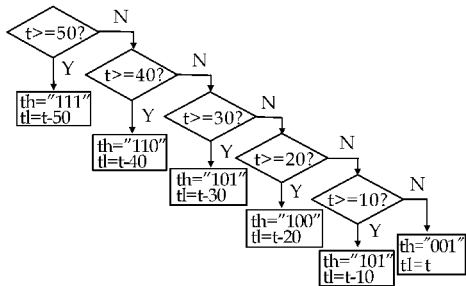


图 3 分位模块设计图

3 芯片连接设计

考虑到智能交通未来的发展情况和本文应用于实际的成本问题, 本系统选用的是 Alter 公司生产的 Cyclone 系列的 EP1C6Q204C8 芯片, 是新一代采用 SRAM 工艺的中等规模 FPGA 芯片, 成本相对较低. EP1C6Q204C8 具有 5 980 个逻辑单元, 完全能够满足用户逻辑的需要, 内嵌有 20 个 M4K RAM 嵌入式存储器块和两个 Pll, 可以为系统提供时钟信号, 大大降低了系统的时钟延时, 并且最大支持 185 个用户 I/O 管脚资源, 能够提供足够的各类接口^[16]. 在完成之前的编译与仿真后, 选择 EP1C6Q204C8 芯片为设计文件进行管脚分配并编译整个工程文件, 最后完成系统的原理图设计.

4 仿真结果与比较

4.1 功能仿真

图 4~图 7 为不同条件下的仿真波形. 根据仿真波形可以看到当复位开关按下, EN 变为低电平的一段倒计时全部归零, 状态保持在初始状态, 当开关再次弹起时, 开始从初始状态的正常信号灯运转.

紧急情况功能用一个 HOLD 信号来控制, 当 HOLD 为高电平时正常运行, 为低电平时各方向红灯均亮起, 所有车辆禁止通行, 并且所有数码管显示暂停倒计时, 等 HOLD 又跳回高电平时继续运行, 仿真波形如图 6 所示. 另一个夜间指示的仿真波形如图 7 所示, 到了 22 点时所有路口黄灯开始交替闪烁, 倒计时数码管始终显示时间为零.

4.2 时序仿真

功能仿真正确后, 可以加入延时模型, 将

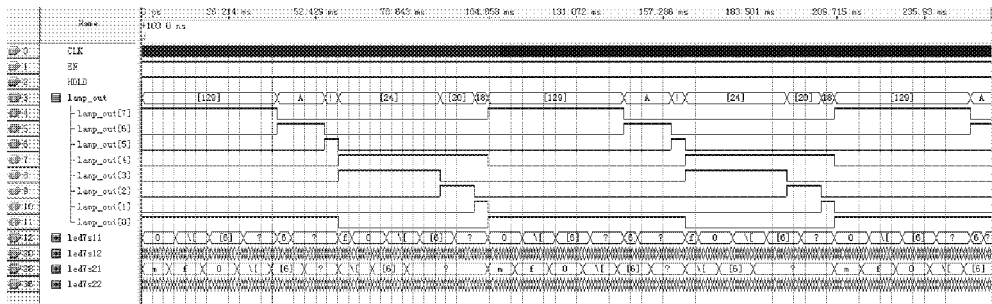


图 4 信号灯正常指示仿真波形

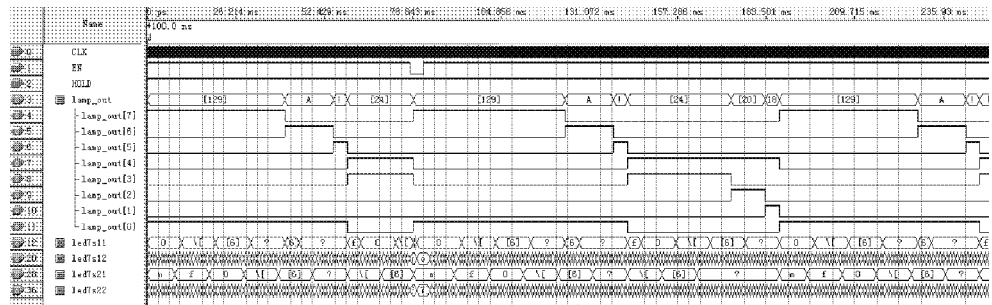


图 5 发生复位时仿真波形

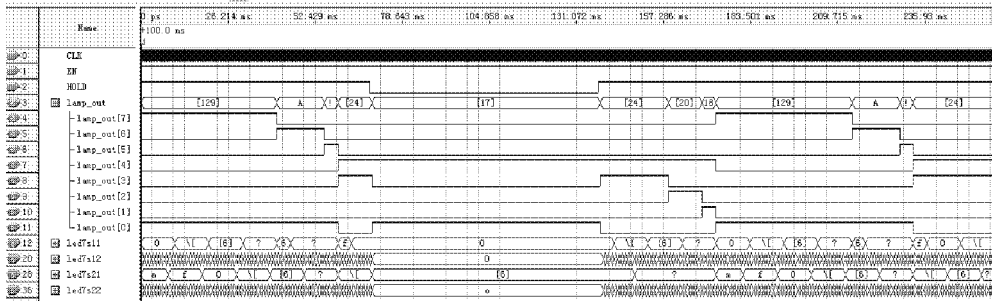


图 6 紧急情况时仿真波形

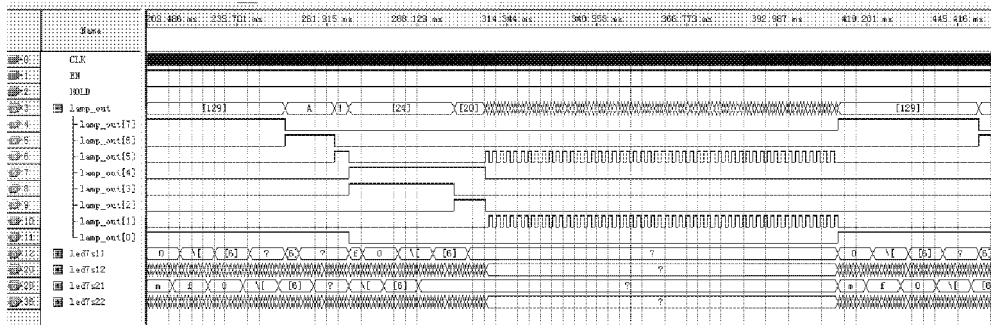


图 7 夜间指示时仿真波形

Simulation mode 选为 Timing 模式进行时序仿真。

在设计好工程文件后,首先要进行工程的约束,约束主要包括器件选择、管脚分配及时序约束等。时序约束属于较为高级的应用,通过时序约束可以使工程设计文件的综合更加优化。在选择器件

系列以及器件的型号后就可以为设计文件进行管脚分配了,按照需求进行管脚定义,最后再编译整个工程文件,就可以下载到硬件了。在设计中没有用到的管脚很容易导致系统程序运行不正常,因此对于一些未使用的 FPGA 管脚一定要将其设为三态输入,以隔离其它电信号的干扰。

通过时序仿真结果可以看到,信号灯正常交替运转时的波形和夜间黄灯闪烁的波形正确,波形如图 8 和图 9 所示。

从两个特殊状态的时序仿真看到,从 EN 和 HOLD 给出信号到波形发生变化之间产生了一定

的延时,但是并没有影响系统的功能实现。图 10 和图 11 所示分别是通过放大工作区和拖动时间测量游标观察两个特殊状态的波形延时情况,尽管输出相对于开关信号存在一定延时,但输出结果是正确的,符合设计要求,不影响系统功能的实现。

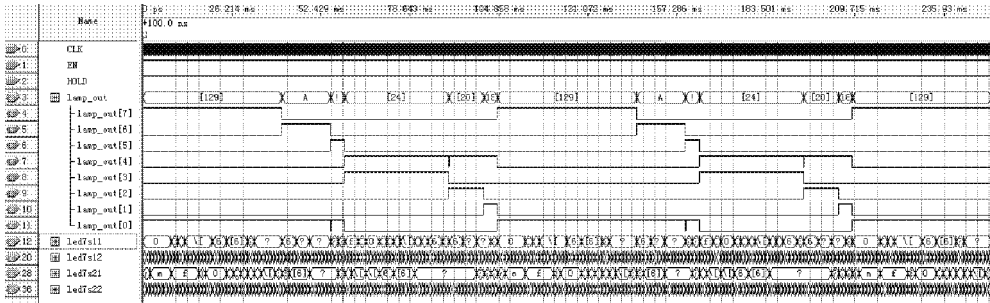


图 8 信号灯正常指示仿真波形

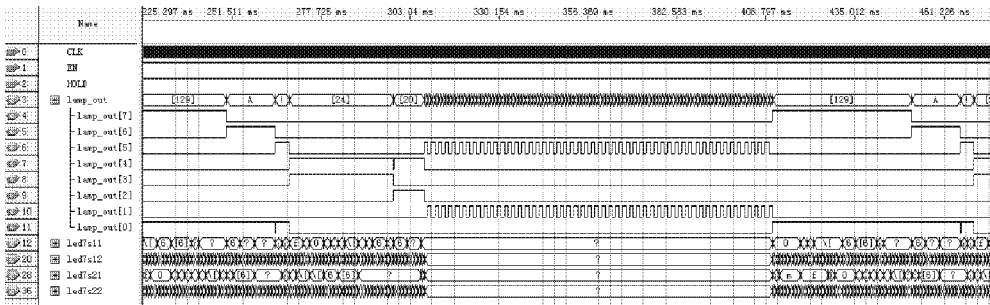


图 9 夜间模式的时序仿真波形

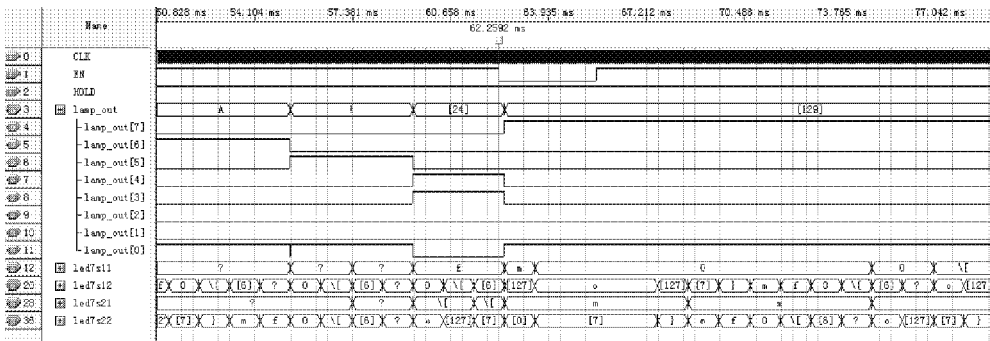


图 10 发生复位时的波形延时

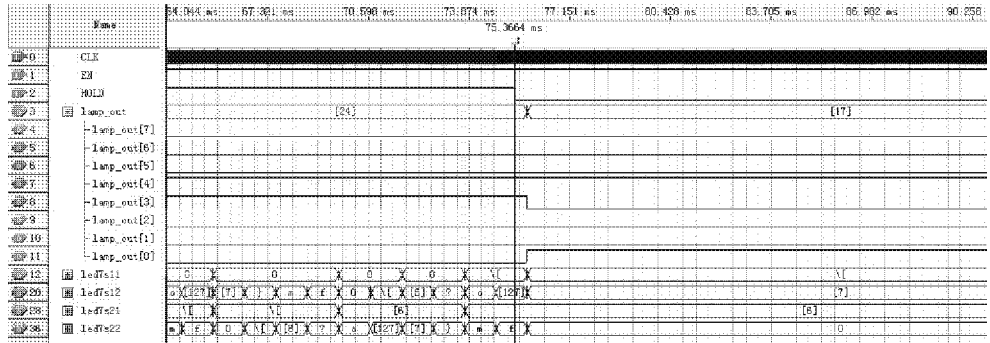


图 11 紧急情况下的波形延时

功能仿真并不包含延迟,而时序仿真则会根据具体的器件参数配置及资源使用情况将延时仿真

出来。功能仿真主要用于验证工程设计文件逻辑的正确性,而时序仿真更能体现真实的硬件运行过程

中设计文件的执行过程. 在进行时序仿真时, 如果改变了设计程序或者管脚的配置, 就会出现没有波形的情况, 这时候就要重新对设计分析与综合, 包括程序的汇编和管脚的适配, 之后才能进行时序分析. 时序仿真更侧重观察信号的延时, 所以在波形图中网格的大小应该适当调小来观察延时程度.

在进行了功能仿真和时序仿真之后就可以开始物理综合于硬件的下载了, 可以用仿真软件中的 Assembler 为整个系统设计建立编程文件, 通过编程器将设计下载到 FPGA 芯片中.

5 结束语

传统的交通灯控制系统大多数由单片机或 PLC 来实现, 而本文在设计过程中, 综合运用了 FPGA 的相关知识和 EDA 技术, 并利用 VHDL 硬件描述语言编程, 最后借助 Quartus II 软件平台对系统进行编译及仿真测试. 随着 EDA 技术的发展和应用领域的扩大与深入, 它在日常生活中的重要性日益突出, 其中交通信号灯的的控制就是与人们生活息息相关的常见应用之一, 本文的设计研究具有一定的实用性, 对城市交通的畅通起到了重要作用. 采用 EDA 技术实现交通灯控制电路的设计方案可以有效的克服传统的交通灯控制的缺点, 采取自顶而下的设计思路, 从设计思路、描述方法及语句运用上对电路进行多方面的优化设计, 通过电路优化设计, 可以使用规模更小的可编程逻辑芯片, 从而降低系统成本. 本文采用的相关技术不仅可以大大缩短开发研制周期, 提高设计效率, 还使整个系统具有灵活应变能力, 并且性能稳定, 实现简单, 有效降低了数字系统的设计难度, 易于发现错误并进行修改.

参考文献

[1] Wu L, Liu J X, Min D. Single chip fuzzy control system based on mixed-signal FPGA intelligent human-machine systems and cybernetics[C]//2009 International Confer-

ence on Intelligent Human-Machine. Hangzhou: IEEE Conference Publications, 2009: 397-400.

[2] Zhu Hao, Wang Mulan, Su Wei, et al. Design of servo system intelligent control chip based on FPGA[J]. Advanced Materials Research, 2012, 542-543: 949-952.

[3] 谭会生. 基于 FPGA 的网络通讯流量模糊控制器的实现[J]. 测试技术学报, 2011, 25(5): 421-426.

[4] Liu zhenggang, Xiong jialong, Zhou mingyun, et al. FPGA-based dual-mode traffic lights system design[C]//2009 First International Conference on Information Science and Engineering. Nanjing: IEEE Computer Society, 2009: 558-561.

[5] Li li, Song jingyan, Wang feiyue. New developments and research trends for intelligent vehicles[J]. IEEE Intelligent Systems, 2005, 20(4): 10-14.

[6] Xu C F, Yuan Y, Wang J J. A new method for FPGA development[C]//2011 International Conference on Information Science and Technology. Nanjing: IEEE Computer Society, 2011: 314-317.

[7] Lee P S, Lee C S, Lee J H. Development of FPGA-based digital signal processing system for radiation spectroscopy[J]. Radiation Measurements, 2013, 48: 12-17.

[8] Liu C R, Zhang S Y. Hydro-generating unit axis intelligent detection system design based on single-chip microcomputer[C]//2011 International Conference on Consumer Electronics, Communications and Networks. Xianning: IEEE Conference Publications, 2011: 402-405.

[9] Moon Y S, Roh S H, Jo K H, et al. A study on the development of servo motor control IP core based on FPGA[J]. Journal of Korean Institute of Intelligent Systems, 2010, 20(4): 562-568.

[10] Weber J, Chin M, Timossi C, et al. Hardware and software development and integration in an FPGA embedded processor based control system module for the ALS[C]//2007 IEEE Particle Accelerator Conference. Albuquerque: IEEE Conference Publications, 2007: 503-505.

[11] Zhao haimeng, Zheng xifeng, Liu weiya. Intelligent traffic control system based on DSP and nios II[C]// International Asia Conference on Informatics in Control, Automation and Robotics, CAR'09. Bangkok: IEEE Computer Society, 2009: 90-94.

[12] 杨晓慧, 杨 旭. FPGA 系统设计与实例[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2010: 13-22.



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0147-04

基于混合核函数 PLS 的氧化铝粉流量预测

胡 羽^{1,2}, 张 洁^{3,4}

(1. 兰州理工大学 能源与动力工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州职业技术学院 机电工程系, 甘肃 兰州 730070; 3. 兰州理工大学 数字制造技术与应用省部共建教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730050; 4. 兰州理工大学 机电工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘 要:为了解决氧化铝粉流量需要在线实时预测的问题,提出了一种基于混合核函数 PLS 的软测量建模方法,建立了混合核函数 PLS 的氧化铝粉流量预测模型,经采用工业现场数据仿真研究,说明该模型具有算法简单、有较高的预测精度,并兼具了全局及局部核函数的优点,能满足氧化铝粉流量的在线测量要求。

关键词:核函数; 软测量; 混合核函数 PLS; 氧化铝粉流量

中图法分类号:TP216

文献标识码:A

Forecasting of alumina powder flow based on PLS with mixed kernel

HU Yu^{1,2}, ZHANG Jie^{3,4}

(1. College of Energy and Power Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou Vocational Technical College, Lanzhou 730070, China; 3. Key Laboratory of Digital Manufacturing Technology and Application, Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 4. College of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract:In order to solve the problem of the demand of alumina powder flow needing real-time prediction, soft sensor modeling method based on mixed kernel partial least squares (MKPLS) was proposed. PLS models with mixed kernel function were created and used to forecast alumina powder flow. The simulation results of industrial field data, showed that this method features algorithm is simple, high prediction accuracy and more excellent properties because of its both local and global characteristics, so the proposed method can satisfy the requirements of on-line measurement of alumina powder flow.

Key words:kernel function; soft sensing; mixed kernel PLS; alumina powder flow

0 引言

现代大型预焙槽铝电解生产中,氧化铝输送是非常重要的一个环节,直接影响着电解槽的正常生产.氧化铝输送系统作为现代大型铝电解生产的重要

要组成部分,对铝电解节能减排的作用越来越重要。

在氧化铝输送过程中,需要对铝电解中的氧化铝粉流量作为主要参数进行在线精确测量,而应用于氧化铝生产的在线分析仪表由于受到精度不高、

* 收稿日期:2013-10-17

基金项目:国家自然科学基金项目(60964003)

作者简介:胡 羽(1980—),男,安徽当涂人,讲师,研究方向:软测量方法与应用

价格昂贵、无法适应恶劣的现场环境等因素的制约,很难满足氧化铝粉流量的在线测量^[1].通过工艺过程分析,氧化铝粉流量与风压、风流量、风管调节阀开度、物料因素、温度及溜槽内物料量间的动态平衡关系等因素存在较强的相关性和非线性,其中与氧化铝粉流量相关的诸如风压、风流量等现场数据可以通过先进的计算机监控系统进行全面的检测,这为通过辅助变量对氧化铝粉流量在线测量提供了有力条件,因此将软测量技术应用于氧化铝粉流量的在线预测有着十分重要的意义^[2-4].

软测量技术主要包括辅助变量的选择、数据采集和处理、软测量建模方法和软测量模型在线校正.而软测量技术的核心是软测量建模方法,核函数方法作为一种较新的机器学习方法,在模式识别、工业过程建模等领域获得了成功应用^[5-7].

偏最小二乘(PLS)作为一种多元统计分析方法^[8],在工业过程建模、化工领域得到了广泛的应用. PLS 是一种同时考虑了输入输出数据,并对输入输出数据进行正交分解的回归方法.但是 PLS 也是一种线性算法,在处理非线性输入和输出数据时效果较差. Rosipal^[9]将 PLS 与核函数理论相结合,提出了核偏最小二乘(KPLS)法. KPLS 的思想是将输入数据通过核函数映射到高维特征空间,在特征空间再运用 PLS 算法,这样特征空间的线性 PLS 就对应原始空间的非线性关系^[10,11],通过核函数方法的引入提高了 PLS 方法的非线性问题处理能力.

本文针对氧化铝粉流量需在线精确测量、在线分析仪表成本较高和测量滞后的问题,提出了基于两种核函数混合核的 PLS 氧化铝粉流量预测模型.利用工业现场数据验证,基于 MKPLS 模型可以提高 PLS 的非线性问题处理能力,获得了良好的效果.

1 基于混合核函数 PLS 的预测方法

1.1 KPLS 算法

核偏最小二乘法作为一种非线性建模方法,将核函数法与偏最小二乘法相结合,增强了偏最小二乘法处理非线性问题的能力.核偏最小二乘法的思想是将原始空间输入通过核函数映射到高维特征空间,在高维的特征空间再运用线性的偏最小二乘法算法.这样就将原始空间的非线性问题转化为高维特征空间的线性偏最小二乘.

设样本集为 $X = \{x_1, x_2, \dots, x_l\}$, 其中, $x_i \in$

R^N , l 为样本总数,引入一个非线性映射 Φ ,对应的空间记为 F ,将原始空间的输入样本 $x_i \in R^N, i = 1, \dots, l$ 映射为高维特征空间的 $\Phi(x_i) \in R^F, \Phi(x_i)$ 为 F 中的样本,引入核函数,令 $K = \Phi\Phi^T$, KPLS 算法可表示如下^[12,13]:

- (1) 初始化向量 u ;
 - (2) $t = \Phi\Phi^T Y, t \leftarrow t / \|t\|$;
 - (3) $c = Y^T t$;
 - (4) $u = Yc, u \leftarrow u / \|u\|$;
 - (5) 满足收敛条件,转下一步,否则转步骤(2);
 - (6) $K = (I - tt^T)K(I - tt^T), Y = Y - tt^T Y$;
- 回归系数 B 可表示如下:

$$B = \Phi^T U (T^T K U)^{-1} T^T Y \quad (1)$$

对测试样本 $\{x_i, y_i\}_{i=1}^l$ 的预测值表示为:

$$\hat{Y}_i = \Phi_i B = K_i U (T^T K U)^{-1} T^T Y \quad (2)$$

如果输出数据是一维向量,则

$$d = U (T^T K U)^{-1} T^T Y \quad (3)$$

KPLS 预测的表达式可以表示为

$$f(x) = \sum_{i=1}^l d_i K(x, x_i) \quad (4)$$

1.2 核函数

核函数方法是对非线性数据处理的方法,对数据处理的方法中应用了核映射,采用非线性映射的方法将原始数据映射到特征空间,在特征空间中进行线性运算,在实际运用中增强了非线性数据处理能力.核函数从本质上而言实现了数据空间与特征空间之间的非线性变换,实现了向量的内积变换:

$$(x_i, x_j) \rightarrow K(x_i, x_j) = \Phi(x_i) \cdot \Phi(x_j) \quad (5)$$

而在进行向量内积变换时,核函数必须满足 Mercer 条件的任意对称函数.

常用的简单核函数有:

- (1) 高斯径向基核函数:

$$K(x_i, x_j) = \exp\left[-\frac{\|x_i - x_j\|^2}{2\sigma^2}\right] \quad (6)$$

- (2) 多项式核函数:

$$K(x_i, x_j) = ((x_i^T x_j) + c)^d \quad (7)$$

- (3) 指数型核函数:

$$K(x_i, x_j) = \exp\left[-\frac{\|x_i - x_j\|}{2\sigma^2}\right] \quad (8)$$

- (4) 感知器核函数:

$$K(x_i, x_j) = \tanh[\nu(x_i \cdot x_j) + c] \quad (9)$$

混合核函数方法是将两个或两个以上的简单核函数结合起来,使得混合后的核函数具有更好的特性,混合核函数依旧满足 Mercer 条件.

在常用的简单核函数中,高斯径向基核函数是

局部核函数,学习能力强,泛化性能弱,多项式核函数是全局核函数,泛化性能强,学习能力强。考虑到这两类核函数的优点与不足之处,将这两种核函数相结合构成混合核函数:

$$K(x_i, x_j) = \beta((x_i^T x_j) + c)^d + (1 - \beta) \exp\left[-\frac{\|x_i - x_j\|^2}{2\sigma^2}\right] \quad (10)$$

$\beta \in [0, 1]$, β 为可调参数,调节两种核函数对总的混合核函数权重。当 $\beta = 0$ 时,混合核函数变成高斯径向基核函数; $\beta = 1$ 时,混合核函数变成多项式核函数。

2 混合核函数 PLS 在氧化铝粉流量预测中的应用

2.1 工艺分析

超浓相输送技术作为先进技术被国内各大电解铝厂广泛采用,该技术是利用低压风的能量作用,在风动溜槽中,让低压风通过透气板使氧化铝粉内冲入一定量气体,使氧化铝粉具有半沸腾状态,此时物料像水一样具有良好的流动性,靠首端压强及重力压差,产生水平分力,流态化的物料向前流动,完成输送任务。其特点是物料在风动溜槽呈流态化向前运动、固气比高、运动速度低、物料不易破碎、系统全密闭、所需风压低、风量小、自动化程度高^[14-16]。

在氧化铝输送过程中,需要对铝电解中氧化铝粉流量进行在线精确测量,若采用在线分析仪表,设备投资较大,维护成本高,并因较大的测量滞后而使得调节品质下降。

通过对氧化铝粉输送工艺流程和氧化铝粉流量的影响因素深入分析,结合实际生产过程中计算机监控系统检测的现场数据,选取了供料离心风机风量、供料离心风机风压作为软测量建模的辅助变量。氧化铝粉流量预测值与辅助变量间的关系可描述为:

$$y_t = f(Q(t), P(t)) \quad (11)$$

2.2 混合核函数 PLS 的氧化铝粉流量软测量模型的建立

这里采用工业现场采集相关辅助变量的生产数据对预测模型进行验证,经过误差处理共获得有效数据 257 组,从中任意抽取 207 组数据作为学习样本用于建模,剩余 50 组作为测试样本用于模型性能测试。

将单一核函数和混合核函数分别引入预测模型中,分别构建基于 KPLS、MKPLS 两种算法的模型并进行仿真,所采用的核函数形式如下:

$$KPLS \quad K(x_i, x_j) = \exp\left[-\frac{\|x_i - x_j\|^2}{2\sigma^2}\right]$$

MKPLS

$$K(x_i, x_j) = \beta((x_i^T x_j) + c)^d + (1 - \beta) \exp\left[-\frac{\|x_i - x_j\|^2}{2\sigma^2}\right],$$

$\beta \in [0, 1]$ (β 为可调参数,可以调解两种不同性能核函数在混合核中的比重)。

为了验证预测模型的预测性能,这里对 KPLS、MKPLS 模型进行了仿真,仿真结果如图 1、图 2 所示。

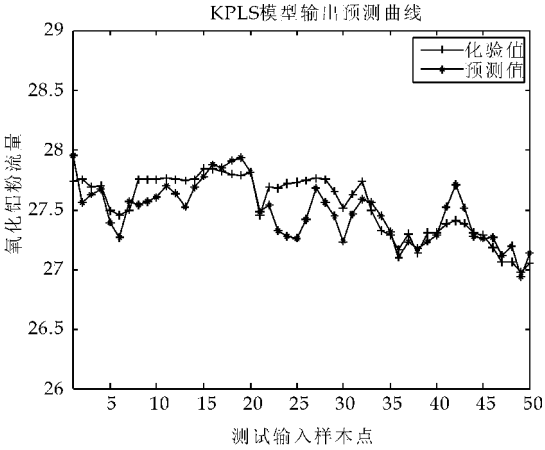


图 1 KPLS 模型预测曲线

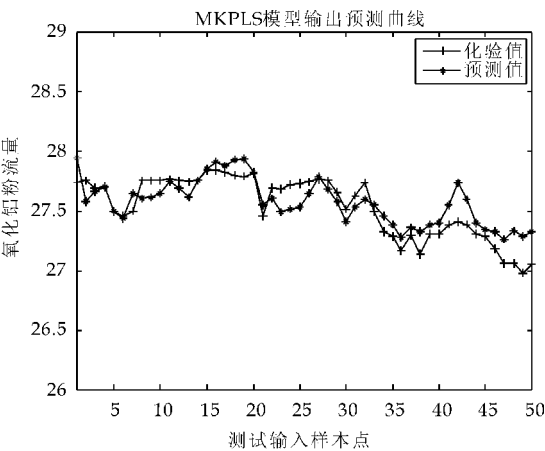


图 2 MKPLS 模型预测曲线

2.3 预测结果分析

采用测试样本对所得模型的泛化性能进行预测检验,为对模型性能做出评价,性能指标选为:各模型运行结果的最大绝对误差 MAE、均方根误差 RMSE 两项指标,算式如下:

$$MAE = \max\{|\hat{y}_i - y_i|\}_{i=1}^l \quad (12)$$

$$RMSE = \left\{ \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l [\hat{y}_i - y_i]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

式中: \hat{y}_i 为预测值, y_i 为测量值, l 为测试样本数。

采用测试样本对模型性能进行测试,并计算前述性能指标,不同模型精度对照表如表 1 所示,不同模型预测误差曲线如图 3、4 所示。

表 1 不同模型的精度

模型类型	性能指标	
	MAE	RMSE
KPLS	0.460 6	0.169 2
MKPLS	0.323 4	0.141 3

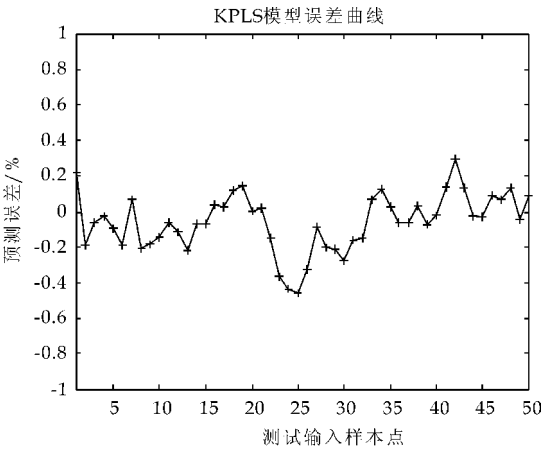


图 3 KPLS 模型预测误差曲线

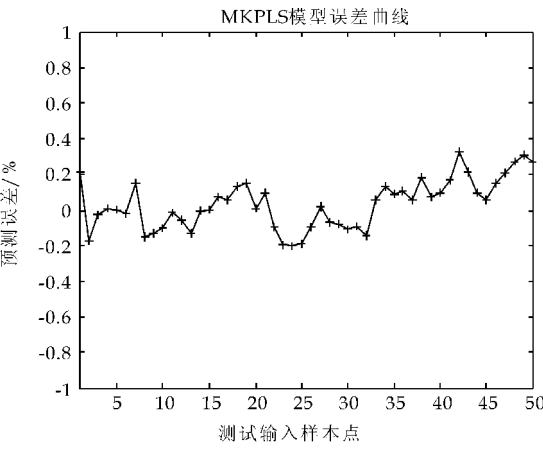


图 4 MKPLS 模型预测误差曲线

从表 1、图 3、图 4 可以看出:两种模型中,MK-PLS 泛化性能最优。由于采用 MKPLS 方法对数据进行了处理,提高了 PLS 方法的非线性问题处理能力。工业数据仿真结果表明,混合核函数相对于单一核函数来说,MKPLS 氧化铝粉流量预测模型最大绝对误差为 0.323 4,均方根误差为 0.141 3,预测模型具有较高的预测精度以及能够较好的跟踪数据变化,说明本文所建立的混合核函数 PLS 的氧化铝粉流量软测量模型是有效的。

3 结束语

针对氧化铝输送过程中,需要对铝电解中氧化

铝粉流量进行在线精确测量,本文提出了运用核偏最小二乘和核函数的方法,分别构建了基于单一核函数和混合核函数的氧化铝粉流量 PLS 预测模型,并采用工业现场数据进行验证,结果表明,与单一核函数的预测模型相比,混合核函数的氧化铝粉流量 PLS 预测模型具有较高的预测精度和良好的泛化性能等特点。

参考文献

[1] 朱 波. 氧化铝生产苛性比值软测量神经网络模型的在线修正方法研究[D]. 长沙:中南大学,2005.

[2] 俞金寿. 软测量技术及其应用[J]. 自动化仪表,2008,29(1):1-7.

[3] Gonzalez G D. Soft sensors for processing plants[J]. Proceeding of the Second International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, 1999,1: 59-69.

[4] 鲁春燕. 氧化铝输送中氧化铝粉流量的软测量方法研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2009.

[5] 俞金寿. 工业过程先进控制技术[M]. 上海:华东理工大学出版社,2008:83.

[6] Müller K R, Mika S, Rätsch G, et al. An introduction to kernel-based learning algorithms[J]. IEEE Transactions on Neural Networks,2001,12(2):181-202.

[7] 陶少辉,陈德钊,胡望明,等. 基于核函数的非线性分类相关分析及其在化学模式识别中的应用[J]. 分析化学, 2005,33(1):50-53.

[8] Word S, Sjöström M, Eriksson L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems,2001,58(2):109-130.

[9] Rosipal R, Trejo L J. Kernel partial least squares regression in reproducing kernel hilbert space[J]. Journal of Machine Learning Research,2001,2(6):97-123.

[10] Kim K, Lee J M, Lee I B. A novel multivariate regression approach based on kernel partial least squares with orthogonal signal correction[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems,2005,79(1-2):22-30.

[11] Jia R D, Mao Z Z, Chang Y Q, et al. Kernel partial robust mregression as a flexible robust nonlinear modeling technique[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems,2010,100(2):91-98.

[12] 王华忠,俞金寿. 基于核函数主元分析的软测量建模方法及应用[J]. 华东理工大学学报,2004,30(5):567-570.

[13] 宋海鹰,桂卫华,阳春华,等. 基于核偏最小二乘法的动态预测模型在铜转炉吹炼中的应用[J]. 中国有色金属学报,2007,17(7):1 201-1 206.

[14] 杨晓军,梁 冶. 电解铝厂氧化铝浓相输送技术应用实践与改进[J]. 轻金属,2004(8):28-30.

[15] 那生巴图. 氧化铝超浓相输送系统的改进[J]. 内蒙古民族大学学报,2008,14(2):13-14.

[16] 朱振国,蒋 雷. 铝电解超浓相输送技术的应用[J]. 山东煤炭科技,2009,6(1):48-50.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0151-04

水下航行器动力电池建模与参数识别

李文姬, 胡欲立
(西北工业大学 航海学院, 陕西 西安 710072)

摘要:水下航行器能否顺利的完成指定的任务,达到设计的航程、航速,依赖于其中高效的动力电池,因而建立合理的电池模型对于研究动力电池的性能,保证水下航行器的运作而言有着非常重要的意义. 本文根据锂离子电池的特性,从电池电化学角度分析,建立了电池的等效电路模型. 通过实验方法对电池模型中的各个参数进行了辨识,并与实验数据进行了对比,验证了所建模型的可靠性.

关键词:锂离子电池; 等效电路模型; 参数辨识

中图法分类号:TM911.3 **文献标识码:** A

Modeling and parameter identification of power battery used in underwater vehicle

LI Wen-ji, HU Yu-li
(School of Marine, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: If the underwater vehicle can successfully complete the assigned task to reach the designed voyage and speed is rely on its high-efficiency power battery. So establish a reasonable battery model means a lot to the study of performance of the power battery and the operation of underwater vehicle. According to the character of lithium ion battery, a equivalent circuit model which is analysis from the electrochemistry of the battery has been established. Identify each parameter of the model and compare with the experimental data to verify the reliability of the model.

Key words: lithium ion battery; equivalent circuit model; parameter identification

0 引言

水下航行器电动力推进装置具有无航迹、噪声小、操纵方便、结构简单、推力不受水深影响等特点,已被水下作业、探测、兵器等领域广泛采用. 现阶段的水下航行器一般选用比能量和比功率高的锂离子电池作为动力电池^[1]. 动力电池的性能直接影响着航行器的航速、航程、续航时间等重要指标,因此在对动力电池的研究中建立合理准确的电池模型有着十分重要的意义.

电池内部的化学反应十分复杂,具有高度的非线性,因此建立一个能完全描述电池性能模型非常困难. 为了能更好的预测电池的性能,国内外学者对电池建模进行了大量的研究,并取得了一系列成果. 目前常用的电池模型有:电化学模型、等效电路模型、交流阻抗模型和神经网络模型等^[2]. 各种

* 收稿日期:2013-09-10
基金项目:国家 863 科技计划项目(2011AA09A104)
作者简介:李文姬(1988—),女,陕西西安人,在读硕士研究生,研究方向:水下航行器电动力推进技术

类型的电池模型都有着它们自身的特点,而其中等效电路模型因其可以模拟电池外特性,以及便于建模等优点已经成为运用最为广泛的一种模型.

在电池模型结构已经确定的情况下,本文将根据对电池的充放电实验所得数据,运用最小二乘法对模型参数进行辨识,并对所建模型得到的结果与试验结果进行比对,最后说明其方法的可行性与合理性.

1 电池模型的建立

等效电路模型是基于电池工作原理,利用电容、电阻、恒压源等元器件组成电路来模拟电池的动态特性.等效电路模型具有以下优点:(1)可以用来描述电池的动态特性,适用于各种电池.(2)可以进行电路分析得到模型的状态空间方程,便于以后的分析和使用.(3)具有明确的物理意义,且较为简单,便于处理器的运算和工程处理.

常用的等效电路模型有:Rint 模型、戴维南(Thevenin)模型、PNGV 模型、Massimo Ceraolo 模型等.Rint 模型是最常用的电池模型,如图 1 所示,它由一个理想电压源 V_{oc} 和一个等效电阻 R 组成^[3].电压源用来模拟电池的电动势,内阻代表电池的直流内阻.该模型结构简单参数便于确定,但是描述电池的动态特性时不能模拟出电池充放电过程中的极化反应,因此该模型准确性不高.戴维南(Thevenin)模型又称为一阶 RC 模型,如图 2 所示^[4].Thevenin 模型考虑了电池的阻容性特点,在 Rint 模型的基础上增加了一个 RC 环节来描述电池的极化效应,能较好的描述电池的动态特性.Thevenin 模型参数辨识容易,对处理器要求低,易于进行工程实现,应用较广泛.但是电池在充放电过程中内部的极化效应很复杂,包括电化学极化、浓差极化等等,一个阻容网络并不足以反映所有的极化现象,不能准确描述出电池的动态效应.

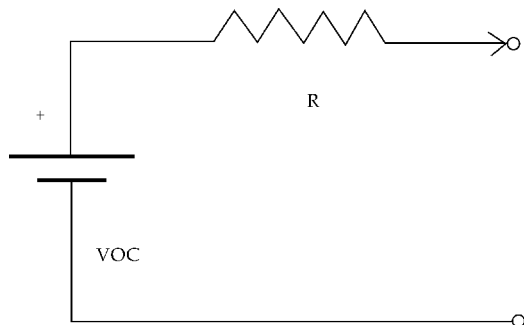


图 1 Rint 模型

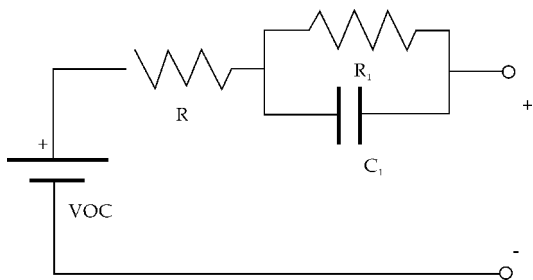


图 2 戴维南(Thevenin)模型

(Thevenin)模型的基础上添加一个 C_2 得到的^[5,6].该电容的作用是用来描述开路电压随负载电流的累计而产生的变化.但是 PNGV 模型是线性模型,没有对电池内部复杂的非线性特征进行建模,而且参数的辨识较为困难.Massimo Ceraolo 模型如图 4 所示,该等效电路模型由主反应支路和寄生反应支路两部分构成^[7].主反应支路包括理想电压源 E 、欧姆电阻 R_0 和多个 RC 并联环节的串联,主要考虑了电池内部的极化反应、欧姆效应和能量散发等;电流 I_P 的流向为寄生反应支路,该支路主要考虑充放电过程中电池的寄生反应.Massimo Ceraolo 模型中 RC 并联环节串联的越多,电池模型的阶数越高,越能真实模拟电池的特性,但模型参数的辨识也会更复杂,因此在实际使用中需要综合考虑模型阶数和精度,选择合适的 RC 并联环节个数.

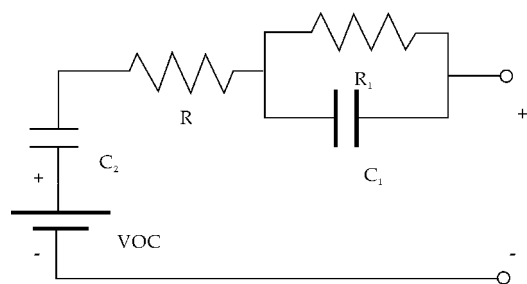


图 3 PNGV 模型

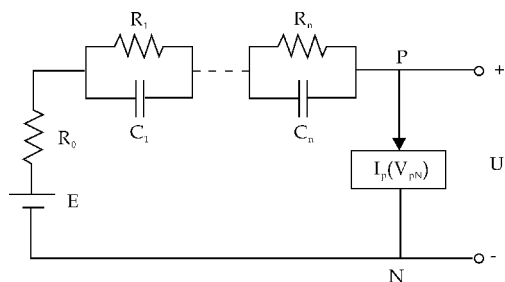


图 4 Massimo Ceraolo 模型

综合各种模型的优缺点考虑,本文采用 Massimo Ceraolo 模型选择二阶 RC 等效电路作为锂离子电池的等效电路模型,电路模型如图 5 所示.其中 R_0 为电池的欧姆内阻, R_1 、 C_1 构成时间常数

图 3 所示为 PNGV 模型,它是在戴维南

较小的 RC 并联环节,描述电压的快速变化过程; R_2 、 C_2 构成时间常数较大的 RC 并联环节,描述电压的缓慢变化过程,而 R_1 与 R_2 之和可以视为电池的极化内阻。

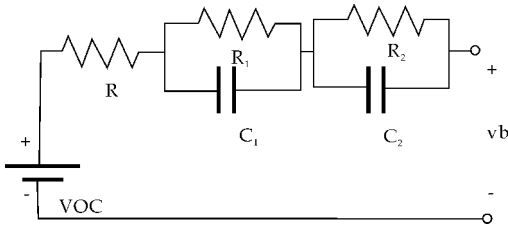


图 5 二阶 RC 模型

2 电池模型的参数辨识

2.1 开路电压的辨识

在闭合的电路中,电流通过内电阻 r 有内电压降,通过外电阻 R 有外电压降. 电源的电动势 δ 等于内电压 U_r 和外电压 U_R 之和,所以电池的开路电压不等于电池的电动势. 而当电池充放电结束后,电池中无电流,静止足够长时间后,我们可以认为开路电压和电动势基本相等,电池的电动势又是衡量电池剩余容量(State of charge 简称 SOC)的重要指标之一,所以建立开路电压与 SOC 的关系有助于电池模型参数的辨识和今后对电池 SOC 的预测. 将电池充满电初始 SOC 为 1 时进行恒流放电,每当电池 SOC 下降 10%,将电池静置半小时,然后测量电池两端电压,此时采样得到电压值就是电池的开路电压,图 6 为电池放电实验得到的电池 SOC 与开路电压曲线^[8],该曲线数据来源于参考文献 7,实验为以 0.5C 放电的 SOC-VOC 关系图并将数据记录于表 1 以供查询。

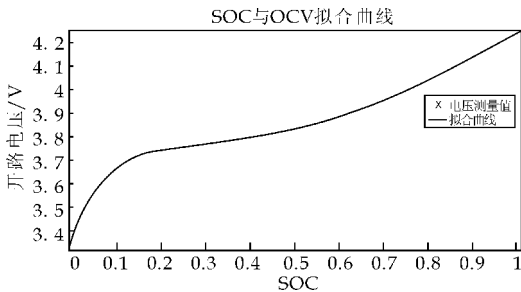


图 6 SOC-VOC 曲线

表 1 SOC-VOC 关系

SOC	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%
VOC(V)	4.131	4.040	3.965	3.902	3.851	3.809	3.775	3.742	3.680

2.2 电池内阻的辨识

电池充放电结束瞬间,电池会出现一个电压差,由电化学原理可知,当电流突然变为零时电池

的欧姆极化效应瞬间消失,所以导致电池电压差的原因就只有电池的欧姆内阻^[9]. 利用此原理对电池的欧姆内阻进行辨识需要对电池做脉冲放电试验,将充满电的电池以一定电流放电,当电池 SOC 每下降 10%,停止电池放电并静置一段时间,直到电池电压稳定后再继续放电^[10]. 图 7 为电池脉冲放电在 SOC 为 50% 以 0.5C 放电时,瞬间停止放电后的电压响应曲线. 其中 V_0 - V_1 段放电结束电压瞬间升高,这是由于欧姆内阻压降瞬间消失造成的, V_1 - V_2 段电压缓慢上升这是由于电池的极化现象逐渐消失造成的. 根据以上分析可知:

$$R = \frac{V_1 - V_0}{I}$$

(1)

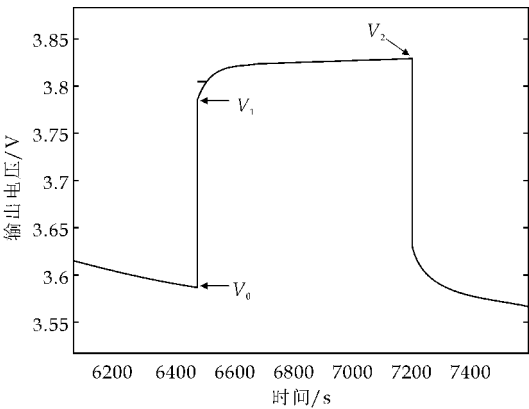


图 7 电池停止放电响应曲线

2.3 其他参数辨识

在脉冲放电结束的瞬间,电池的电流为零,根据电池的等效电路模型图 5 可以得到 RC 电路的零输入响应^[11]:

$$V_b = V_{\alpha} - V_1 e^{\frac{-t}{\tau_1}} - V_2 e^{\frac{-t}{\tau_2}}$$

(2)

其中 V_1 为 $R_1 C_1$ 网络端电压初始值, V_2 为 $R_2 C_2$ 网络端电压初始值, τ_1 、 τ_2 分别为 $R_1 C_1$ 、 $R_2 C_2$ 网络的时间常数, $\tau_1 = R_1 C_1$, $\tau_2 = R_2 C_2$. 根据公式 (2),运用最小二乘法拟合放电结束后的电压响应曲线便可以得到参数 τ_1 、 τ_2 .

放电开始前电池已经过了长时间的静置,因此假设电池内部的极化反应已经基本消失,所以放电时,RC 网络的电路响应为零状态响应^[12],放电过程中电路的端电压方程为:

$$V_b = V_{\alpha} - IR - IR_1(1 - e^{\frac{-t}{\tau_1}}) - IR_2(1 - e^{\frac{-t}{\tau_2}})$$

(3)

将已得到的时间常数代入公式 3 中,然后用最小二乘法拟合放电时的电压曲线,可得到电池的电化学极化电阻 R_1 和浓差极化电阻 R_2 . 整个参数辨识流程如图 8 所示。

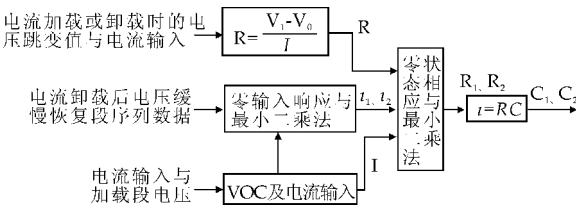


图 8 二阶 RC 模型参数辨识流

表 2 模型参数辨识结果

SOC/%	R/(mΩ)	R ₁ /(mΩ)	C ₁ /F	R ₂ /(mΩ)	C ₂ /F
90	165.6	25.6	1 023.3	12.8	9 431.8
80	163.8	23.4	1 001.9	20.9	7 542.6
70	163.3	23.5	1 132.6	22.7	7 963.1
60	161.6	24.7	1 331.2	17.5	17 531.2
50	161.1	21.7	1 319.7	13.5	14 364.5
40	160.5	21.4	1 387.6	14.4	13 792.7
30	160.8	21.4	1 223.6	19.6	11 832.1
20	160.4	23.6	1 344.1	22.8	9 137.9
10	166.3	23.1	1 003.7	13.0	17 969.5

2.4 模型的验证

本文通过对电池的恒流放电试验和脉冲放电试验来验证所建二阶 RC 模型的准确性. 图 9 为电池在 IC 电流下恒流放电的电压响应曲线与模型拟合出的电压响应曲线对比图. 由图可知在放电的中期, 二阶 RC 模型的准确度很高, 与真实值相差很小, 而在放电的初期和末期则出现了较大的误差. 根据数据显示, 在电池接近放电结束时, 二阶 RC 模型最大误差为 0.09 V.

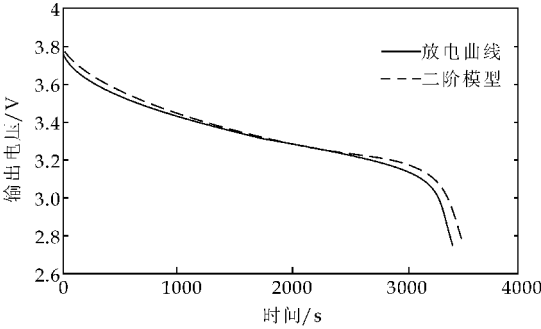


图 9 IC 放电电压曲线对比

图 10 为对电池周期性脉冲放电的电压曲线对比图, 电池经过放电和静置阶段, 由图可知二阶 RC 模型能够很好的跟踪电池的电压, 但是随着电池电压的下降, 模型输出与实际输出的差异将会逐渐增大.

3 结论

本文介绍了几种常用的电池等效电路模型, 分析各种电路模型的优点和不足, 然后通过研究电池电压动态曲线, 提出了一种改进的二阶 RC 等效电路模型. 并且详细介绍了电路模型中电路参数的辨

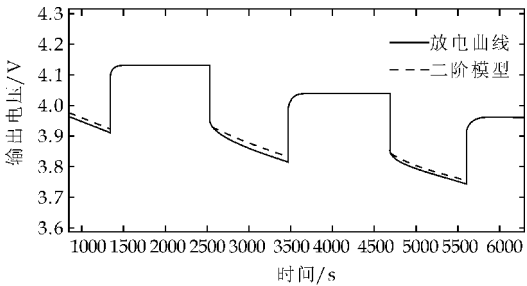


图 10 周期性脉冲放电电压曲线对比图

识方法和各个参数与 SOC 的曲线关系, 最后对上述建立的模型进行试验验证, 从电池电压实际曲线和模型输出曲线对比可以看出, 电压最大误差控制在 0.1 V 以内, 而且大部分时间仿真值与实际值基本一致, 因此该模型可以很好地模拟电池的动静态特性.

参考文献

[1] 石秀华, 王晓娟. 水中兵器概论(鱼雷分册)[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2005.

[2] 陈全世, 林成涛. 电动汽车用电池性能模型研究综述[J]. 汽车技术, 2005, 44(3): 1-5.

[3] S A Khateeb, M M Farid, J R Selman, et al. Mechanical-electrochemical modeling of Li-ion battery designed for an electric scooter[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(1): 673-678.

[4] Gao Lijun, Liu Shengyi, Roger A. Dougal. Dynamic lithium-ion battery model for system simulation[J]. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2002, 25(3): 495-505.

[5] Massimo Ceraolo. New dynamical Models of Lead-acid batteries[J]. IEEE Transactions on Power Systems, 2000, 15(4): 1 184-1 190.

[6] 卢居霄, 林成涛, 陈全世. 三类常用电动汽车电池模型的比较[J]. 电源技术, 2006, 30(7): 535-538.

[7] Stenfans Barsali, Massimo Ceraolo. Dynamical models of lead-acid batteries: implementation issues[J]. IEEE Transactions on Energy Conversion, 2002, 17(1): 16-23.

[8] Chan C C. The state of the art of electric and hybrid vehicles[J]. Proceeding of IEEE, 2002, 90(2): 1-29

[9] 张文保, 促生麟. 化学电源导论[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1992.

[10] Zhu Chunbo, Wang Tiecheng, Hurley W G. A new state of charge determination method for battery management system[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2004, 11(6): 624-630.

[11] 邵海岳, 钟志华, 何莉萍, 等. 电动汽车动力电池模型及 SOC 预测方法[J]. 电源技术, 2004, 28(10): 637-640.

[12] 蔡志辉, 刘国繁, 骆 晶. 基于 EXCEL 的车用动力电池模型参数辨识研究[J]. 湖南工程学院学报, 2010, 20(4): 1-4.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0155-03

自成像结构光投影及相移的实现方法

吕 岑, 纪明明, 何 晶
(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了解决现有结构光投影系统设备复杂、体积大、成本高,以及相移装置精度要求高、驱动控制电路复杂等一系列技术问题,给出了一种投影和相移的实现方法,并在原理和实验两个方面介绍了该方法. 该方法是通过设计狭缝的宽度及移动狭缝实现相移. 实验证明:当狭缝的宽度和移动的距离达到一定要求时,可实现相移;若设置多个相同的狭缝,在增加亮度的同时实现相位的移动.

关键词:光栅相移法; 狭缝; 投影光栅

中图法分类号:O436 **文献标识码:**A

The implementation method of structured light projection and phase shift based on self-imaging

LV Cen, JI Ming-ming, HE Jing
(College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In order to solve the existing technical problems such as the complex structured light projection system equipment with large volume, the high cost and high accuracy requirements of the phase shift device and the complex drive control circuit etc. , a method to realize the phase shift is proposed. In addition, this method is introduced in two aspects of principle and experiment. In this method, phase shifting is achieved through designing the width of the slit and moving the slit. The result of experiments show that phase shifting is achieved when the slit width and the slit distance moved reach a certain requirement. If multiple same slits are set up, the phase shifting happens when the brightness increases at the same time.

Key words:grating phase-shifting algorithm; slit; projection grating

0 引言

光栅投影法是测量三维轮廓的一种非接触式测量方法,它具有分辨率高、非接触性和数据获取速度快等优点,广泛应用于机器视觉、工业过程控制、人体测量医疗诊断和现代制造等方面^[1]. 随着

光学技术和计算机技术的兴起与发展,以光栅投影法为代表的光学三维非接触式测量技术得到了广泛发展.

光栅相移法是在 20 世纪 80 年代发展起来的, M. Takeda 等^[2]于 1983 年提出傅立叶轮廓测量

* 收稿日期:2013-10-21

基金项目:陕西省科技厅重大科技项目(2011KTCQ01-09)

作者简介:吕 岑(1964—),男,陕西宝鸡人,副教授,研究方向:光电技术、图像处理

法,V. Srinivasan 等^[3,4]于 1984~1985 年提出光栅相移法轮廓测量法. 两者都是使用正弦条纹光栅进行投射,利用投射光场中物体表面对光栅调制后相位发生变化来解算物体表面的三维信息. 相移法是解算正弦光栅相位信息的有效方法,具有良好的抗噪性,是当今发展最快的光学三维测量方法之一.

本文首先介绍了光栅相移法的原理,其次对相移的实现原理和实现方法做了分析,最后通过实验验证相移方法的可行性.

1 光栅相移法的原理

光栅相移法^[5,6]是利用投影多幅光栅图像(每两幅光栅之间有确定的相位差)来解调相位,获得包裹的相位主值. 假设投影的光栅为正弦光栅,分 N 次进行投影,则相邻两幅光栅的相位差为 $2\pi/N$,令 I_i 代表第 $i(i=1,\cdots,N)$ 幅图像上某点的光强.

$$I_i(x,y)=A(x,y)+B(x,y)\cos(\phi(x,y)+2\pi i/N) \tag{1}$$

式(1)中: $A(x,y)$ 是背景光强; $B(x,y)$ 是条纹图的振幅; $\phi(x,y)$ 是受被测物体表面高度调制的光条纹的相位. 相位 $\phi(x,y)$ 对应物体上各点的高度 $h(x,y)$,通过对 $\phi(x,y)$ 的处理就可获得物体的三维信息.

已知光条纹的光强分布时,还有三个参数是未知的,这样为了得到相位,至少需要三个相互独立的信息提供,当 $N\geq 3$ 时,根据式(1)组成的方程组,可以求解得到相位的计算公式:

$$\phi(x,y)=-\arctan\left(\frac{\sum_{i=0}^{N-1}I_i(x,y)\sin(2\pi i/N)}{\sum_{i=0}^{N-1}I_i(x,y)\cos(2\pi i/N)}\right) \tag{2}$$

为了从相位函数计算被测物体的高度分布,必须将由反三角运算引起的包裹相位恢复成真实相位分布,这一过程称为相位展开(Phase Unwrapping),即解相位. 解相位后,可获得变形光栅条纹中各点的真实相位. 由此,可获取被测物体的真实高度信息.

本文以 $N=4$ 的四步相移法^[7,8]为例,即将光栅沿垂直参考面条纹方向在一个周期内移动四次,每次移动四分之一周期的距离,这样可以得到四个相移光栅场,采集到四幅相移图,分别表示为:

$$I_1(x,y)=A(x,y)+B(x,y)\cos\phi(x,y) \tag{3}$$

$$I_2(x,y)=A(x,y)+B(x,y)\cos(\phi(x,y)+\pi/2) \tag{4}$$

$$I_3(x,y)=A(x,y)+B(x,y)\cos(\phi(x,y)+\pi) \tag{5}$$

$$I_4(x,y)=A(x,y)+B(x,y)\cos(\phi(x,y)+3\pi/2) \tag{6}$$

由上述四式,得到相位函数的表达式为:

$$\Phi(x,y)=\arctan\frac{I_4(x,y)-I_2(x,y)}{I_1(x,y)-I_3(x,y)} \tag{7}$$

在采用干涉型结构光场方法或光栅投影结构光场方法中,这种相移是通过改变参考光波的光程四分之一波长,或横向移动光栅四分之一光栅常数的距离实现的. 这就要求采用高精度(其精度至少为 0.01 微米)的相移器来完成. 如果达不到精度要求,将会带来因无法抑制条纹飘移和抖动对测量误差的影响这一致命弱点.

2 投影与相移的实现

根据倾斜平行光照射下光栅自成像原理,本文采用平移照明光源狭缝的方法改变条纹位置,实现相移,并使用短焦距物镜将光栅自成像投影,解决了现有的结构光投影系统的体积大、成本高、相移精度要求高等技术问题.

2.1 实现原理

1836 年,泰伯(Talbot)发现用一束单色平面波垂直照明周期为 d 的光栅时,在光栅后 $Z_T=2md^2/\lambda(m$ 为整数)距离的平面上会出现清晰的光栅像. 这一现象就是光栅自成像现象,或称为泰伯效应^[9-11]. 泰伯效应广泛应用于激光校准性校验、长度测量,以及和莫尔条纹相结合实现对透镜焦距、曲率半径、波像差的测量等^[12].

假设单色平面光波以倾斜 θ 角度入射到光栅 G1 上,则入射光的波场可表示为^[11-14]:

$$\exp[(2\pi i/\lambda)\theta\cdot x] \tag{8}$$

紧贴光栅 G1 后表面的光波场为:

$$U(x,y;z=0)=\sum_{m=-\infty}^{m=+\infty}A_m\exp\{2\pi i[(m/d)+(\theta/\lambda)]x\} \tag{9}$$

因此,光栅后任意位置处的菲涅耳衍射场为:

$$U(\xi,z)\approx\int_{-\infty}^{+\infty}U(x,z=0)\exp\left[\frac{i\pi}{\lambda z}(\xi-x)^2\right]dx=\sum_{m=-\infty}^{m=+\infty}A_m\exp\left\{\left(\frac{i\pi}{\lambda z}\right)\left[\xi^2-\left(\xi-\frac{m\lambda z}{d}-\theta\cdot z\right)^2\right]\right\}\times\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left\{\left(\frac{i\pi}{\lambda z}\right)\left[x-\left(\xi-\frac{m\lambda z}{d}-\theta\cdot z\right)\right]^2\right\}dx \tag{10}$$

积分限为 $\pm\infty$ 的菲涅耳积分产生的无关紧要的常数因子,可以忽略,则剩下的部分为:

$$U(\xi, z) = \sum_{m=-\infty}^{m=+\infty} A_m \exp \left[\left(\frac{i\pi}{\lambda} \right) (2\theta \cdot \xi - \theta^2 \cdot z) \right] \times \exp \left[i\pi \left(\frac{m^2 \lambda z}{d^2} \right) \right] \exp \left[\frac{2\pi i m}{d} (\xi - \theta \cdot z) \right] \quad (11)$$

如果距离 z 为泰伯距离,式(11)可重写为:

$$U(\xi, z_T) = \sum_{m=-\infty}^{m=+\infty} A_m \cdot B \cdot \exp \left[\frac{2\pi i m}{d} (\xi - \theta \cdot z_T) \right] \quad (12)$$

式中: $B = \exp [(i\pi/\lambda)(2\theta \cdot \xi - \theta^2 \cdot z_T)]$

当平行光倾斜于光轴小角度 θ 入射时,自成像在垂直于光轴的横向上会产生位移,即条纹发生横向平行移动,其横向位移量为 $\Delta x \approx Z_T \theta \approx 2md^2\theta/\lambda$,可见条纹的位移,即相移与平行光倾斜角成正比。

如图 1 所示,狭缝 G_0 置于焦距为 f 的柱面透镜焦平面上,则中心处狭缝光源经透镜后形成平行于光轴的平光,垂直照射光栅 G_1 ,在泰伯距离处得到光栅像 G_1' ;位于距光轴 ξ 位置处的某个狭缝光源经透镜后形成倾斜角为 $\theta \approx \tan\theta = \xi/f$ 的平面光波,倾斜照射光栅 G_1 时在泰伯距离处得到光栅像 G_1'' ,其相对于 G_1' 的位移量 Δx 为:

$$\Delta x = Z_T \theta = Z_T \xi / f = 2md^2 \xi / \lambda f = \xi / M \quad (13)$$

式中, $M = \lambda f / 2md^2 = f / Z_T$,我们称之为位移(相移)放大率。实际使用时,由于自成像距离一般是几个毫米甚至更小,而透镜焦距是几十甚至几百毫米,故相移(位移)放大率可达几十至几百倍,对精度的要求随之降低几十至几百倍,用一般普通的位移平台即可满足要求。

具体实现过程如下:

- (1) 平移单狭缝使条纹平移一个条纹间距(2π 相移),此时平行光和光轴夹角为 θ 。
- (2) 记录狭缝平移距离 H 数值(多做几组,求平均值),可求出 θ 数值。
- (3) 狭缝平移 $D = H/4 = f\theta/4$ 时,可以实现相移 $\pi/2$ 。
- (4) 同理,可以将单缝扩展成缝等间距为 H 的整数倍的多缝,提高光栅自成像的亮度,利于提高测量精度。

2.2 实现方法

本文所用的实现相移的系统如图 2 所示。该系统主要包括光源、狭缝、柱面透镜、投影光栅、显微物镜和接收屏。其中光源可以为红色 LED 光源或激光光源;投影光栅选择光栅常数为 $30 \mu\text{m}$ 的正弦光栅;显微物镜主要用于将投影光栅在物镜焦平面上的自成像投影至待测物体之上,在实验过程中使用放大倍数为 40 的显微物镜;接收屏用来接收

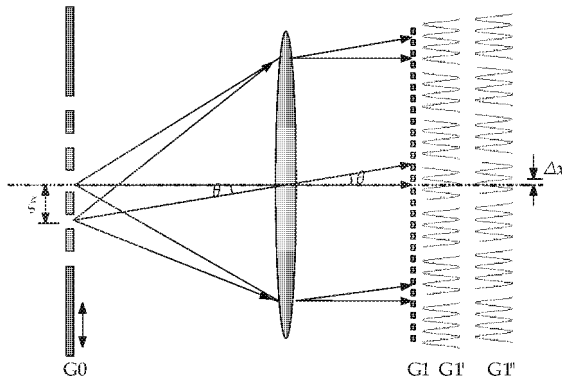


图 1 相移的实现原理图

所获得的光栅图。

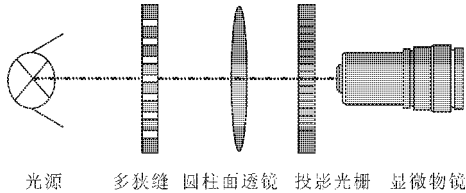
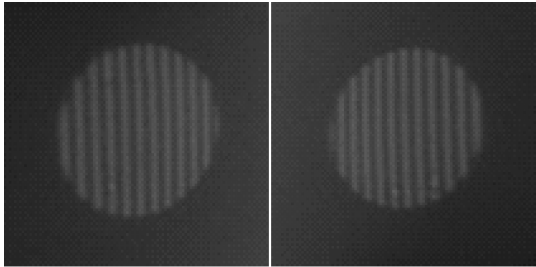


图 2 相移的系统结构图

通过实验测量,可计算得 $D=0.86 \text{ mm}$ 。也就是说,狭缝移动 D ,可恰好使得相位平移 $\pi/2$ 。同理,可以设计等间距宽的多缝,缝间距是 $4D$ 。多缝既可以增加条纹的亮度,又可以在平移时实现平移 $\pi/2$ 相移。

缝宽的确定原则是满足小于 $D/2$ 大于 0,以满足光的空间相干性。本实验中,可根据实验光路以及条纹对比度确定一个合适的缝宽。在实验过程中,不断改变狭缝的宽度,观察到:当缝宽设计小于 0.43 mm 时条纹可见度逐渐变大,并经过不断改进,得出在缝宽为 0.20 mm 时条纹可见度明显增大,说明这个值接近允许宽度。在实验中,选择狭缝的宽度为 0.20 mm 。

由实验可得光栅投影平移一个条纹狭缝计算值为 $4D=3.44 \text{ mm}$ 。平移 3.44 mm 后,光栅投影的变化如图 3 所示。



(a) 原图 (b) 狭缝平移 3.44 mm

图 3 实验验证狭缝平移 3.44 mm 后光栅投影平移距离变化

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0158-05

灰色关联度在股票综合评价中的应用

蔺小林¹, 陈壮民²

(1. 陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:针对股票的主要财务数据,应用灰色关联度确定的多目标决策方法,对选取的股票进行综合评价研究.通过对所选取的股票应用灰色关联度多目标决策原理进行计算和分析,验证灰色关联决策法在股票评价中的有效性和适用性,以给股票投资者一定的决策参考.

关键词:灰色关联度; 股票; 综合评价
中图法分类号:O23 **文献标识码:**A

Application research of comprehensive evaluation of grey relation grade analysis to stocks

LIN Xiao-lin¹, CHEN Zhuang-min²

(1. College of Science, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In view of the main financial data of stock, this paper adopt a gray relation grade method calculation weighs in multi-objective decision making. Study on the comprehensive evaluation of the selecting stocks. Through computation and analysis of the selected stocks by multi-criteria decision grey relation grade, verifying the availability and suitability of grey correlation analysis method, and giving some decision-making reference to investors.

Key words: grey relation grade; stock share; comprehensive evaluation

0 引言

有效的股票评价,可以给股票投资者在选择股票时提供一定的参考信息,能在一定的风险条件下提高投资收益,或在一定的投资收益水平上降低投资风险.

对于中长期股票投资者来说,要在保证资金相对安全的情况下实现增值,因此,有效的股票数据指标的综合评价就显得尤为重要.目前,对股票数据指标进行综合评价的常见方法有:(1)因子分析方法^[1],该方法通过对信息的降维和浓缩,把众多的影响因素归结为三个因子,并赋予这三个因子特定的含义,最终通过因子的得分实现对股票的评价.此方法的主要缺陷在于信息的降维和浓缩过程中,部分原有的有用信息丢失掉了,因此评价过程本身存在对原始信息的背离.(2)聚类分析方法^[2],通过多元统计分类方法对股票的价值指标进行分类,然后对因子进行打分,从而对股票的性能指标进行评价.该方法的不足有:一是需要大量的数据才能找出统计规律;二是假定样本服从某种特定的分布,且要求数据相互独立;三是数据本身灰度较大,不确定度较高.(3)ICA 自适应算法^[3],该法通过修正步长,适用于时变性强的股票数据,但在进行独立成分分析时,把数据进行了分解,且认为分

* 收稿日期:2013-07-21

基金项目:陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ10-23)

作者简介:蔺小林(1961—),男,陕西洛川人,教授,博士,研究方向:非线性微分动力系统稳定域计算,经济控制理论

解后的数据间相互独立。

本文基于从上市公司发布的季度财务报表获取相关财务数据,结合灰色系统理论^[4]、灰色关联度模型与算法^[5-7],利用灰色关联度权重的确定方法和客观多目标决策法^[8-10],对选取的十只股票进行综合评价分析。

1 灰色关联度多目标决策原理

考虑多指标决策方案集: $A = \{\text{方案 } 1, \text{方案 } 2, \dots, \text{方案 } n\} = \{A_1, A_2, \dots, A_n\}$, 多指标因素集: $V = \{\text{指标 } 1, \text{指标 } 2, \dots, \text{指标 } m\} = \{V_1, V_2, \dots, V_m\}$, 方案 A_i 对指标 V_j 的指标值记为 $Y_{ij} (i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, m)$ 。一般情况下, 指标分“效益型”指标和“成本型”指标。效益型指标是指属性值越大就越好的指标, 如总资产利润率, 每股收益, 营业利润能力等; 成本型指标是指属性值越小就越好的指标, 如主营业务成本率, 流动资金占用率等。

定义 1 (理想属性值) 记理想方案 A_0 对因素指标 V_j 的属性值为 Y_{0j} , 且满足:
若 V_j 为效益型指标, 则有

$$Y_{0j} = \max\{Y_{1j}, Y_{2j}, \dots, Y_{nj}\}$$

若 V_j 为成本型指标, 则有

$$Y_{0j} = \min\{Y_{1j}, Y_{2j}, \dots, Y_{nj}\}$$

记方案集 A 对指标集 V 的决策矩阵为:

$$Y = (Y_{ij})_{n \times m} = \begin{bmatrix} Y_{11} & Y_{12} & \dots & Y_{1m} \\ Y_{21} & Y_{22} & \dots & Y_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ Y_{n1} & Y_{n2} & \dots & Y_{nm} \end{bmatrix}$$

定义 2 (数据初值化处理) 若列向量的所有分量都表示效益型指标数据, 则用第一个分量除所有分量(包括第一个分量); 若列向量的所有分量都表示成本型指标数据, 则用第一个分量除以所有分量(包括第一个分量), 这样所得到新的列向量的方法称为列向量的数据初值化处理。

定义 3 (初值化矩阵) 称矩阵 $Y'_{(n+1) \times m} = \begin{bmatrix} Y'_{0j} \\ Y'_{1j} \\ \vdots \\ Y'_{nj} \end{bmatrix}$ 为初值化矩阵, 其中 $Y_{0j} = (1, \dots, 1)_{1 \times m}, Y'_{n \times m} = (Y'_{ij})_{n \times m}, Y'_{ij} = Y_{ij} / Y_{0j} (i = 1, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m)$ (1)

定义 4 (灰色关联度) 记 $\Delta_{ij} = |Y'_{0j} - Y'_{ij}|, \Delta_{\max} = \max_{\substack{1 \leq i \leq n \\ 1 \leq j \leq m}} \Delta_{ij}, \Delta_{\min} = \min_{\substack{1 \leq i \leq n \\ 1 \leq j \leq m}} \Delta_{ij}$

灰色关联度 r_{ij} 定义为

$$r_{ij} = \frac{\Delta_{\min} + \rho \Delta_{\max}}{\Delta_{ij} + \rho \Delta_{\max}} (i = 0, 1, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m) \quad (2)$$

其中 $\rho \in (0, 1)$, 称为分辨系数, 通常取 $\rho = 0.5$ 。

定义 5 (灰色关联判断矩阵) 由式(2)可以得到 $(n+1) \times m$ 个关联度系数 r_{ij} , 特别地, $r_{01} = r_{02} = \dots = r_{0m} = 1$ 。由 $(n+1) \times m$ 个灰色关联度 $r_{ij} (i = 0, 1, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m)$ 构成灰色关联判断矩阵 $R_{(n+1) \times m} = (r_{ij})_{(n+1) \times m}$, 即:

$$R_{(n+1) \times m} = \begin{bmatrix} r_{01} & r_{02} & \dots & r_{0m} \\ r_{11} & r_{12} & \dots & r_{1m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{n1} & r_{n2} & \dots & r_{nm} \end{bmatrix} \quad (3)$$

定义 6 (指标权重) 设 $(r_{1j}, r_{2j}, \dots, r_{nj})$ 是所有 n 个方案对第 j 个指标因素的灰色关联度, $r_{ij} (i = 1, 2, \dots, n)$ 反映的是第 i 个方案对第 j 个实际指标因素值与理想值之间的关联程度, 故平均值为:

$$\bar{\omega}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_{ij} \quad (j = 1, \dots, m) \quad (4)$$

$\bar{\omega}_j$ 反映了第 j 个指标因素在整个因素指标集 V 中所占的比重。

再根据下式对 $\bar{\omega}_j (j = 1, 2, \dots, m)$ 进行归一化处理

$$\omega_j = \bar{\omega}_j / \sum_{j=1}^m \bar{\omega}_j (j = 1, 2, \dots, m) \quad (5)$$

称 $\omega_j (j = 1, 2, \dots, m)$ 为第 j 个因素指标的指标权重, $W = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_m)$ 为 m 个因素指标的权重向量。

定义 7 (综合评价值) 第 i 个综合评价值定义为

$$D_i = \sum_{j=1}^m \omega_j Y'_{ij} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (6)$$

显然, D_i 值的大小表明实际方案 A_i 与理想方案 A_0 的接近程度, 因此, 可以通过 D_i 值对个案进行科学的评价分析。

2 应用灰色关联法进行多目标决策的步骤

对方案集为 $A = \{A_1, A_2, \dots, A_m\}$, 指标集为 $V = \{V_1, V_2, \dots, V_m\}$ 的实际问题, 应用灰色关联法进行多目标决策的步骤为:

Step 1 根据原始方案集 A 和因素指标集 V , 确定理想方案 A_0 和理想属性值 Y_{0j} , 并写出决策矩阵 Y 。

Step 2 根据式(1), 对矩阵 Y 进行初值化处理, 得初值化矩阵 Y' 。

Step 3 根据式(2), 计算出灰色关联度 r_{ij} 。

Step 4 根据式(3), 构造灰色关联判断矩阵 R 。

Step 5 根据式(4)和式(5),计算出指标权重向量 W .

Step 6 根据式(6),计算出综合评价值 D_i , 并比较其大小,进而确定方案的优劣.

3 个股的综合评价研究

为了评价股票时具有说服力和可比较性,本文选取了都属于地产板块的十只股票,且每个股票都是投资者追捧和关注的对象. 选取的评价指标,也是投资者最为看重的七项财务数据指标,它们分别为:总资产利润率(%)、主营业务利用率(%)、成本费用利用率(%)、营业利润能力(%)、主营业务成本率(%)、净资产收益率(%)、每股收益_调整后(元). 所选取的十只股票的七项指标的统计结果见表 1.

表 1 十只股票七项财务数据指标

个股	指标		
	总资产利润率 /%	主营业务 利润率/%	成本费用 利润率/%
天宸股份	13.215 1	20.263 8	432.405 2
保利地产	0.249 1	26.305	16.215 1
招商地产	1.118	33.090 3	40.227 4
金地集团	0.225	18.785 2	0.743 8
中华企业	0.523 8	41.707 1	24.290 7
陆家嘴	0.759 5	50.835 7	62.142 5
界龙实业	0.019 2	18.132 4	1.009 5
外高桥	0.169 1	20.843 6	5.734 9
中关村	-0.268 1	22.376 9	-2.054 6
万科 A	0.428 2	27.650 6	20.602 1
营业利润率 /%	主营业务成本率 /%	净资产收益率 /%	每股收益 /元
1 521.487 6	77.847 6	17.21	0.324 6
13.915 2	64.383 7	1.7	0.1
28.423 4	49.453 9	3.35	0.472 1
8.985 2	73.567 7	0.79	0.04
19.366 8	46.643 4	2.08	0.078
38.881 5	30.881 4	1.9	0.119 6
0.604 1	80.321 5	0.21	0.003
5.030 9	77.005	0.37	0.033
-2.213 1	75.619 1	-1.36	-0.015 2
17.108 3	62.868 9	2.46	0.15

数据来源:爱股网,季度报告 2013-03-31.

由表 1 可知方案集 $A=\{\text{天宸股份、保利地产、招商地产、金地集团、中华企业、陆家嘴、界龙实业、外高桥、中关村、万科 A}\}$, 指标集 $V=\{\text{总资产利润率、主营业务利润率、成本费用利用率、营业利润率、主营业务成本率、净资产收益率、每股收益}\}$. 指标集 V 中,除了主营业务成本率属于成本型指标

外,其他六个指标都属于效益型指标.

3.1 决策矩阵 Y 确定

根据表 1 所给数据,可得相对理想方案 A_0 为:
 $A_0=\{13.215\ 1\ 50.835\ 7\ 432.405\ 2\ 1\ 521.487\ 6\ 30.881\ 4\ 17.21\ 0.472\ 1\}$

于是可得到方案集 A 对指标集 V 的属性矩阵 Y :

$Y= \begin{bmatrix} 13.215\ 1 & 50.835\ 7 & 432.405\ 2 & 1\ 521.487\ 6 & 30.881\ 4 & 17.21 & 0.472\ 1 \\ 13.215\ 1 & 20.263\ 8 & 432.405\ 2 & 1\ 521.487\ 6 & 77.847\ 6 & 17.21 & 0.324\ 6 \\ 0.249\ 1 & 26.305 & 16.215\ 1 & 13.915\ 2 & 64.383\ 7 & 1.7 & 0.1 \\ 1.118 & 33.090\ 3 & 40.227\ 4 & 28.423\ 4 & 49.453\ 9 & 3.35 & 0.472\ 1 \\ 0.225 & 18.785\ 2 & 0.743\ 8 & 8.985\ 2 & 73.567\ 7 & 0.79 & 0.04 \\ 0.523\ 8 & 41.707\ 1 & 24.290\ 7 & 19.366\ 8 & 46.643\ 4 & 2.08 & 0.078 \\ 0.759\ 5 & 50.835\ 7 & 62.142\ 5 & 38.881\ 5 & 30.881\ 4 & 1.9 & 0.119\ 6 \\ 0.019\ 2 & 18.132\ 4 & 1.009\ 5 & 0.604\ 1 & 80.321\ 5 & 0.21 & 0.003 \\ 0.169\ 1 & 20.843\ 6 & 5.734\ 9 & 5.030\ 9 & 77.005 & 0.37 & 0.033 \\ -0.268\ 1 & 22.376\ 9 & -2.054\ 6 & -2.213\ 1 & 75.619\ 1 & -1.36 & -0.015\ 2 \\ 0.428\ 2 & 27.650\ 6 & 20.602\ 1 & 17.108\ 3 & 62.868\ 9 & 2.46 & 0.15 \end{bmatrix}$

3.2 初值化矩阵确定

根据式(1)对矩阵 Y 进行初值化处理,得到矩阵 Y' :

$Y'= \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0.398\ 6 & 1 & 1 & 0.396\ 7 & 1 & 0.687\ 6 \\ 0.018\ 8 & 0.517\ 5 & 0.037\ 5 & 0.009\ 1 & 0.489\ 6 & 0.098\ 8 & 0.211\ 8 \\ 0.084\ 6 & 0.650\ 9 & 0.093\ 0 & 0.018\ 7 & 0.624\ 4 & 0.194\ 7 & 1 \\ 0.017\ 0 & 0.369\ 5 & 0.001\ 7 & 0.005\ 9 & 0.419\ 8 & 0.045\ 9 & 0.084\ 7 \\ 0.039\ 6 & 0.820\ 4 & 0.056\ 2 & 0.012\ 7 & 0.662\ 1 & 0.120\ 9 & 0.165\ 2 \\ 0.057\ 5 & 1 & 0.143\ 7 & 0.025\ 6 & 1 & 0.110\ 4 & 0.253\ 3 \\ 0.001\ 5 & 0.356\ 7 & 0.002\ 3 & 0 & 0.384\ 5 & 0.012\ 2 & 0.006\ 4 \\ 0.012\ 8 & 0.410\ 0 & 0.013\ 3 & 0.003\ 3 & 0.401\ 0 & 0.021\ 5 & 0.069\ 9 \\ -0.020\ 3 & 0.440\ 1 & -0.004\ 8 & -0.001\ 5 & 0.408\ 4 & -0.079\ 0 & -0.032\ 2 \\ 0.032\ 4 & 0.543\ 9 & 0.047\ 6 & 0.011\ 2 & 0.491\ 2 & 0.142\ 9 & 0.317\ 7 \end{bmatrix}$

3.3 灰色关联度确定

由 $\Delta_{ij}=|Y'_{0j}-Y'_{ij}|, i=0,1,2,\cdots,10; j=1,2,\cdots,7$, 得到

$(\Delta_{ij})_{11\times 7}= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.601\ 4 & 0 & 0 & 0.603\ 3 & 0 & 0.312\ 4 \\ 0.981\ 2 & 0.482\ 5 & 0.962\ 5 & 0.990\ 9 & 0.520\ 4 & 0.901\ 2 & 0.788\ 2 \\ 0.915\ 4 & 0.349\ 1 & 0.907\ 0 & 0.981\ 3 & 0.375\ 6 & 0.805\ 3 & 0 \\ 0.983\ 0 & 0.630\ 5 & 0.998\ 3 & 0.994\ 1 & 0.580\ 2 & 0.954\ 1 & 0.915\ 3 \\ 0.960\ 4 & 0.179\ 6 & 0.943\ 8 & 0.987\ 3 & 0.337\ 9 & 0.879\ 1 & 0.834\ 8 \\ 0.942\ 5 & 0 & 0.856\ 3 & 0.974\ 4 & 0 & 0.889\ 6 & 0.746\ 7 \\ 0.998\ 5 & 0.643\ 3 & 0.997\ 7 & 0.999\ 6 & 0.615\ 5 & 0.987\ 8 & 0.993\ 6 \\ 0.987\ 2 & 0.590\ 0 & 0.986\ 7 & 0.996\ 7 & 0.599\ 0 & 0.978\ 5 & 0.930\ 1 \\ 1.020\ 3 & 0.559\ 8 & 1.004\ 8 & 1.001\ 5 & 0.591\ 6 & 1.079\ 0 & 1.0322 \\ 0.967\ 6 & 0.456\ 1 & 0.952\ 4 & 0.988\ 8 & 0.508\ 8 & 0.857\ 1 & 0.682\ 3 \end{bmatrix}$

3.4 灰色关联判断矩阵确定

由式(2),可得 $r_{ij}=\frac{0.515\ 1}{\Delta_{ij}+0.515\ 1}$, 灰色关联判断矩阵为 $R=(r_{ij})_{(n+1)\times m}$ 为:

$$R = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0.472\ 9 & 1 & 1 & 0.472\ 1 & 1 & 0.633\ 3 \\ 0.354\ 8 & 0.527\ 9 & 0.359\ 2 & 0.352\ 5 & 0.509\ 0 & 0.374\ 5 & 0.406\ 3 \\ 0.370\ 8 & 0.607\ 2 & 0.373\ 0 & 0.354\ 7 & 0.589\ 6 & 0.401\ 2 & 1 \\ 0.354\ 4 & 0.461\ 1 & 0.350\ 8 & 0.351\ 8 & 0.481\ 8 & 0.361\ 2 & 0.370\ 8 \\ 0.359\ 7 & 0.750\ 3 & 0.363\ 7 & 0.353\ 4 & 0.614\ 9 & 0.380\ 3 & 0.392\ 6 \\ 0.364\ 0 & 1 & 0.386\ 5 & 0.356\ 4 & 1 & 0.377\ 5 & 0.419\ 5 \\ 0.350\ 8 & 0.456\ 1 & 0.351\ 0 & 0.350\ 5 & 0.467\ 1 & 0.353\ 2 & 0.351\ 9 \\ 0.353\ 4 & 0.477\ 7 & 0.353\ 5 & 0.351\ 2 & 0.473\ 9 & 0.355\ 4 & 0.367\ 1 \\ 0.345\ 9 & 0.490\ 8 & 0.349\ 4 & 0.350\ 1 & 0.477\ 0 & 0.333\ 3 & 0.343\ 3 \\ 0.358\ 0 & 0.541\ 9 & 0.361\ 6 & 0.353\ 0 & 0.514\ 6 & 0.386\ 3 & 0.441\ 6 \end{bmatrix}$$

3.5 指标权重向量确定

由式(4)得关联度平均值:
 $\bar{\omega}_j = (\bar{\omega}_1, \bar{\omega}_2, \bar{\omega}_3, \bar{\omega}_4, \bar{\omega}_5, \bar{\omega}_6, \bar{\omega}_7) = (0.421\ 2, 0.578\ 6, 0.424\ 9, 0.417\ 4, 0.560\ 0, 0.432\ 3, 0.472\ 6)$

由式(5)可得指标权重向量:
 $W = (\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4, \omega_5, \omega_6, \omega_7) = (0.127\ 4, 0.175\ 0, 0.128\ 5, 0.126\ 2, 0.169\ 3, 0.130\ 7, 0.142\ 9)$

3.6 综合评价结果

由式(6)可得综合评价值:
 $D = (D_1, D_2, D_3, D_4, D_5, D_6, D_7, D_8, D_9, D_{10})$
 $= (0.748\ 0, 0.223\ 3, 0.413\ 1, 0.157\ 0, 0.308\ 9, 0.424\ 0, 0.130\ 6, 0.156\ 2, 0.127\ 9, 0.254\ 1)$
由此可知,
 $D_1 > D_6 > D_3 > D_5 > D_{10} > D_2 > D_4 > D_8 > D_7 > D_9$

这十只股票的综合价值评价排序由高到低为:天宸股份、陆家嘴、招商地产、中华企业、万科 A、保利地产、金地集团、外高桥、界龙实业、中关村。

本文所采用的数据来源于上市公司 2013 年 3 月 31 日发布的财务报表. 我们所选取的十只股票在后来两个月的表现如何, 表 2 给出了这十只股票从 2013 年 4 月 1 日开盘到 2013 年 5 月 31 日收盘两个月交易日实际涨跌幅的排序情况.

表 2 十只股票在两个月内的实际涨跌幅			
	4.1 日开盘价/元	5.31 日收盘价/元	实际涨跌幅/%
天宸股份	5.67	7.16	+26.29
招商地产	23.85	28.6	+19.92
金地集团	6.63	7.75	+16.89
外高桥	13.82	15.91	+15.12
中华企业	5.28	6.06	+14.77
界龙实业	7.01	7.8	+11.27
万科 A	10.83	11.98	+10.62
中关村	5.13	5.58	+8.77
保利地产	11.53	12.47	+8.15
陆家嘴	11.05	11.8	+6.36

数据来源:雅虎财经网站.

从表 2 可知,这十只股票在两个月内的实际涨跌幅排序与综合评价值相比,排序完全正确的是天宸股份,排序相差一位的是招商地产和中华企业,相差两位的是万科 A 和中关村,相差最大的是陆家嘴,它在综合评价值中排第二,实际情况中却排在最后. 在综合评价排序中,前五位中有三只股票仍然排在前五位,后五位中同样有三只股票仍然排在后五位.

针对股票对时变性和随机性都具有极强震荡的性质,对所选取的十只股票进行评价,从评价结果与实际情况比较来看,可以认为评价准确的股票有三只(天宸股份、招商地产、金地集团),其准确率和可靠性已经很高. 并且,评价准确的三只股票中,有两只(天宸股份、招商地产)按评价值是推荐选择的股票,且这两只股票的实际涨幅在选择十只股票中排第一和第二位,这也较能说明应用灰色关联度方法对股票进行综合评价,其结果对股票投资者在选择股票进行投资时具有一定的参考价值.

当然,由于在验证股票实际情况时所选择的时间阶段的不同,国家在各个时间阶段出台的对股市有影响力的政策不同,整个社会的经济发展形势以及上市公司本身所实施的举措在各个时间阶段而不同,股票的真实情况和综合评价值吻合度也会有所不同. 也正因为如此,投资者更要根据上市公司不同时间段的财务报告进行股票综合评价,通过横向纵向比较,适时调整投资策略.

4 结束语

通过对股票的综合评价研究,可以帮助投资者尤其是中长期投资者更加全面地了解 and 评价股票,散户可以避免盲目跟风而被套. 投资者可以根据公司的季度或者年度财务报告,通过横向纵向对比股票综合评价值,提高对于所投资股票的深层次认识,适时调整投资决策.

本文在选取指标时,没有考虑更多的影响因素,而只是主观的选择了认为最重要的七项财务数据指标进行分析研究. 同时,从灰色关联度的原理及决策过程看,由于选取指标存在人为的差异,不同的指标选择会导致最终的评价值也不尽相同. 如果能以更加科学、有效、全面、合理的方式选择指标,其评价结果势必更为科学且对投资者决策时更具有参考意义.

参考文献

[1] 王学民. 因子分析在股票评价中的应用[J]. 数理统计与管理, 2004, 23(3): 6-10.

[2] 黄 丽. 聚类分析方法在股票评价中的应用[J]. 商业会计, 2011, 32(25): 65-67.

[3] 郭崇慧, 贾宏峰. 基于一维搜索的 ICA 自适应算法及其在股票分析中的应用[J]. 数理统计与管理, 2012, 31(3): 564-570.

[4] 邓聚龙. 灰色系统理论教程[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1990.

[5] 田 民, 刘思峰, 卜志坤. 灰色关联度算法模型的研究综述[J]. 统计与决策, 2008, 24(1): 24-27.

[6] 罗 党, 刘思峰. 灰色关联决策研究方法[J]. 中国管理科学, 2005, 13(1): 101-106.

[7] 鲁 峰, 黄金泉. 基于灰色关联聚类的特征提取算法[J]. 系统工程理论与实践, 2012, 32(4): 872-876.

[8] 周 斌. 由灰色关联度确定权重的客观多目标决策法[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2003, 28(5): 159-161.

[9] 吕 峰, 崔晓辉. 多目标决策灰色关联投影法及其应用[J]. 系统工程理论与实践, 2002, 22(1): 103-107.

[10] 杨竹莘, 张军涛. 区域科技创新能力的灰色关联综合评价研究[J]. 数学的实践与认识, 2007, 37(9): 17-22.

(上接第 157 页)

从实验观察到, 在移动狭缝 3.44 mm 后, 光栅投影平移近似一个条纹. 从而可验证 3.44 mm 与理论值基本相符. 同理, 通过移动 $D=0.86$ mm, 就能满足四步相移. 在实际使用过程中, 采用多狭缝、光栅、柱面透镜和显微物镜这些体积较小的常用光学元件, 使得结构简单、成本低, 能缩小整个投影装置的体积, 易于实现装置集成化.

3 结论

光栅相移法是光学三维测量中的一项重要技术. 本文从光栅投影法的原理出发, 给出了一种不需要精密相移装置的相移方法.

通过设置狭缝的宽度和狭缝移动的距离实现相位的移动. 由实验结果可以知道, 当狭缝的宽度设置为 0.20 mm, 狭缝移动 3.44 mm 时, 光栅投影移动近一个条纹; 当狭缝移动 0.86 mm 时, 可以实现四步相移. 这样就不需要使用精密的相移装置, 就可以实现相移, 解决了现有结构光投影系统的设备复杂的技术问题.

参考文献

[1] 田爱玲, 刘 洋, 郭迎福, 等. 双 CCD 光栅投影法测量物体三维轮廓技术[J]. 西安工业大学学报, 2009, 29(2): 108-112.

[2] Takeda M, Mutoh K. Fourier transform profilometry for

automatic measurement of 3D object shapes[J]. Applied Optics, 1983, 22(24): 3 977-3 982.

[3] Srinivasan V, Liu H C, Halioua M. Automated phase measuring profilometry of 3D diffuse object[J]. Applied Optics, 1984, 23(18): 3 105-3 108.

[4] Srinivasan V, Liu H C, Halioua M. Automated phase measuring profilometry: a phase mapping approach[J]. Applied Optics, 1985, 24(2): 185-188.

[5] 陈益松, 夏 明, 林 琳. 光栅相移法用于三维人体测量的实验研究[J]. 纺织学报, 2013, 34(6): 83-87.

[6] 吴双卿. 光栅投影三维形貌测量技术的研究[D]. 四川: 西南交通大学, 2003.

[7] 蔡长青, 贺玲凤. 基于四步相移法的相位差值提取方法[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2011, 39(9): 93-96.

[8] 盖绍彦, 达飞鹏. 一种新的相位法三维轮廓测量系统模型及其标定方法研究[J]. 自动化学报, 2007, 33(9): 68-73.

[9] 方靖岳. 光栅大小对琅奇光栅泰伯效应的影响分析[J]. 红外与激光工程, 2010, 39(5): 23-26.

[10] 陈 然. Talbot 效应研究与新进展[J]. 激光与电子学进展, 1996, 12(8): 17-22.

[11] Yoshiaki Nakano, Kazumi Murata. Measurements of phase objects using the Talbot effect and moire techniques[J]. Applied Optics, 1984, 15(2): 2 297-2 299.

[12] 冯 婕, 周仁魁, 赵建科, 等. 对 Talbot 自成像和几何成像关系的分析[J]. 光子学报. 2008, 37(11): 2 332-2 335.

[13] 罗先刚, 陈旭南, 姚汉民. 部分相干光倾斜照明成像研究[J]. 微细加工技术, 1997, 14(4): 55-62.

[14] 陈万金, 闵春宗. 非理想照明条件下的 Talbot 距离的确定[J]. 松辽学刊(自然科学版), 1997, 10(1): 65-69.

* 文章编号:1000-5811(2013)06-0163-03

包含伪 Smarandache 函数与 Euler 函数的两个方程

高 丽, 鲁伟阳, 郝虹斐
(延安大学 数学与计算机科学学院, 陕西 延安 716000)

摘 要:利用初等方法以及伪 Smarandache 函数 $Z(n)$ 和 Euler 函数 $\varphi(n)$ 的性质, 讨论了两个数论函数方程 $\varphi(n) = Z(n^k)$ 与 $Z(n) + \varphi(n) = 2n$ 的可解性问题, 并求出所有正整数解.
关键词:伪 Smarandache 函数; Euler 函数; 正整数解
中图法分类号:O156.4 **文献标识码:**A

Two equations involving the Pseudo-Smarandache function and Euler function

GAO Li, LU Wei-yang, HAO Hong-fei
(College of Mathematics and Computer Science, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract: The main purpose of this paper is to study the solvability of two equations and by using elementary methods and the properties of the Pseudo-Smarandache function and the Euler function. All positive integer solutions of them are given.
Key words: Pseudo-Smarandache function; Euler function; positive integer solutions

0 引言

对任意的正整数 n , 著名的伪 Smarandache 函数 $Z(n)$ 定义为最小的正整数 m 使得 $n \mid \frac{m(m+1)}{2}$, 即 $Z(n) = \min\{m; m \in N, n \mid \frac{m(m+1)}{2}\}$. 从 $Z(n)$ 的定义可以计算出 $Z(n)$ 的前几个值为: $Z(1) = 1, Z(2) = 3, Z(3) = 2, Z(4) = 7, Z(5) = 4, Z(6) = 3, Z(7) = 6, Z(8) = 15, Z(9) = 8, Z(10) = 4, Z(11) = 10, \dots$, 关于 $Z(n)$ 的初等性质, 许多学者进行了研究, 并获得了不少有意义的结果. 例如: Kenichiro Kashihara^[1] 研究了 $Z(n)$ 的一些初等性质; A. A. K. Majumdar^[2] 进一步研

究了 $Z(n)$ 的性质, 给出 $Z(2p), Z(3p), Z(2p^2), Z(3p^3), Z(2p^k), Z(3p^k), Z(4p), Z(5p), Z(6p), Z(7p), Z(11p)$, (其中 p 为素数) 的表达形式; Yuanbing Lou^[3] 研究了一个包含伪 Smarandache 函数的均值问题, 得到了一个渐近式:

$$\sum_{n \leq x} \ln Z(n) = x \ln x + O(x);$$

Lin Cheng^[4] 也讨论了一个包含伪 Smarandache 函数的均值, 得到渐近式:

$$\sum_{n \leq x} \frac{p(n)}{Z(n)} = \frac{x}{\ln x} + \sum_{i=2}^k \frac{a_i x}{\ln^i x} + O\left(\frac{x}{\ln^{k+1} x}\right);$$

Yani Zheng^[5] 证明了对任意的正整数 n 与足够大的 $M, \frac{Z(n+1)}{Z(n)} > M$ 和 $|Z(n+1) - Z(n)| >$

* 收稿日期: 2013-10-29
基金项目: 国家自然科学基金项目(10271093); 陕西省教育厅专项科研项目(07JK430); 延安大学自然科学专项科研项目(YDZ2013-04); 延安大学 2013 年研究生教育创新计划项目
作者简介: 高 丽(1966—), 女, 陕西绥德人, 教授, 硕士生导师, 研究方向: 数论

M 成立.

张文鹏^[6] 教授讨论了方程 $Z(n) = S(n)$ 和 $Z(n) + 1 = S(n)$ 的正整数解问题;

范盼红^[7] 在其硕士论文中研究了方程 $Z(n) = \varphi(n)$ 可解性问题, 并给出解有如下形式:

(1) $n = p$, 其中 p 为素数; (2) $n = 2p$, 其中 $p \equiv 1 \pmod{4}$; (3) $n = 2^k p$, 其中 $p \equiv 1 \pmod{4}$, 且 $p \mid (2^{k-1} - 1)$.

本文作者前期已经对方程 $\varphi(n) = Z(n^2)$ 的可解性问题进行了研究. 在此基础上, 本文利用初等方法讨论两个方程 $\varphi(n) = Z(n^k)$ 与 $Z(n) + \varphi(n) = 2n$ 的可解性问题, 并给出其所有正整数解.

1 基本定义及引理

定义^[8] Euler 函数 $\varphi(n)$ 定义为不大于 n 且与 n 互素的正整数的个数.

引理 1^[8] Euler 函数为积性函数, 即对于任意互素的正整数 m 和 n , 则有 $\varphi(mn) = \varphi(m)\varphi(n)$.

引理 2^[8] 设 $n = p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \cdots p_t^{\alpha_t}$ 是正整数 n 的标准分解式, 则有 $\varphi(n) = \prod_{i=1}^t p_i^{\alpha_i-1} (p_i - 1)$.

引理 3^[8] 对于素数 p 与 $\alpha \geq 1$, 有 $\varphi(p^\alpha) = p^\alpha - p^{\alpha-1}$.

引理 4^[9] 对任意的素数 $p \geq 3$, $Z(p) = p - 1$.

引理 5^[9,10] 对任意的素数 $p \geq 3$ 及 $k \in \mathbb{N}$, $Z(p^k) = p^k - 1$. 当 $p = 2$ 时, 则有 $Z(2^k) = 2^{k+1} - 1$.

引理 6^[9] $Z(n)$ 是不可加的, 即 $Z(m+n)$ 不恒等于 $Z(m) + Z(n)$; $Z(n)$ 也不是可乘的, 即 $Z(m \cdot n)$ 不恒等于 $Z(m) \cdot Z(n)$.

引理 7^[10] $Z(n) \leq 2n - 1$; 若 n 为奇数, 则 $Z(n) \leq n - 1$.

2 主要结论及其证明

定理 1 对任意的正整数 n 和 $k \geq 2$, 方程

$$\varphi(n) = Z(n^k) \quad (1)$$

仅有正整数解 $n = 1$.

下面提到的 p, p_i 均为素数.

证明: 对正整数 n 进行分类讨论.

(1) 当 n 为奇数时, 可分为以下 4 种情况讨论:

(i) 当 $n = 1$ 时, $\varphi(1) = Z(1) = 1$, 所以 $n = 1$ 是方程(1)的解.

(ii) 当 $n = p$ ($p \geq 3$) 时, $\varphi(p) = p - 1$, $Z(p^k) = p^k - 1$, 则 $\varphi(p) \neq Z(p^k)$, 所以 $n = p$ 不是方程(1)的解.

(iii) 当 $n = p^t$ ($p \geq 3$), $t > 1$ 时, $\varphi(p^t) = p^{t-1}(p - 1)$, $Z(p^{kt}) = p^{kt} - 1$, $\varphi(p^t) \neq Z(p^{kt})$, 所以 $n = p^t$ 不是方程(1)的解.

(iv) 当 $n = p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \cdots p_t^{\alpha_t}$, 其中 $p_i \geq 3$ ($i = 1, 2, \dots, t$) 时, $\varphi(n) = p_1^{\alpha_1-1} p_2^{\alpha_2-1} \cdots p_t^{\alpha_t-1} (p_1 - 1)(p_2 - 1) \cdots (p_t - 1)$, 如果 $\varphi(n) = Z(n^k)$ 成立, 则由函数 $Z(n)$ 的定义知: $n^k \mid \frac{\varphi(n)(\varphi(n) + 1)}{2}$, 即:

$$p_1^{k(\alpha_1-1)} p_2^{k(\alpha_2-1)} \cdots p_t^{k(\alpha_t-1)} \mid$$

$p_1^{(\alpha_1-1)} p_2^{(\alpha_2-1)} \cdots p_t^{(\alpha_t-1)} (p_1 - 1)(p_2 - 1) \cdots (p_t - 1)$, 亦即:

$$p_1^{(k-1)\alpha_1-k+1} p_2^{(k-1)\alpha_2-k+1} \cdots p_t^{(k-1)\alpha_t-k+1} \mid$$

$(p_1 - 1)(p_2 - 1) \cdots (p_t - 1)$, 显然不成立.

所以 $n = p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \cdots p_t^{\alpha_t}$ 不是方程(1)的解.

(2) 当 n 为偶数时, 可分为以下 3 种情况讨论:

(i) 当 $n = 2^t$ ($t \geq 1$) 时, $\varphi(2^t) = 2^{t-1}$, $Z(2^{kt}) = 2^{kt+1} - 1$, 则 $\varphi(2^t) \neq Z(2^{kt})$, 所以 $n = 2^t$ 不是方程(1)的解.

(ii) 当 $n = 2^l p^t$ 且 $t \geq 1, p \geq 3, l \geq 1$ 时, $\varphi(2^l p^t) = \varphi(2^l) \varphi(p^t) = 2^{l-1} p^{t-1} (p - 1)$, 如果 $\varphi(n) = Z(n^k)$ 成立, 则由函数 $Z(n)$ 的定义知:

$n^k \mid \frac{\varphi(n)(\varphi(n) + 1)}{2}$, 即:

$$2^{kt} p^{kt} \mid \frac{2^{k-1} p^{t-1} (p - 1) [2^{k-1} p^{t-1} (p - 1) + 1]}{2},$$

亦即:

$$2^{k(t-1)+1} p^{k(t-1)+1} \mid \frac{(p - 1) [2^{k-1} p^{t-1} (p - 1) + 1]}{2}.$$

又 $(2, p) = 1$, 所以, $2^{k(t-1)+1} \nmid \frac{p-1}{2}$,

$$p^{k(t-1)+1} \nmid [2^{k-1} p^{t-1} (p - 1) + 1],$$

所以

$$2^{k(t-1)+1} p^{k(t-1)+1} \mid \frac{(p - 1) [2^{k-1} p^{t-1} (p - 1) + 1]}{2} \text{ 不}$$

成立, 所以 $n = 2^l p^t$ 不是方程(1)的解.

(iii) 当 $n = 2^{\alpha_0} p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \cdots p_t^{\alpha_t}$ (其中 $\alpha_i \geq 1, 0 \leq i \leq t, t \geq 2$) 时, 令 $n = 2^{\alpha_0} m$, 则 $\varphi(n) = 2^{\alpha_0-1} \varphi(m)$. 如果 $\varphi(n) = Z(n^k)$ 成立, 则由函数 $Z(n)$ 的定义知: $n^k \mid \frac{\varphi(n)[\varphi(n) + 1]}{2}$, 即

$$2^{k\alpha_0} m^k \mid (2^{\alpha_0-2} \varphi(m)) (2^{\alpha_0-1} \varphi(m) + 1),$$

又 $(2^{k\alpha_0}, m^k) = 1$, 所以, $2^{k\alpha_0} \nmid (2^{\alpha_0-2} \varphi(m))$, $m^k \nmid (2^{\alpha_0-1} \varphi(m) + 1)$, 所以

$$2^{k\alpha_0} m^k \nmid (2^{\alpha_0-2} \varphi(m)) (2^{\alpha_0-1} \varphi(m) + 1),$$

得出矛盾, 所以 $n = 2^{\alpha_0} p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \cdots p_t^{\alpha_t}$ 不是方程(1)的解.

综上所述, 方程(1)仅有正整数解 $n = 1$.

定理 2 对任意的正整数 n , 方程

$$Z(n) + \varphi(n) = 2n \tag{2}$$

仅有正整数解 $n = 1, 2$.

定理 2 的证明与定理 1 证明类似, 下面进行简单证明.

证明: (1) 当 n 为奇数时, 可分为以下 4 种情况讨论:

(i) 当 $n = 1$ 时, 显然成立, 所以 $n = 1$ 是方程 (2) 的解.

(ii) 当 $n = p (p \geq 3)$ 时, $Z(p) = p - 1, \varphi(p) = p - 1$, 则 $Z(p) + \varphi(p) = 2(p - 1) \neq 2p$, 所以 $n = p$ 不是方程 (2) 的解.

(iii) 当 $n = p^k (p \geq 3, k > 1)$ 时, $Z(p^k) = p^k - 1, \varphi(p^k) = p^{k-1}(p - 1)$, 则 $Z(p^k) + \varphi(p^k) = 2p^k - p^{k-1} - 1 \neq 2p^k$, 所以 $n = p^k$ 不是方程 (2) 的解.

(iv) 当 $n = p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \cdots p_k^{\alpha_k}$, 其中 $p_i \geq 3 (i = 1, 2, \dots, k)$ 时, 由引理 7 知 $Z(n) \leq n - 1$, 即, $Z(n) \leq p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \cdots p_k^{\alpha_k} - 1$, 又 $\varphi(n) = p_1^{\alpha_1-1} p_2^{\alpha_2-1} \cdots p_k^{\alpha_k-1} (p_1 - 1)(p_2 - 1) \cdots (p_k - 1)$, 所以有

$$\begin{aligned} Z(n) + \varphi(n) &\leq (p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \cdots p_k^{\alpha_k} - 1) + \\ &p_1^{\alpha_1-1} p_2^{\alpha_2-1} \cdots p_k^{\alpha_k-1} (p_1 - 1)(p_2 - 1) \cdots (p_k - 1) = \\ &p_1^{\alpha_1-1} p_2^{\alpha_2-1} \cdots p_k^{\alpha_k-1} [(p_1 - 1)(p_2 - 1) \cdots (p_k - 1) + \\ &p_1 p_2 \cdots p_k] - 1 \leq p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \cdots p_k^{\alpha_k} \end{aligned}$$

显然不成立. 所以 $n = p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \cdots p_k^{\alpha_k}$ 不是方程 (2) 的解.

(2) 当 n 为偶数时, 可分为以下 4 种情况讨论:

(i) 当 $n = 2$ 时, 显然成立, 所以 $n = 2$ 是方程 (2) 的解.

(ii) 当 $n = 2^k (k > 1)$ 时, $Z(2^k) = 2^{k+1} - 1, \varphi(2^k) = 2^{k-1}$, 显然不成立, 所以 $n = 2^k$ 不是方程 (2) 的解.

(iii) 当 $n = 2^k p^l$ 且 $k \geq 1, p \geq 3, l \geq 1$ 时, 有 $\varphi(2^k p^l) = \varphi(2^k) \varphi(p^l) = 2^{k-1} p^{l-1} (p - 1)$, 由 $Z(n) + \varphi(n) = 2n$ 可得: $Z(n) = 2n - \varphi(n) = 2^{k-1} p^{l-1} (3p + 1)$, 则由函数 $Z(n)$ 的定义知:

$$\begin{aligned} 2^k p^l &\mid \frac{2^{k-1} p^{l-1} (3p + 1) [2^{k-1} p^{l-1} (3p + 1) + 1]}{2}, \\ \text{即: } 2p &\mid \frac{(3p + 1) [2^{k-1} p^{l-1} (3p + 1) + 1]}{2}. \end{aligned}$$

又 $(2, p) = 1, 2^{k-1} p^{l-1} (3p + 1) + 1$ 为奇数, 2 不能整除 $2^{k-1} p^{l-1} (3p + 1) + 1$, 所以只能 p 整除 $2^{k-1} p^{l-1} (3p + 1) + 1$, 显然不成立.

因此, $n = 2^k p^l$ 不是方程 (2) 的解.

(iv) 当 $n = 2^{\alpha_0} p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \cdots p_k^{\alpha_k}$ (其中 $\alpha_i \geq 1, 0 \leq i \leq k, k \geq 2$) 时, 同理可得出矛盾, 所以 $n = 2^{\alpha_0} p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \cdots p_k^{\alpha_k}$ 不是方程 (2) 的解.

综上所述, 方程 (2) 仅有正整数解 $n = 1, 2$.

3 结束语

关于伪 Smarandache 函数的性质虽然取得了不少进展, 但是仍然存在不少问题. 本文在文献[6, 7]研究的基础上, 利用初等方法对两个包含伪 Smarandache 函数的方程可解性问题进行了研究, 并得到其所有正整数解, 拓宽了伪 Smarandache 函数在方程问题的研究内容.

参考文献

[1] Kashiara Kenichiro. Comments and topics on smarandache notions and problems[M]. USA: Erhus University Press, 1996.
[2] A. A. K. Majumdar. A note on the Pseudo-Smarandache function[J]. Scientia Magna, 2006, 2(3): 1-25.
[3] Yuanbing Lou. On the pseudo smarandache function[J]. Scientia Magna, 2007, 3(4): 48-50.
[4] Lin Cheng. On the mean value of the Pseudo-Smarandache function[J]. Scientia Magna, 2007, 3(3): 97-100.
[5] Yani Zheng. On the pseudo smarandache function and its two conjectures[J]. Scientia Magna, 2007, 3(4): 74-76.
[6] 张文鹏. 关于 F. Smarandache 函数的两个问题[J]. 西北大学学报, 2008, 38(2): 173-175.
[7] 范盼红. 对 Catalan 数的性质以及关于 Smarandache 函数的几个方程的研究[D]. 西安: 西北大学, 2012.
[8] Tom M. Apostol. Introduction to analytic number theory [M]. New York: Spring-Verlag, 1976.
[9] 马 荣. Smarandache 函数及其相关问题研究[M]. USA: The Educational Publisher, 2012.
[10] Richard Pinch. Some properties of the Pseudo Smarandache function[J]. Scientia Magna, 2005, 1(2): 167-172.



* 文章编号:1000-5811(2013)06-0166-03

梁振动问题的 MOL 数值方法

李麦侠, 曲小钢*

(西安建筑科技大学 理学院, 陕西 西安 710055)

摘要:应用了直线法求解梁振动问题. 利用直线法对空间域离散, 将问题转化为常微分方程组, 然后用四阶龙格-库塔法对其求解, 得到了一个求解梁振动问题的有效数值方法. 数值算例说明该方法具有较高的精度.

关键词:梁振动问题; 直线法; 龙格-库塔法

中图法分类号:O241.82

文献标识码:A

MOL numerical method for solving the vibration problems of beam

LI Mai-xia, QU Xiao-gang*

(College of Science, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract:In this paper, method of lines is used to solve the vibration problems of beam. The spatial domain is discretized by method of lines, the problem is transformed into ordinary differential equations, and then the fourth-order Runge-kutta method is used to solve the equations, an efficient numerical method is obtained to deal with the vibration problems of beam. The numerical examples show that the method is better.

Key words:vibration problems of beam; method of lines; Runge-kutta method

0 引言

梁是组成各种结构的基本构件之一, 是工程中最应用最广的受弯结构. 对梁振动方程的稳定有效的数值求解, 在实际应用中具有非常重要作用. 目前, 已有许多学者用不同的方法对梁振动问题进行求解. 文献[1]研究了梁振动方程的广义差分法; 文献[2]对四阶梁振动方程提出了局部截断误差阶为 $o(\tau + h^2)$ 的一类四层显式差分格式; 文献[3]提出了局部截断误差阶为 $o(\tau^2 + h^2)$ 和 $o(\tau^2 + h^2 + \frac{\tau^2}{h^2})$ 的两类四层隐式差分格式.

本文采用直线法 (Method of Lines, 简称 MOL) 对空间域进行离散, 并利用四阶龙格-库塔方法可以长时间精确计算的特点, 实现了对梁振动

问题高精度、稳定地求解.

1 MOL 数值解法

设在矩形区域 $G\{0 \leq x \leq 1; 0 \leq t \leq T\}$ 内研究如下梁振动方程的初边值问题.

$$(I) \begin{cases} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -a^2 \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} & 0 \leq x \leq 1, t \geq 0 \quad (1) \\ u(x, 0) = \varphi_1(x), u_t(x, 0) = \varphi_2(x) & 0 \leq x \leq 1 \quad (2) \\ u(0, t) = g_1(t), u(1, t) = g_2(t) & t \geq 0 \quad (3) \\ u_{xx}(0, t) = g_3(t), u_{xx}(1, t) = g_4(t) & t \geq 0 \quad (4) \end{cases}$$

其中, $\varphi_1(x), \varphi_2(x), g_1(t), g_2(t), g_3(t), g_4(t)$ 是给定函数^[4], $\varphi_1(x), \varphi_2(x)$ 为初值, $g_1(t), g_2(t), g_3(t), g_4(t)$ 为边界值.

采用直线法对空间导数进行离散^[5,6].

在线段 $[0, 1]$ 上取点 $\{x_0=0, x_1=0+\Delta x, x_2=$

* 收稿日期:2013-10-09

基金项目:陕西省教育厅科研专项计划研究项目(05JK239); 西安建筑科技大学基础研究基金项目(03BR02)

作者简介:李麦侠(1987—), 女, 陕西洛川人, 在读硕士研究生, 研究方向:微分方程数值解法

通讯作者:曲小钢(1959—), 男, 山西定襄人, 教授, 研究方向:计算数学与计算力学, 821637246@qq.com

$0 + 2\Delta x, \dots, x_k = 0 + k\Delta x, \dots, x_N = 1\}$, 其中 $\Delta x = \frac{1}{N}$. 在空间变量上引直线 $x = x_k$ (如图 1 所示).

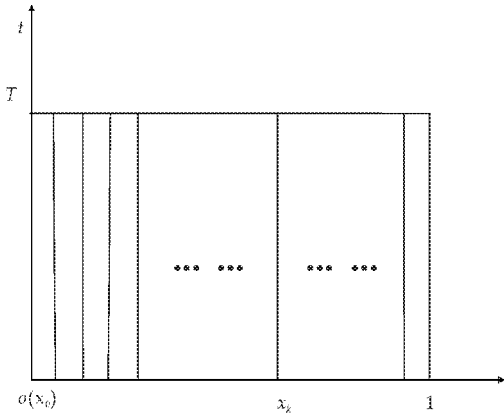


图 1 空间变量 x 的剖分图

假定问题(I)有充分光滑解 $u(x, t)$, 可按直线法思路来求解. 在方程(I)中令 $x = x_k$, 并利用如下二阶中心差商:

$$\frac{1}{(\Delta x)^2} [u(x_{k+1}, t) - 2u(x_k, t) + u(x_{k-1}, t)]$$

代替 $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$, 所以方程右边的 $\frac{\partial^4 u}{\partial x^4} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) =$

$$\frac{1}{(\Delta x)^2} \left[\frac{\partial^2 u(x_{k+1}, t)}{\partial x^2} - \frac{2\partial^2 u(x_k, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(x_{k-1}, t)}{\partial x^2} \right] =$$

$$\frac{1}{(\Delta x)^2} \left\{ \frac{1}{(\Delta x)^2} [u(x_{k+2}, t) - 2u(x_{k+1}, t) + u(x_k, t)] - \right.$$

$$2 \cdot \frac{1}{(\Delta x)^2} [u(x_{k+1}, t) - 2u(x_k, t) + u(x_{k-1}, t)] +$$

$$\left. \frac{1}{(\Delta x)^2} [u(x_k, t) - 2u(x_{k-1}, t) + u(x_{k-2}, t)] \right\} =$$

$$\frac{1}{(\Delta x)^4} [u(x_{k+2}, t) - 2u(x_{k+1}, t) + u(x_k, t) -$$

$$2u(x_{k+1}, t) + 4u(x_k, t) - 2u(x_{k-1}, t) + u(x_k, t) -$$

$$\frac{1}{(\Delta x)^4} [u(x_{k+2}, t) - 4u(x_{k+1}, t) + 6u(x_k, t) -$$

$$4u(x_{k-1}, t) + u(x_{k-2}, t)]$$

再令 $u_k(t) = u(x_k, t)$, 可得方程:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \Big|_{x=x_k} = -a^2 \frac{u_{k-2}(t) - 4u_{k-1}(t) + 6u_k(t) - 4u_{k+1}(t) + u_{k+2}(t)}{(\Delta x)^4} + o(\Delta x^4) \quad (k=2, \dots, N-2) \quad (5)$$

方程(5)的解 $u_k(t) (k=2, \dots, N-2)$ 在时间变量范围是连续的. 舍去方程(5)右端的余项 $o(\Delta x^4)$, 并且令 $U_k = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \Big|_{x=x_k}$, 并以 $U_k(t)$ 表示 $u(x, t)$ 在直线 $x = x_k$ 上的近似值, 由此, 得到了 $N-3$ 个二阶线性常微分方程组:

$$\begin{cases} U_2'(t) = -a^2 \frac{U_0(t) - 4U_1(t) + 6U_2(t) - 4U_3(t) + U_4(t)}{(\Delta x)^4} \\ \dots \\ U_k'(t) = -a^2 \frac{U_{k-2}(t) - 4U_{k-1}(t) + 6U_k(t) - 4U_{k+1}(t) + U_{k+2}(t)}{(\Delta x)^4} \\ \dots \\ U_{N-2}'(t) = -a^2 \frac{U_{N-4}(t) - 4U_{N-3}(t) + 6U_{N-2}(t) - 4U_{N-1}(t) + U_N(t)}{(\Delta x)^4} \end{cases} \quad (6)$$

利用初始条件(2)可得:

$$\begin{cases} U_k(0) = U(x_k, 0) = \varphi_1(x_k) = \varphi_{1k} \\ U_k'(0) = U_t(x_k, 0) = \varphi_2(x_k) = \varphi_{2k} \end{cases} \quad (7)$$

利用边界条件(3)可得:

$$U_0(t) = U(0, t) = g_1(t) \quad U_N(t) = U(1, t) = g_2(t) \quad (8)$$

利用边界条件(4)及一阶向前差商可得:

$$\begin{aligned} u_{xx}(0, t) &= \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{x_k=0} = \frac{1}{\Delta x} \left[\frac{\partial u(x_{k+1}, t)}{\partial x} - \frac{\partial u(x_k, t)}{\partial x} \right] \Big|_{x_k=0} = \\ &= \frac{1}{\Delta x} \left\{ \frac{1}{\Delta x} [u(x_{k+2}, t) - u(x_{k+1}, t)] - \frac{1}{\Delta x} [u(x_{k+1}, t) - u(x_k, t)] \right\} \Big|_{x_k=0} = \\ &= \frac{1}{(\Delta x)^2} [u(x_{k+2}, t) - 2u(x_{k+1}, t) + u(x_k, t)] \Big|_{x_k=0} = \\ &= \frac{1}{(\Delta x)^2} [u(x_2, t) - 2u(x_1, t) + u(x_0, t)] = \\ &= \frac{1}{(\Delta x)^2} [U_2(t) - 2U_1(t) + U_0(t)] = \\ &= g_3(t) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} u_{xx}(1, t) &= \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{x_k=1} = \frac{1}{\Delta x} \left[\frac{\partial u(x_k, t)}{\partial x} - \frac{\partial u(x_{k-1}, t)}{\partial x} \right] \Big|_{x_k=1} = \\ &= \frac{1}{\Delta x} \left\{ \frac{1}{\Delta x} [u(x_k, t) - u(x_{k-1}, t)] - \frac{1}{\Delta x} [u(x_{k-1}, t) - u(x_{k-2}, t)] \right\} \Big|_{x_k=1} = \\ &= \frac{1}{(\Delta x)^2} [u(x_k, t) - 2u(x_{k-1}, t) + u(x_{k-2}, t)] \Big|_{x_k=1} = \\ &= \frac{1}{(\Delta x)^2} [u(x_N, t) - 2u(x_{N-1}, t) + u(x_{N-2}, t)] = \\ &= \frac{1}{(\Delta x)^2} [U_N(t) - 2U_{N-1}(t) + U_{N-2}(t)] = \\ &= g_4(t) \end{aligned} \quad (10)$$

具有边界条件(8)、(9)、(10)的方程组(6)是以 $o(\Delta x^4)$ 的精确度逼近问题(I), 此方程组称为直线法方程组. (7)、(8)、(9)、(10)式共同构成了常微分方程组的初边值问题, 要得到此方程组的解析解 $u(x_k, t) (k=1, 2, \dots, N-1)$ 相当困难.

由于常微分方程初边值问题数值解的算法已相当成熟, 其中龙格-库塔法^[7]被证明是具有精度高、收敛、稳定(在一定条件下)、计算过程中可以改变步长、不需要计算高阶导数等优点的一种方法, 故本文采用四阶龙格-库塔法求解以上的常微分方程边值问题的近似解 $u(x_k, t_j)$.

下面考虑更一般的一阶常微分方程组的初边值问题:

$$\begin{cases} y_i' = f_i(t, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ y_i(t_0) = y_{i0} \quad (i=1, 2, \dots, n) \end{cases}$$

其四阶龙格-库塔法数值求解公式^[8]为:

$$y_{i,m+1} = y_{im} + (h/6)(k_{i1} + 2k_{i2} + 2k_{i3} + k_{i4})$$

其中

$$\begin{cases} k_{i1} = f_i(t_m, y_{1m}, \dots, y_{nm}) \\ k_{i2} = f_i(t_m + \frac{h}{2}, y_{1m} + \frac{h}{2}k_{i1}, \dots, y_{nm} + \frac{h}{2}k_{in1}) \\ k_{i3} = f_i(t_m + \frac{h}{2}, y_{1m} + \frac{h}{2}k_{i2}, \dots, y_{nm} + \frac{h}{2}k_{i2n}) \\ k_{i4} = f_i(t_m + h, y_{1m} + hk_{i3}, \dots, y_{nm} + hk_{i3n}) \end{cases}$$

$$(i = 1, 2, \dots, n; m = 0, 1, 2, \dots)$$

其中, y_{im} 是第 i 个函数 y_i 在节点 $t_m = t_0 + mh$ 处的近似值, h 为积分步长.

根据上面的计算过程及公式, 就可以进行计算机编程, 其具体步骤如下:

(1) 对直线 $x = x_k$ 时的方程, 用二阶中心差商代替 x 的偏导数, 得到线性常微分方程组;

(2) Matlab 编程, 用龙格-库塔方法求解常微分方程组, 得到数值解;

(3) 调出数值解且与真值比较^[9], 得到误差分析.

按以上的步骤, 便可求出线性梁振动方程的数值解.

2 上机实现

利用 Matlab 语言编写了上述线性二阶常微分方程组边值问题数值解的程序, 从而可得到 u 在 t 所属区间 $[0 \leq t \leq T]$ 上的节点 $\{t_0 = 0, t_1 = \Delta t, \dots, t_j = j\Delta t, \dots, t_M = M\Delta t\}$ 上的近似解 $u(x_k, t_j)$, 其中 $\Delta t = T/M$.

3 收敛性及误差分析

设 $r_k(t) = u(x_k, t) - U_k(t)$, 由 Taylor 展开式^[10,11]得到 $r_k(t)$ 的方程组

$$r_k''(t) = -a^2 \frac{r_{k-2}(t) - 4r_{k-1}(t) + 6r_k(t) - 4r_{k+1}(t) + r_{k+2}(t)}{(\Delta x)^4} \quad (11)$$

$$r_0(t) = r_n(t) = 0, r_k(0) = r_k'(0) = 0 \quad (12)$$

$$r_2(t) - r_1(t) + r_0(t) = 0,$$

$$r_N(t) - 2r_{N-1}(t) + r_{N-2}(t) = 0 \quad (13)$$

其中, $k = 0, 1, 2, \dots, N$; 此时 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq t \leq T$.

假定下式^[12,13]

$$I(t) = \sum_{k=1}^n r_k'^2 + \sum_{k=0}^n -4a^2 \frac{(r_{k-1} + r_{k+1})^2}{(\Delta x)^4} + \sum_{k=1}^n 6a^2 r_k^2 \quad (14)$$

由(11)、(12)、(13)和 Cauchy 不等式^[6]、微分(14), 得到:

$$\frac{dI}{dt} = 2 \sum_{k=1}^n r_k'(r_k'' + 6a^2 r_k) + \sum_{k=0}^n (-4a^2)$$

$$\frac{(r_{k-1} + r_{k+1})(r_{k-1}' + r_{k+1}')}{(\Delta x)^4} \leq 2\sqrt{I} \frac{M\sqrt{(\Delta x)^2}}{2}$$

因为 $I(0) = 0$, 所以

$$I(t) \leq \frac{M^2 t^2}{4} (\Delta x)^2 \quad (15)$$

其次, 根据 $r_0(t) = r_N(t) = 0$, 得到:

$$r_k = \sum_{m=1}^k (\Delta x)^2 \cdot \frac{r_{m-1} + r_{m+1}}{(\Delta x)^2},$$

$$r_k = - \sum_{m=k+1}^N (\Delta x)^2 \cdot \frac{r_{m-1} + r_{m+1}}{(\Delta x)^2}$$

因此, 由 Cauchy 不等式

$$r_k^2 \leq k(\Delta x)^4 \sum_{m=1}^k \frac{(r_{m-1} + r_{m+1})^2}{(\Delta x)^4}$$

最终得到如下估计:

$$|r_k(t)| \leq \frac{Mt\sqrt{x_k(1-x_k)}}{4} (\Delta x)^2$$

4 结束语

本文给出了求梁振动问题的一种新的方法, 即直线法. 它具有精度高, 编程简单, 易于计算机实现等特点, 特别适用于非线性方程的数值求解, 是一种实用有效的数值求解方法.

参考文献

- [1] 倪平, 高仪新. 解梁的振动方程的广义方法(I)[J]. 东北师范大学学报(自然科学版), 1995(4): 14-19.
- [2] 曾文平. 四阶杆振动方程的含参数四层显式差分格式[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2002, 23(2): 116-121.
- [3] 曾文平. 解四阶杆振动方程新的两类隐式差分格式[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2003, 24(2): 136-142.
- [4] 邹佩, 曲小钢. 梁振动问题的拟小波-精细时程积分法[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2011, 29(6): 140-144.
- [5] 彭亚绵, 闵涛, 张世梅, 等. Burgers 方程的 MOL 数值解法[J]. 西安理工大学学报, 2004, 20(3): 276-280.
- [6] 南京大学数学系. 偏微分方程数值解法[M]. 北京: 科学出版社, 1979: 393-417.
- [7] 易晋生, 顾安邦, 王小松. 基于 MATLAB 的公路桥梁车桥耦合数值计算方法[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版), 2012, 31(6): 1101-1104.
- [8] 毋玉芝. 四阶龙格-库塔算法的 C 语言实现[J]. 焦作大学学报, 2001, 15(1): 55-57.
- [9] 单双荣. 梁振动方程的多辛 Fourier 拟谱算法[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2006, 27(3): 234-237.
- [10] 许士菊, 王长华. 梁振动方程的一个稳定的有限差分近似[J]. 吉林化工学院学报, 2007, 24(1): 79-81.
- [11] 周良强, 陈予恕, 陈芳启. 梁振动方程的多参数高精度格式[J]. 安庆师范学院学报(自然科学版), 2010, 16(2): 62-65.
- [12] 戴嘉喜, 邱建贤. 微分方程数值解法[M]. 南京: 东南大学出版社, 2002.
- [13] 孙志忠. 偏微分方程数值解法[M]. 北京: 科学出版社, 2005.