



* 文章编号:2096-398X(2018)01-0001-06

聚丙烯腈纳米纤维空气过滤膜的制备及其性能

薛朝华, 张明明, 贾顺田

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要:采用静电纺丝技术制备聚丙烯腈(PAN)纳米纤维薄膜并对其进行空气过滤应用研究. 探讨了纺丝溶液质量分数对纳米纤维微观形貌的影响, 以及微观形貌与过滤效果之间的关系; 研究了不同电纺时间对空气过滤效果的影响规律. 研究表明, 在其它工艺参数不变的情况下, 纺丝液质量分数为6%时, 所得纤维直径最小, 为76.69 nm; 当静电纺时间由2 h增加到5 h, 纳米纤维膜的孔径由0.35 μm 下降到0.247 μm , 其过滤效率相应地由87.6%提高到98.5%.

关键词:静电纺丝; 聚丙烯腈; 纳米纤维; 空气过滤

中图分类号:O647.5

文献标志码:A

Preparation and property of electrospun PAN nanofibrous membrane for air filtration

XUE Chao-hua, ZHANG Ming-ming, JIA Shun-tian

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In order to develop air filters with high filtration efficiency, the polyacrylonitrile (PAN) nanofibrous membrane was fabricated by electrospinning. The influence of the solution concentration on morphology of the nanofiber. Meanwhile the influence of the electrospun time on filtration efficiency was investigated. The results show that when the diameter of the fiber was about 76.69 nm when the solution concentration was 6%. When the electrospun time increase from 2 h to 5 h, the pore size of the nanofibrous membrane decreased to 0.247 μm from 0.35 μm , and the filtration efficiency of the nanofibrous as air filter accordingly increased to 98.5% from 87.6%.

Key words: electrospinning; PAN; nanofiber; air filtration

* 收稿日期:2017-09-16

基金项目:国家自然科学基金项目(51572161, 51372146)

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

0 引言

近些年,随着发展中国家城镇化和工业化的快速发展,空气质量急剧下降,空气污染问题日益突出,不断威胁着人们的身体健康^[1].而在空气污染物中以悬浮颗粒最为突出,它的尺寸通常小于 2.5 微米,故称为 $PM_{2.5}$ ^[2].它可直接通过人体的呼吸作用到达体内,对人体肺部和支气管系统造成伤害,重者可引起阻塞性肺炎.有研究表明 $PM_{2.5}$ 主要是化石燃料的不完全燃烧和机动车尾气排放形成的极小的颗粒物与空气中的水蒸气相结合的混合物^[3].

现在很多研究都在致力于缓解 $PM_{2.5}$ 污染状况,例如,限定机动车使用清洁燃料,提高燃料的燃烧效率,工厂对其废气进行纯化后再进行排放,然而,这些方法都是需要高成本并且需要更高的技术,并且改变长期的严重雾霾天气也是相当的耗时间^[4].因此,比较可行且成本较低的方法就是制备个体防护材料来隔绝外界恶劣条件^[5],防止个体暴露于高浓度 $PM_{2.5}$ 环境中^[6].本研究通过研究溶液浓度对纤维微观形貌的影响以及静电纺时间对过滤效率的影响优化了用于空气过滤的 PAN 纳米纤维膜的静电纺丝工艺参数^[7].

1 实验部分

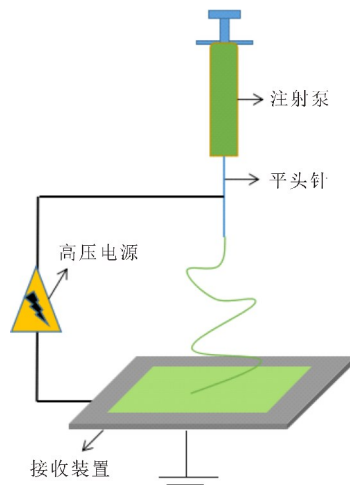
1.1 实验原料与仪器

(1)主要原料: PAN(分子量 150 000),上海金山石化; N-N 二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司.

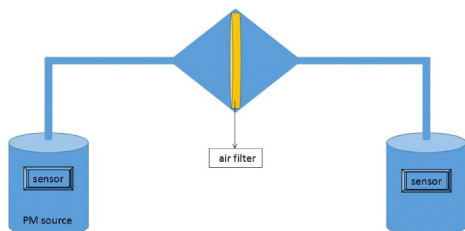
(2)主要仪器: 恒温磁力搅拌器(常州国华电器有限公司); DZ-1BC 真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); S-4800 型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司); 静电纺丝机由高压电源、注射泵、平头注射器及接受装置组成,实验室自组装; $PM_{2.5}$ 激光检测器(欧华仪器仪表有限公司).

1.2 纳米纤维的制备

称取 PAN 粉末溶解在 DMF 溶剂中,常温下磁力搅拌 6 h,配成质量分数为 6%、8% 和 10% 的 PAN 溶液.分别取上述三种溶液放入注射泵,采用内径为 0.34 mm 的平头针进行静电纺丝,改变注射速率、外加电压及电纺时间以制备一系列的 PAN 纳米纤维膜,最后将其在 60 °C 下进行真空干燥用于后期测试表征和应用.静电纺丝装置及过滤装置示意图如图 1 所示.



(a) 静电纺丝装置示意图



(b) 自制静态空气流动过滤装置

图 1 静电纺丝装置示意图

及自制静态空气过滤装置

1.3 测试与表征

采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜来观测制备的 PAN 纳米纤维膜的微观形貌,并用 Nano Measurer 软件选取每个样品的扫描电图中一百个点测量并计算纤维直径的平均值,用 Image-J 软件对纳米纤维膜进行孔径分析.采用自制静态空气流动过滤装置,如图 1(b)所示,通过燃烧檀香的方式来模拟空气中的 $PM_{2.5}$,将檀香所产生的烟雾收集在左侧密闭容器中,通过两个漏斗对接的方式来连接左右两个密封装置,将所制备的薄膜夹在两个漏斗之间,右侧为不燃烧檀香常态下的密闭容器.左侧检测器记录燃烧檀香时密闭容器中 $PM_{2.5}$ 的初始值,右侧检测器记录一定时间后该容器中的 $PM_{2.5}$ 值.纳米纤维膜的过滤效率采用下列公式(1)进行计算.

$$E = \left(1 - \frac{c_u}{c_i}\right) \times 100\% \quad (1)$$

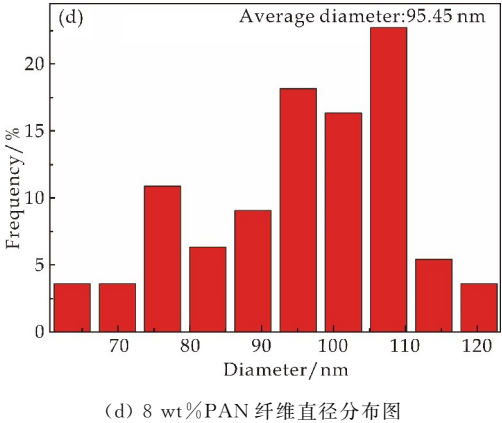
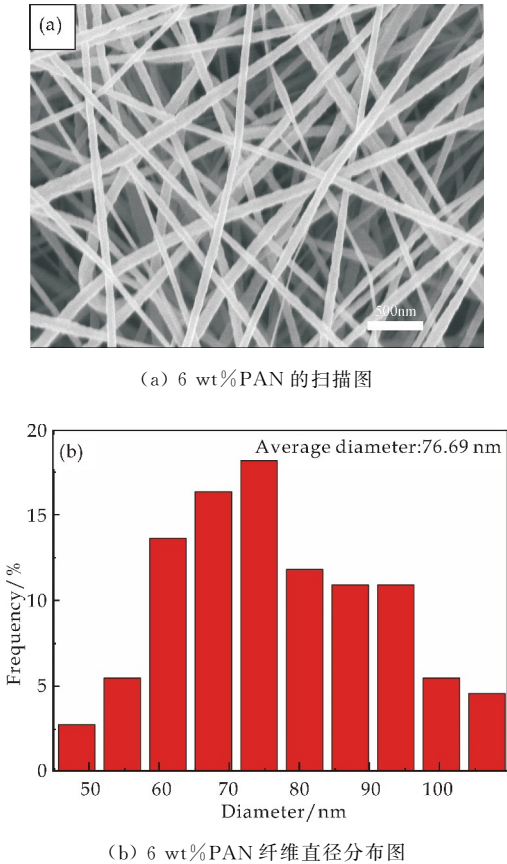
式(1)中: E 为纤维膜的过滤效率; c_i 为过滤前 $PM_{2.5}$ 浓度值; c_u 为过滤后 $PM_{2.5}$ 浓度值.

2 结果与讨论

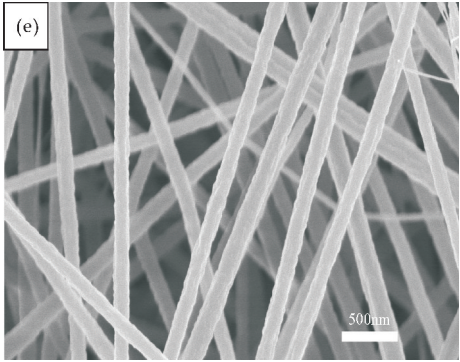
2.1 溶液的浓度对纤维直径的影响

纺丝液的浓度是影响静电纺丝纳米纤维微观

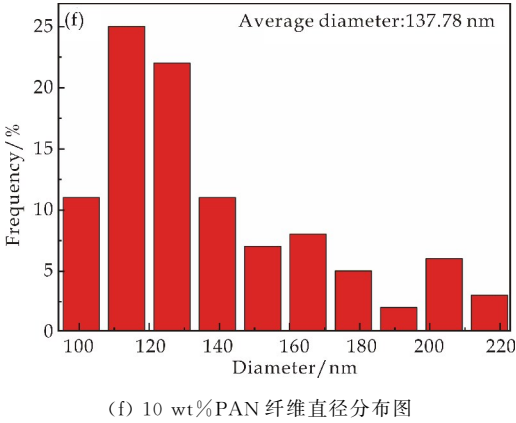
形貌的重要因素,随着聚合物溶液浓度的增加,溶液的黏度也会发生一定的变化^[8],故控制其它纺丝工艺参数不变(如电压、接收距离、注射速率、平头针内径),改变 PAN 纺丝液浓度可以对纤维的形貌,尤其是对直径进行调节^[9]. 首先控制接收版与平头针的距离为 12 cm,外加电压为 16 kV,注射速率为 0.5 mL/h,平头针内径 0.34 mm 恒定不变,用上述配成的质量分数为 6 %、8 %和 10 %的 PAN 纺丝液分别装入注射泵进行静电纺实验,将所收集到的纳米纤维薄膜在 60℃下真空干燥 12 h. 最后用场发射扫描电子显微镜对纤维薄膜的微观形貌进行观察,所制备的纳米纤维的扫描电镜图及纤维直径分布如图 2 所示.



(d) 8 wt%PAN 纤维直径分布图



(e) 10 wt%PAN 的扫描图



(f) 10 wt%PAN 纤维直径分布图

图 2 PAN 的扫描图及直径分布图

采用 Nano Measurer 软件对图 2 中 SEM 图所示纳米纤维的直径及其分布进行分析,当纺丝液浓度为 6 %时,纤维的平均直径为 76.69 nm;纺丝液浓度为 8 %时,纤维的平均直径为 95.45 nm;纺丝液浓度为 10 %时,纤维的平均直径为 137.78 nm. 结果表明当纺丝液质量分数为 6 %时所得纤维直径最小,这是因为在质量分数较低时,纺丝液的黏度也较低,分子间缠结作用较小^[10],在一定电场力作用下可以顺利拉伸,形成直径均匀的纤维^[11]. 当增加纺丝液质量分数时,溶液的黏度也会变大,这是因为溶液质量分数的增加,分子链之间相互穿插交叠,发生缠结,抵抗电场拉伸的能力增强^[12]. 同时溶液浓度的增加也会导致溶液的粘度

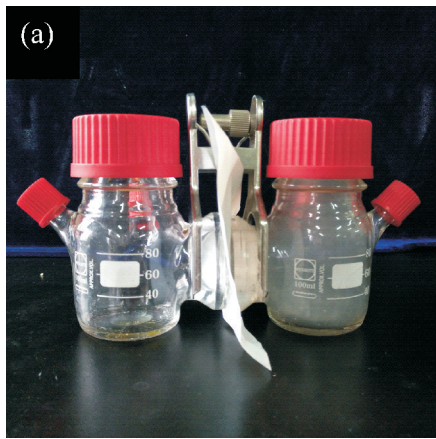
(c) 8 wt%PAN 的扫描图

变大,静电纺丝过程中,分子的取向需要更大的电场力^[13],所以当外加电压一定时,纺丝溶液浓度的增加会使得纤维直径变大^[14]。

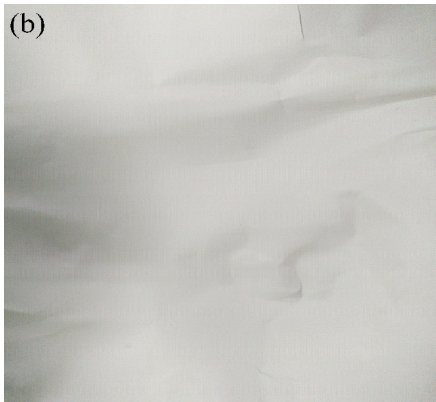
2.2 纤维直径对过滤效率的影响

在外加电压为 16 kV,注射速率为 0.5 mL/h,接收距离为 12 cm 的条件下,将上述浓度为 6% 的 PAN 纺丝液进行 2 h 电纺实验,然后将制备的纤维放在 60 °C 下真空干燥.将所得纳米纤维膜放在内径为 3.5 cm 的空气过滤瓶的中间.通过燃烧檀香的方式来模拟空气中的 PM_{2.5},将燃烧的烟雾导入到右侧的空气过滤瓶中,使其变得浑浊,测试其 PM_{2.5} 浓度为 220 μg/m³,经 15 min 后测量左侧的 PM_{2.5} 值,为 30.7 μg/m³,发现与实验室内环境的 PM_{2.5} 值(25.2 μg/m³)基本相同,依然保持透明状态,如图 3(a)左侧容器所示。

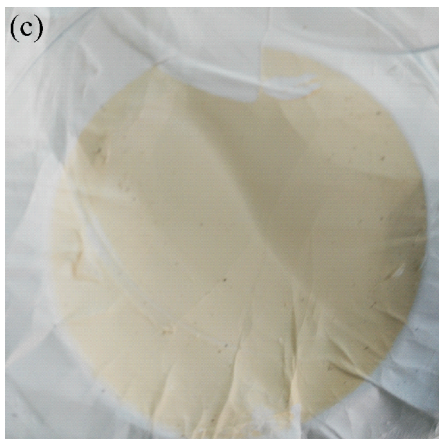
取下纤维膜并经肉眼可以看出,未经过滤的 PAN 纳米纤维薄膜(如图 3(b)所示)是白色的.经过滤测试后,与右侧过滤瓶中燃烧檀香相接触的部分明显变得发黄(如图 3(c)所示),这些结果表明,静电纺所制备的 PAN 纳米纤维薄膜对 PM_{2.5} 具有很好的隔离效果,能够保证将细微颗粒物拦截在纤维薄膜的外侧。



(a) 中间夹有纤维膜的空气过滤瓶



(b) 过滤前的纤维膜



(c) 过滤 PM_{2.5} 后的纤维膜

图 3 过滤前后的纤维膜

图 4 为纤维直径对纤维膜过滤效率的影响关系图.从图 4 可以看出,在外加电压、注射速度和接收距离不变的情况下,控制电纺时间为 2 h 不变的条件下,随着纤维直径的增加,纤维膜的过滤效率呈现下降趋势,由 87.6% 下降到 75.6%.这是因为在相同的电纺时间和注射速率下,所电纺的溶液量是一定的,因而直径较大的纤维在相同时间内会被电纺成更少的纤维,使得纤维与纤维间的空隙增加^[15],孔径也相应增大^[16].从而增大了细小颗粒物穿过薄膜的几率,降低了过滤效率。

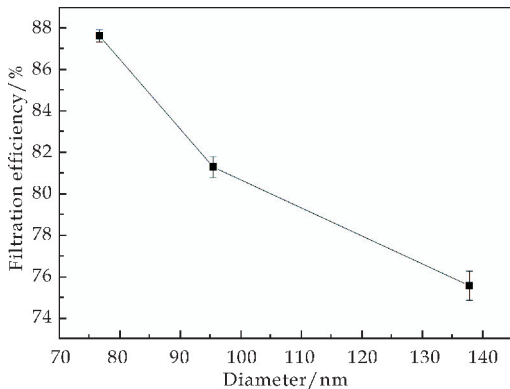


图 4 不同直径 PAN 纤维膜对过滤效率的影响

2.3 纤维膜厚度对过滤效率的影响

通过增加静电纺丝时间可以增加 PAN 纳米纤维的纺丝量和纳米纤维膜的厚度,也必将影响膜的过滤效率.通过膜厚仪测量出静电纺时间 2 h、3 h、4 h 及 5 h 的纤维膜厚度分别为 18 μm、23 μm、27 μm 和 32 μm.在 PAN 浓度为 6% 时,静电纺不同 PAN 纳米纤维薄膜厚度与过滤效率之间的关系如图 5 所示.由图 5 可以看出,当静电纺丝时间为 2 h,所得纤维膜的过滤效率为 87.6%.随着静电纺丝时间的增加,纤维薄膜的厚度也随之增加,

过滤效率呈线性增加趋势,最终趋于平稳.当静电纺丝时间为 5 h 时,过滤效率高达 98.5%.

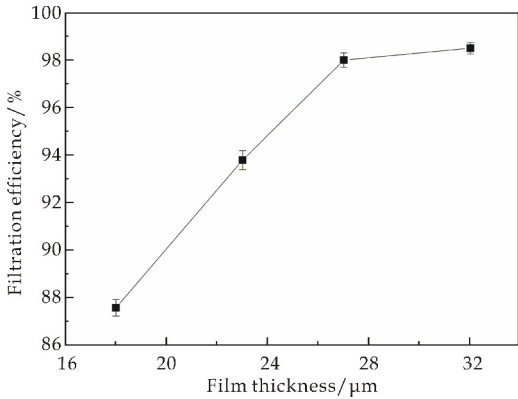
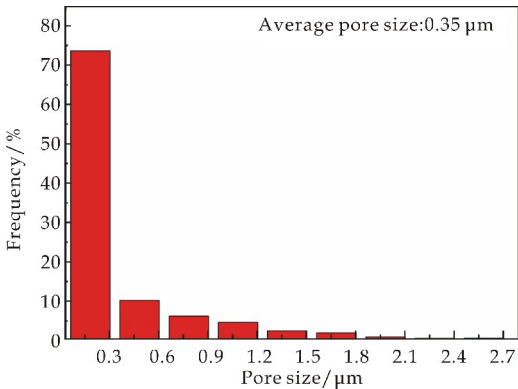
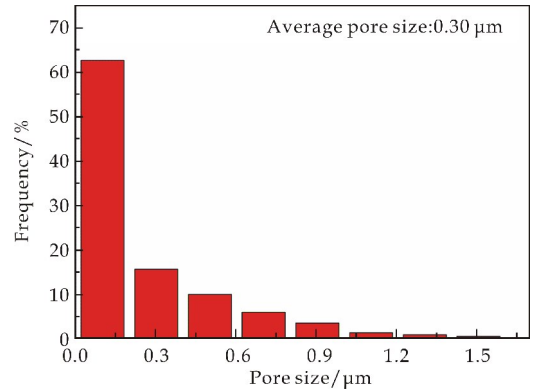


图 5 不同纤维膜厚度对过滤效率的影响

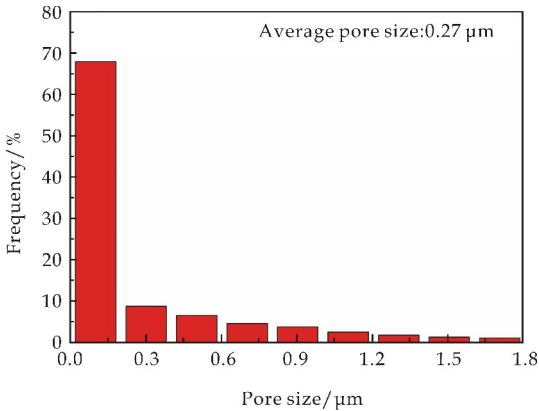
图 6 为经不同电纺时间所得纤维膜的孔径分布图.从图 6 可以看出,静电纺时间为 2 h 时纤维膜孔径值分布在 $0\sim0.3\ \mu\text{m}$ 之间占 73%;静电纺 3 h 时,有 62% 的孔的直径分布在 $0\sim0.15\ \mu\text{m}$ 之间,25% 的孔的直径分布在 $0.3\sim0.6\ \mu\text{m}$ 之间;当静电纺时间为 4 h 时,可以发现 67% 的孔的直径分布在 $0\sim0.15\ \mu\text{m}$ 之间, $0.3\sim0.6\ \mu\text{m}$ 之间的孔径比例也降低为 17%,进一步增加静电纺时间可以发现孔径值在 $0\sim0.15\ \mu\text{m}$ 之间的比例高达 70%, $0.3\sim0.6\ \mu\text{m}$ 之间的比例降为 16%.这一结果进一步证明了,静电纺丝时间对纳米纤维膜的孔径具有重要的影响,从而直接影响纤维膜的过滤效率^[17].这是由于随着纺丝时间的增加,接收板上的纤维一层一层不断地堆积,纤维间的距离不断减小,同时纤维间形成的空隙也被不断填充,从而变得更为致密^[18],孔径尺寸的减小使得细小颗粒物穿过静电纺 PAN 纳米纤维薄膜的几率减小,将更多的颗粒物拦截在纳米纤维膜外面从而提高了过滤效率^[19].



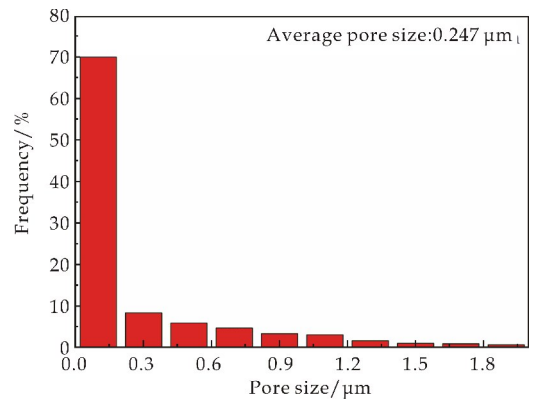
(a) 静电纺 2 h 孔径分布图



(b) 静电纺 3 h 孔径分布图



(c) 静电纺 4 h 孔径分布图



(d) 静电纺 5 h 孔径分布图

图 6 不同电纺时间的纤维膜的孔径分布图

2.4 纤维膜的力学性能分析

对具有较好过滤性能即静电纺 5 h,厚度为 $32\ \mu\text{m}$ 的 PAN 纳米纤维膜进行力学性能测试,将样品裁剪成长为 10 mm,宽为 5 mm 的样品进行力学性能测试,实验结果如图 7 所示.在初始阶段,随着应变的增加,应力也成线性不断增加,呈现线性弹性形变.随着时间的延长,纤维膜开始表现屈服,出现非线性弹性形变.随着时间的延长,应力达到极值为 $6.7\ \text{MPa}$ ^[20].

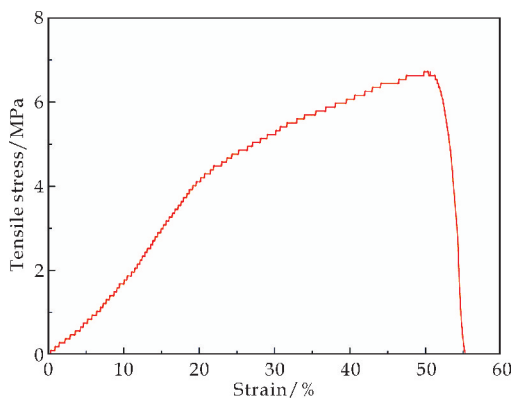


图 7 PAN 纤维膜的力学性能

3 结论

采用静电纺丝的方法成功制备了 PAN 纳米纤维膜,调控静电纺丝液的浓度可以有效地控制纳米纤维的直径,调控静电纺丝的时间可以有效地控制纳米纤维膜的孔隙及孔径分布.在外加电压为 16 kV,接收距离为 12 cm,纺丝液浓度为 6%时,所制备的纤维膜直径最小,为 76.69 nm.通过条件优化,制备的纤维膜的过滤效率高达 98.5%,可以作为高浓度 PM_{2.5} 环境中的空气过滤材料.本研究为制备具有优异过滤性能的空气过滤材料提供了简单、快速、实用的方法,具有广阔的应用前景.

参考文献

- [1] Zhu M, Han J, Wang F, et al. Electrospun nanofibers membranes for effective air filtration[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2016, 302(1): 353-379.
- [2] Ma Q, Huang D, Zhang H J, et al. Exposure to particulate matter 2.5 (PM_{2.5}) induced macrophage-dependent inflammation, characterized by increased Th1/th17 cytokine secretion and cytotoxicity [J]. *International Immunopharmacology*, 2017, 50: 139-145.
- [3] Zhang S, Liu H, Zuo F, et al. A controlled design of ripple-like polyamide-6 nanofiber/nets membrane for high-efficiency air filter[J]. *Small*, 2017, 13(10): 151-160.
- [4] Li Q, Xu Y, Wei H, et al. An electrospun polycarbonate nanofibrous membrane for high efficiency particulate matter filtration[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(6): 65 275-65 281.
- [5] 赵伟伟,汪 滨,王娇娜,等.静电纺聚酰胺 6 纳米纤维膜的制备及其性能[J]. *纺织学报*, 2017, 38(3): 6-12.
- [6] Jing L, Shim K, Toe C Y, et al. Electrospun polyacrylonitrile-ionic liquid nanofibers for superior PM_{2.5} capture capacity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(11): 7 030-7 036.
- [7] 覃小红.不同静电纺条件下 PAN 纳米纤维非织造布的气量[J]. *国际纺织导报*, 2009, 37(11): 55-56.

- [8] Wang N, Zhu Z, Sheng J, et al. Superamphiphobic nanofibrous membranes for effective filtration of fine particles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 428: 41-48.
- [9] 张 竞,何 伟,马 腾,等.静电纺丝 PAN 纳米纤维的制备与表征[J]. *江苏科技大学学报(自然科学版)*, 2011, 25(4): 342-345.
- [10] Lin J, Ding B, Yu J. Direct fabrication of highly nanoporous polystyrene fibers via electrospinning[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(2): 521-528.
- [11] Givens S R, Gardner K H, Rabolt J F, et al. High-temperature electrospinning of polyethylene microfibers from solution [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(3): 608-610.
- [12] Yanilmaz M, Lu Y, Zhu J, et al. Silica/polyacrylonitrile hybrid nanofiber membrane separators via sol-gel and electrospinning techniques for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 313: 205-212.
- [13] Reshmi C R, Sundaran S P, Juraij A, et al. Fabrication of superhydrophobic polycaprolactone/beeswax electrospun membranes for high-efficiency oil/water separation[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(4): 2 092-2 102.
- [14] Liu C, Hsu P C, Lee H W, et al. Transparent air filter for high-efficiency PM_{2.5} capture[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6 205-6 213.
- [15] Xu J, Liu C, Hsu P C, et al. Roll-to-roll transfer of electrospun nanofiber film for high-efficiency transparent air filter[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(2): 1 270-1 275.
- [16] Geng Y, Zhang P, Wang Q, et al. Novel PAN/PVP Janus ultrafine fiber membrane and its application for biphasic drug release[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5: 5 390-5 396.
- [17] Zhao X, Li Y, Hua T, et al. Cleanable air filter transferring moisture and effectively capturing PM_{2.5} [J]. *Small*, 2017, 13(11): 306-316.
- [18] Yang Y, Zhang S, Zhao X, et al. Sandwich structured polyamide-6/polyacrylonitrile nanonets/bead-on-string composite membrane for effective air filtration[J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, 152: 14-22.
- [19] Wang N, Yang Y, Al-Deyab S S, et al. Ultra-light 3D nanofibre-nets binary structured nylon 6-polyacrylonitrile membranes for efficient filtration of fine particulate matter[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 47(3): 23 946-23 954.
- [20] Wang N, Zhu Z, Sheng J, et al. Superamphiphobic nanofibrous membranes for effective filtration of fine particles [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 428: 41-48.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0007-05

NaHCO₃/Fe³⁺ 强化高温液态水制备高纯纤维素

岳小鹏^{1,2}, 徐 洋¹, 徐永建^{1,2}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘 要:以漂白针叶木浆板为原料,通过高温液态水处理制备高纯纤维素纤维.通过正交实验研究温度、时间、浆浓对处理效果的影响;通过添加路易斯碱和过渡金属离子强化反应,获得了纯度较高的纤维素纤维.结果表明:影响 α -纤维素含量的因素显著性为:温度>保温时间>浆浓;处理温度 180 ℃,处理时间 30 min,浆浓 3% 时, α -纤维素含量最高;NaHCO₃ 的加入能够提高处理后浆料的 α -纤维素含量,同时减少纤维素的降解;FeCl₃ 的加入能够提高处理后浆料的 α -纤维素含量,但纤维素降解加剧.此外,处理前后纤维素的化学结构和晶型几乎没有改变,但结晶度明显增加.

关键词:高温液态水; α -纤维素含量; 纤维素
中图分类号:TQ353 **文献标志码:**A

NaHCO₃/Fe³⁺ enhanced high temperature liquid water treatment in the preparation of high-purity cellulose

YUE Xiao-peng^{1,2}, XU Yang¹, XU Yong-jian^{1,2}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:High temperature liquid water (HTLW) was used to treat bleached soft wood pulp to obtain high-purity cellulose fiber. Orthogonal experiments were used to investigate the effect of factors during HTLW treatment process. Lewis base and transition metal ion were used to strengthen the effect of HTLW. Results showed that during HTLW treatment processes, reaction temperature was the most significant factor for α -cellulose content, followed by reaction time and substrate concentration. α -cellulose content was the highest when reaction temperature was 180 ℃, reaction time was 30 min, substrate concentration was 3%. The addition of NaHCO₃ and FeCl₃ were benefit for the increase of α -cellulose content. The degradation of cellulose was reduced with the incorporation of NaHCO₃, but aggravated with the incorporation of FeCl₃. Meanwhile, the chemical structure and crystalline structure of cel-

* 收稿日期:2017-08-28
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2015JQ3088)
作者简介:岳小鹏(1982—),男,山东青岛人,讲师,博士,研究方向:生物质复合材料、植物纤维化学

lulose was scarcely varied after treatment; the crystal index of specimens increased after treatments.

Key words: high temperature liquid water; α -cellulose content; cellulose

0 引言

纤维素是自然界中储量最大的天然高分子,其被广泛用于纤维素基材料.但由于植物纤维中,纤维素往往与半纤维素共存,导致高纯纤维素难以制备^[1].

近年来,通过纯化化学浆制备高纯纤维素纤维引起了学者们的兴趣.已经报道的方法主要有碱精制^[2]、溶剂抽提处理^[3]、生物酶处理^[4,5]等.但经过这些方法处理后,往往存在处理液回收困难、废液处理压力增大等问题,因此,有必要寻找一种新的预处理工艺,在预处理段即可实现半纤维素的选择性降解,并且可兼顾环境保护方面的要求.

高温液态水通常是指温度在 180 ℃~350 ℃之间的压缩液态水^[6].与常温水相比,高温液态水的性质已经发生了很大的变化^[7].由于离子积的变化,高温液态水中 H^+ 和 OH^- 的浓度比常态水高很多,从而使高温液态水成为酸碱催化反应的有效介质^[8].更重要的是,当温度降低时, H^+ 和 OH^- 又会还原为水,不存在酸中和等后续处理工艺及对环境产生的污染问题.已有的报道表明:纤维素几乎不溶于 230 ℃以下的高温液态水^[9,10];而半纤维素则在 180 ℃的高温液态水中就开始降解^[11-13].这表明高温液态水能够选择性的降解浆料中的半纤维素,从而得到纯化的纤维素.

本文通过正交试验研究各因素对高温液态水处理漂白针叶木浆的效果影响;通过 $NaHCO_3$ 和 $FeCl_3$ 强化高温液态水处理,研究其对纤维素纤维 α -纤维素含量、平均聚合度、化学结构和结晶结构的影响.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

(1)实验材料:漂白针叶木浆板,取自广东珠海红塔仁恒纸业;氢氧化钠($NaOH$, AR),氯化铁($FeCl_3$, AR)购自天津市天力化学试剂有限公司;冰乙酸(HAc , AR)购自天津市耀华化学试剂有限责任公司;铜乙二胺溶液,购自中国制浆造纸研究院.

(2)实验仪器:TD1-15 型电热蒸煮锅,咸阳通达轻工设备有限公司;HZ-420 型电热恒温油浴

锅,北京科伟永兴仪器有限公司;SHZ-(Ⅲ)型真空泵,上海科恒实业发展有限公司;Bruker Vertex 70 红外光谱仪,德国 Bruker; Bruker D8-Advance XRD 衍射仪,德国 Bruker.

1.2 实验方法

1.2.1 高温液态水处理浆料的正交试验

取一定量已撕碎的漂白针叶木浆板,置于 1.0 L 去离子水中,用玻璃棒搅拌使浆料尽可能分散,4 h 后将浆料转移至蒸煮锅小罐中.将蒸煮小罐置于油浴蒸煮锅中,平稳升温至设定温度,并在设定温度下保温一定时间.达到设定时间后,取出蒸煮小罐,待其冷却至室温后将浆料倒出.用水不断洗涤得到的浆料,并用 pH 试纸测定洗涤液 pH 值,直至其 pH 值达到 7 左右.之后将浆料拧干、撕碎、风干 24 h 后置于自封袋中备用.根据预实验确定的正交试验条件如表 1 所示.

表 1 正交试验表

水平	因素		
	温度/℃	保温时间/min	浆浓/%
1	160	10	1
2	170	20	3
3	180	30	5
4	190	40	7

1.2.2 $NaHCO_3/Fe^{3+}$ 强化高温液态水处理浆料

取约 30.0 g 已撕碎的漂白针叶木浆板,置于 1.0 L 去离子水中,用玻璃棒搅拌使浆料尽可能分散,同时加入一定量的 $NaHCO_3$ 或 $FeCl_3$,4 h 后将浆料转移至蒸煮锅小罐中.将蒸煮小罐置于油浴蒸煮锅中,平稳升温至 180 ℃,并保温 30 min.30 min 后,取出蒸煮小罐,待其冷却至室温后将浆料倒出.用水不断洗涤得到的浆料,并用 pH 试纸测定洗涤液 pH 值,直至其 pH 值到 7 左右.之后将浆料拧干、撕碎、风干 24 h 后置于自封袋中备用.

1.3 α -纤维素的测定

根据 TAPPI 标准 T203cm-99 测定样品的 α -纤维素含量.

1.4 浆料平均聚合度的计算

根据国际标准 ISO 5351/1 测定样品的平均聚合度.

1.5 红外光谱(FT-IR)测试

使用 Bruker Vertex 70 红外光谱仪进行 FT-

IR 测试.采用溴化钾压片法;扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹;分辨率为 4 cm⁻¹.

1.6 X-射线衍射(XRD)测试

使用 Bruker D8-Advance XRD 衍射仪进行 XRD 测试.测试条件为:2θ 范围为 10°~60°,扫描速度为 0.1°/s.

样品的结晶度(CI)根据 Segal 等^[14]报道的方法计算.

2 结果与讨论

2.1 高温液态水正交试验结果及极差分析

本文采用正交试验探究在高温液态水处理过程中的反应温度、时间以及反应浆浓对高温液态水处理后浆料得率以及处理后浆料的 α-纤维素含量的影响,其结果见表 2 和表 3 所示.由表 3 分析可知,影响高温液态水处理后浆料 α-纤维素含量的因素显著性为:温度>保温时间>浆浓;对于浆料得率则是温度>浆浓>保温时间.其中温度 180℃,处理时间 30 min,浆浓 3%时处理后浆料的 α-纤维素含量为最高值.

表 2 高温液态水正交试验结果

实验 编号	温度 /℃	保温时间 /min	浆浓 /%	α-纤维素 含量/%	得率 /%
1	160	10	1	86.59	96.53
2	160	20	3	86.27	96.28
3	160	30	5	89.97	94.69
4	160	40	7	86.18	92.72
5	170	10	5	85.56	93.39
6	170	20	7	87.81	92.64
7	170	30	1	88.41	94.16
8	170	40	3	89.64	94.75
9	180	10	7	89.50	90.47
10	180	20	5	89.09	91.85
11	180	30	3	90.42	92.93
12	180	40	1	89.24	92.77
13	190	10	3	88.64	91.29
14	190	20	1	87.31	91.11
15	190	30	7	87.97	89.39
16	190	40	5	87.65	90.01

表 3 正交试验极差分析

结果类型	α-纤维素含量/%			得率/%		
	温度	保温时间	浆浓	温度	保温时间	浆浓
均值 1	87.502	87.572	88.182	95.055	92.920	93.642
均值 2	87.855	87.620	88.447	93.735	92.970	93.813
均值 3	89.562	89.147	88.317	92.005	92.792	92.485
均值 4	87.892	88.472	87.865	90.450	92.563	91.305
极差	2.060	1.576	0.582	4.605	0.470	2.508

2.2 高温液态水正交试验单因素分析

根据正交试验各因素水平下结果均值,分别探讨处理过程中温度、保温时间、浆浓对处理后浆料

α-纤维素含量和浆料得率的影响.

高温液态水处理温度对 α-纤维素含量和浆料得率的影响如图 1 所示.由图 1 可知,随着温度的升高,α-纤维素含量先升高后降低,在 180℃时,α-纤维素的含量达到最大值.同时,浆料得率逐渐下降.原因在于:温度越高,反应条件越剧烈,更多的物质在处理过程中被降解,使得浆料得率逐渐下降.由于纤维素与半纤维素反应性能的差异,在处理过程中半纤维素优先于纤维素降解;而当温度升高到一定程度后,高温液态水中 H⁺ 浓度不断上升,使得其反应的选择性降低,导致 α-纤维素含量降低.

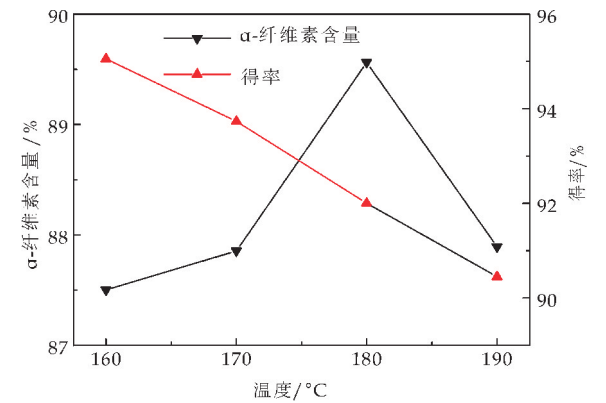


图 1 高温液态水处理温度对 α-纤维素和得率的影响

高温液态水处理的保温时间对 α-纤维素和浆料得率的影响如图 2 所示.由图 2 可知,随着反应时间的增长,浆料得率略微降低;α-纤维素的含量先升高后降低.可能的原因在于:随着反应时间的增长,浆料反应的越完全,更多的物质在处理过程中被降解,因此浆料得率略微下降.随着反应时间的增长,由于纤维素与半纤维素反应性能的差异,在处理过程中半纤维素优先于纤维素降解,因此 α-纤维素的含量呈增加趋势;而当反应进行到一定程度后,半纤维素被大量降解,其降解产物不断累积,抑制了半纤维素的降解;并且体系中降解产物呈酸性,降解产物的累积使体系 pH 值不断降低,糖苷键对 H⁺ 不稳定,使得高温液态水的反应选择性降低,纤维素的降解加剧,造成 α-纤维素的含量逐渐降低.

高温液态水处理中浆浓对 α-纤维素和浆料得率的影响如图 3 所示.由图 3 可知:随着浆浓的逐渐增大,α-纤维素的含量先逐渐升高后降低,在 3% 时达到最大;浆料得率先略微升高后降低.可能的原因在于:纤维素以及半纤维素降解产物呈酸性,随着浆浓的增加,在反应混合物中产物积累的更

多,使体系 pH 值降低,加速纤维素和半纤维素的降解.在浆浓较低时,由于半纤维素较纤维素易于反应,产物的积累不会对纤维素造成较大的影响,因此 α -纤维素的含量逐渐升高;随着浆浓的增加,体系内 H^+ 浓度逐渐增加,pH 值逐渐降低,使纤维素的降解加剧,造成 α -纤维素含量降低.

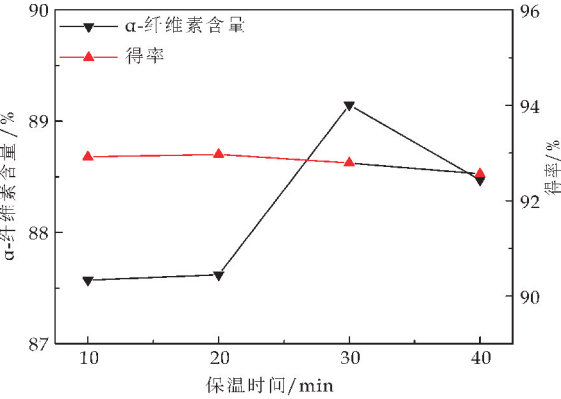


图 2 高温液态水处理保温时间对 α -纤维素和得率的影响

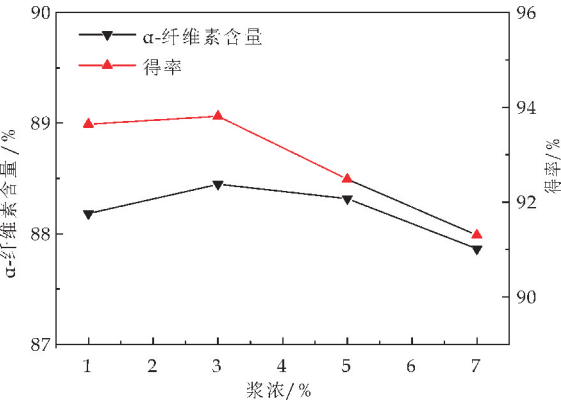


图 3 高温液态水处理中浆浓对 α -纤维素和得率的影响

2.3 $NaHCO_3/FeCl_3$ 对高温液态水处理的影响

2.3.1 $NaHCO_3/FeCl_3$ 对处理后浆料 α -纤维素含量和平均聚合度的影响

$NaHCO_3$ 强化高温液态水处理后浆料的 α -纤维素含量和平均聚合度如表 4 所示.由表 4 可知,与原料样品相比,加入 $NaHCO_3$ 后的样品 α -纤维素含量均有所增加,平均聚合度均降低.与空白样品相比, $NaHCO_3$ 的加入能够提高处理后浆料的 α -纤维素含量和平均聚合度.这可能是由于在高温液态水反应过程中,半纤维素先于纤维素降解;随着反应的进行,酸性降解产物不断在反应体系中累积;半纤维素降解产物的累积会抑制剩余半纤维素的降解,同时也会使体系 pH 值降低,造成降解的选择性降低.当 $NaHCO_3$ 加入到反应体系中后,其可能与半纤维素降解产物反应并使其进一步转化;

同时其也对 pH 值的降低起到缓冲,提高降解选择性.

与 $NaHCO_3$ 不同, $FeCl_3$ 的加入在提高浆料 α -纤维素含量的同时,会使浆料的平均聚合度剧烈下降.这是由于 Fe^{3+} 作为一种过渡金属离子,在高温液态水处理过程中能活化糖苷键,使碳水化合物在处理过程中更易降解,从而使浆料的平均聚合度剧烈下降^[15,16].但纤维素与半纤维素反应性能存在差异,因此半纤维素优先反应,这就使 $FeCl_3$ 的加入能够提高浆料 α -纤维素含量.

表 4 浆料的 α -纤维素含量和平均聚合度

处理方式	添加剂浓度/(mol/L)	α -纤维素含量/%	平均聚合度
原料	—	82.05	1 004
空白	—	90.42	600
$NaHCO_3$ 添加	0.025	91.73	902
	0.050	92.11	902
	0.075	92.04	922
	0.100	91.82	915
$FeCl_3$ 添加	0.025	94.24	256
	0.050	94.78	239
	0.075	95.03	227
	0.100	95.17	224

2.3.2 $NaHCO_3/FeCl_3$ 对处理后浆料的化学结构和结晶结构的影响

选取原料(OS)、空白样品(CS)、0.100 mmol/L $NaHCO_3$ 添加样品(C)、0.100 mmol/L $FeCl_3$ 添加样品(F)进行 FT-IR 和 XRD 测试,结果分别如图 4、图 5 所示.

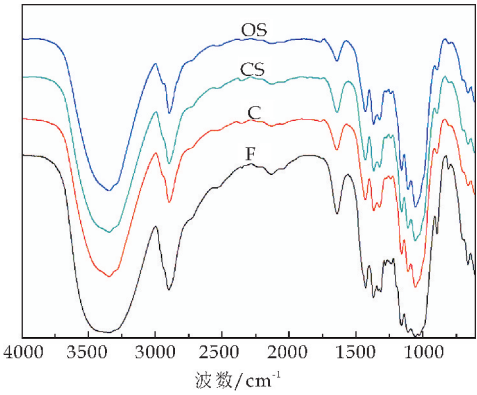


图 4 样品的 FT-IR 谱图

由图 4 可知, $NaHCO_3/FeCl_3$ 处理后浆料 FT-IR 谱图并无吸收峰消失,也没有新的吸收峰产生,这表明浆料的化学结构并无明显变化.处理后浆料在 $1\,650\,cm^{-1}$ 附近的吸收峰明显增加,这表明浆料中 $-CHO$ 基团增多,即还原性末端基增多.这与处理后浆料的平均聚合度的结果相符.

在样品的 XRD 衍射图 5 中,纤维素 I 的特征衍射峰均能观察到.其中 $2\theta = 15.1^\circ$ 、 16.4° 和

22.6°,分别为纤维素 I 的(1 -1 0),(1 1 0)和(2 0 0)晶面的衍射峰.除此之外,在样品 F 中,2θ=34.4°附近出现了一个明显的衍射峰,这是纤维素 I (0 0 4)晶面的衍射峰.显然,处理前后纤维素的晶型并未改变.但高温液态水处理能够提高样品的结晶度,NaHCO₃ 和 FeCl₃ 的加入均有利于纤维素结晶度的提高.这是由于在反应过程中半纤维素与无定型区纤维素先于结晶区纤维素降解,使结晶度增加.

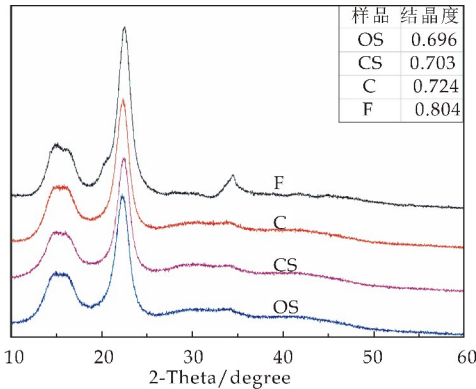


图 5 样品的 XRD 衍射图

3 结论

- (1)通过正交试验研究影响高温液态水制备高纯纤维素纤维的因素,结果表明影响处理后浆料的α-纤维素含量的因素显著性为:温度>保温时间>浆浓;对于浆料得率则是:温度>浆浓>保温时间.
- (2)处理前后,纤维素的化学结构和晶型几乎无变化,但纤维素的结晶度增加.
- (3)NaHCO₃ 的加入能够提高处理后浆料的α-纤维素含量,同时减少纤维素的降解.
- (4)FeCl₃ 的加入能够提高处理后浆料的α-纤维素含量,但会使纤维素降解加剧.

参考文献

[1] Roselli A, Hummel M, Monshizadeh A, et al. Ionic liquid extraction method for upgrading eucalyptus kraft pulp to high purity dissolving pulp[J]. Cellulose, 2014, 21 (5): 3 655-3 666.

[2] 于渭东,冯 涛,刘爱兵,等.本色未漂木纸浆改性制备木溶解浆的方法[P].中国专利:101818460A,2010-06-27.

[3] Puls J, Janzon R, Saake B. Comparative removal of hemicelluloses from paper pulps using nitren, cuen, NaOH, and

KOH[J]. Lenzinger Berichte, 2006, 86: 63-70.

[4] Köpcke V, Ibarra D, Ek M. Increasing accessibility and reactivity of paper grade pulp by enzymatic treatment for use as dissolving pulp[J]. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 2008, 23(4): 363-368.

[5] 李 雍,蒲俊文,漆小华,等.竹浆粕漂前与漂后木聚糖酶处理的对比[J].纸和造纸,2008,27(6):70-72.

[6] Akiya N, Savage P E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water[J]. Chemical Reviews, 2002, 102(8): 2 725-2 750.

[7] Dunn J B, Savage P E. High-temperature liquid water: A viable medium for terephthalic acid synthesis[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39 (14): 5 427-5 435.

[8] 赵 岩,王洪涛,陆文静,等.秸秆超(亚)临界水预处理与水解技术[J].化学进展,2007,19(11):1 832-1 838.

[9] Abdullah R, Ueda K, Saka S. Decomposition behaviors of various crystalline celluloses as treated by semi-flow hot-compressed water [J]. Cellulose, 2013, 20 (5): 2 321-2 333.

[10] Eiji K, Susumu T, Hidehiko N, et al. Liquefaction of cellulose in hot compressed water under variable temperatures[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(14): 4 944-4 953.

[11] Mok W S L, Antal M J. Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1992, 31(4): 1 157-1 161.

[12] Liu C, Wyman C E. The effect of flow rate of compressed hot water on xylan, lignin, and total mass removal from corn stover [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2015, 42(21): 2 781-2 788.

[13] Phaiboonsilpa N, Tamunaidu P, Saka S. Two-step hydrolysis of nipa (Nypa fruticans) frond as treated by semi-flow hot-compressed water[J]. Holzforschung, 2011, 65 (5): 659-666.

[14] Segal L, Creely J J, Martin A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer [J]. Textile Research Journal, 1959, 29(10): 786-794.

[15] Peng L, Lin L, Zhang J, et al. Catalytic conversion of cellulose to levulinic acid by metal chlorides[J]. Molecules, 2010, 15(8): 5 258-5 272.

[16] Cao X, Peng X, Sun S, et al. Hydrothermal conversion of xylose, glucose, and cellulose under the catalysis of transition metal sulfates[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 118: 44-51.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0012-05

皮革中游离甲醛测定方法的研究进展

王学川¹, 白鹏霞², 罗晓民¹, 李 季¹

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 中国轻工业皮革清洁生产重点实验室, 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: 甲醛是一种有毒化学品, 传统皮革加工工艺中所用的涂饰剂、合成鞣剂、固定剂等化学品都含有甲醛, 成品革在使用过程中会释放出游离甲醛对人体产生一定危害, 因此对于皮革中游离甲醛的测定显得尤为重要. 文章综述了常用来检测皮革中游离甲醛的两种方法: 分光光度法及色谱法, 比较了两者的优缺点. 色谱法虽然具有较好的重现性、较高的精密度和低的检出限等优点, 但它存在成本高、对研究人员技术要求高等不足; 分光光度法具有检测迅速、易于操作、选择性好及准确性高等优点, 但易于受其他因素干扰. 同时, 还阐述了萃取方法与衍生条件对测定甲醛的影响, 并对今后皮革中游离甲醛的检测方法进行了展望.

关键词: 皮革; 游离甲醛; 检测; 研究进展

中图分类号: O622.4 **文献标志码:** A

Research progress on detecting methods of formaldehyde in leather

WANG Xue-chuan¹, BAI Peng-xia², LUO Xiao-min¹, LI Ji¹

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Key Laboratory of Leather Cleaner Production, China National Light Industry, 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: Formaldehyde is a toxic chemical, all the finishing agents, synthetic tanning agents, fixatives and other chemicals contain formaldehyde in the traditional leather processing, and the releasing free formaldehyde will do a certain harm to humans during the use of leather products, thus, the determination of free formaldehyde derived from leather is of significance. In this paper, spectrophotometry and chromatography were reviewed to detect the free formaldehyde derived from leather, and the advantages and disadvantages of them were compared. The chromatography has better reproducibility, higher precision and low detection limit and so on, however, it has the disadvantages of high cost and technical requirements for researchers. Spectrophotometry has the advantages of rapid detection, easy operation, good selectivity and high accuracy, but it is easily interfered by other factors. The influence of extraction methods and derivative conditions on the determination of formaldehyde was reviewed, and the future research on the detection of free formaldehyde in leather was also discussed.

Key words: leather; free formaldehyde; determination; research progress

* 收稿日期: 2017-11-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0308500); 国家自然科学基金项目(21476134)

作者简介: 王学川(1963—), 男, 山西芮城人, 教授, 博士生导师, 研究方向: 绿色轻纺化学品的合成理论及其作用机理

0 引言

甲醛是一种基础化工原料,因具有优异的性价比在纺织、皮革、塑料、木材及防腐等工业领域时有应用。常温下甲醛以气态形式存在,无色且有强烈刺激性气味,极易溶于水、醇和醚,是一种有毒化学品^[1,2]。在皮革工业中,皮制品在传统工艺加工中所用的涂饰剂、合成鞣剂、固定剂等化学品都存在甲醛^[3,4],而含有甲醛的皮革制品,在穿着和使用过程中会逐渐缓慢释放出游离甲醛,游离甲醛含量过高会引起认知障碍,记忆丧失,严重刺激呼吸道和眼睛,若甲醛直接接触皮肤则会出现皮炎,色斑及细胞坏死等现象,严重时还会出现乏力、心悸、失眠、体重减轻以及植物神经紊乱等不良症状^[5],它是众多疾病的主要诱因,严重危害人体健康,国际癌症研究所(IARC)和美国环境保护局(EPA)已将甲醛列为一种致癌物和环境污染物^[6-8]。现在,家庭居室、纺织皮革产品、食品中的游离甲醛已成为必测的安全性指标之一。因此,如何快速准确的测定甲醛含量就显得尤为重要。

本文对皮革成品中游离甲醛的检测方法进行综述,对比了酚试剂分光光度法、乙酰丙酮分光光度法及液相色谱法等方法的优缺点,分析了影响测定结果的因素,并对未来皮革中游离甲醛快速检测方法的研究进行了展望。

1 测定方法

1.1 分光光度法

分光光度法是测定甲醛常用的方法,它可以定量的检测甲醛。该方法测定皮革中甲醛的原理是在一定条件下,用水对试样进行萃取,并通过显色剂对萃取液进行显色,再在特定波长下测其吸光度,最后根据朗伯比尔定律来定量的测定甲醛。其主要包括催化动力学分光光度法、乙酰丙酮法及酚试剂分光光度法等。

1.1.1 催化动力学分光光度法

催化动力学分光光度法能够用于测定皮革中的甲醛,顾玲等^[9]研究出催化光度法即罗丹明 B 法对皮革中痕量甲醛进行测定。基于在磷酸溶液中,痕量甲醛对溴酸钾氧化罗丹明的退色反应有催化作用的基础上,优化其反应条件,选择出最佳的试验条件,对干扰的因素进行分析,考察了该方法的精密度和准确度,建立了用催化光度分析方法测定皮革中的痕量甲醛,此方法的线性范围较宽,其为 0.15~0.600 mg/L,检出限为 9.710~4 mg/L。

余红^[10]研究出了一种新的催化光度法检测皮革中的甲醛。该实验是在酸性介质中进行,鉴于甲

醛对溴酸钾氧化亚甲基蓝(MB)的褪色反应具有明显的催化作用^[11],不断优化实验条件,结果显示其线性范围为 0.00~60.00 mg/L,检出限为 0.22 mg/L,可以满足皮革中甲醛含量检测的要求。

催化动力学分光光度法具有方法简便、快速,选择性好及成本低等优异特性^[11,12],可用于测定皮革中的甲醛,但存在反应条件苛刻等不足而限制其应用范围。

1.1.2 乙酰丙酮分光光度法

乙酰丙酮分光光度法是国家标准中测定皮革中甲醛含量的首选方法,姚洁丹等^[13]基于在磷酸介质中,土壤中的甲醛经过加热蒸馏提取,与乙酰丙酮反应生成黄色的二乙酰基二氢二甲基吡啶的原理建立乙酰丙酮分光光度法测定土壤中甲醛含量的分析方法。于 412 nm 波长处测定其吸光度,结果表明,甲醛含量在 0.0~25 μg 范围内与吸光度呈良好的线性关系,线性相关系数 $r=0.999\ 6$,加标回收率为 76.2%~87.5%,方法检出限为 0.03 mg/kg,定量限为 0.12 mg/kg,测定结果的相对标准偏差为 2.73%~3.68% ($n=6$)。该方法灵敏度高,分析速度快,适用于土壤中甲醛含量的测定。

卢行芳等^[14]研究了测定树脂类皮革化学品中游离甲醛的含量的方法即乙酰丙酮比色法,在多次优化实验的条件下,甲醛含量与乙酰丙酮分光强度线性关系良好,线性范围浓度为 0~30 $\mu\text{g}/10\ \text{mL}$ 。由于乙酰丙酮与甲醛有特异的反应,在不断优化实验条件下,实验操作简单,误差少,准确度高而被广泛用于检测甲醛,但也存在一定的缺点,如对乙酰丙酮溶液质量要求高,如果其质量不好,将会影响实验的灵敏度。

乙酰丙酮分光光度法具有成本低、选择性强等优点,但对样品质量要求高。

1.1.3 酚试剂分光光度法

甲醛与酚试剂反应生成在酸性条件下被高铁离子氧化成蓝色的化合物嗪,根据颜色的深浅与甲醛的含量成正比^[8]对甲醛进行定量测量。李娜等^[15]通过正交实验结合酚试剂分光光度法定量测定甲醛,不断优化实验条件,选择出最优组合为 $\text{A}_2\text{B}_3\text{C}_3$ 即为 4.0 mL 吸收原液,显色温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,时间为 30 min。

杨春梅等^[16]采用萃取法将皮革中游离甲醛分离出来,再将萃取出的甲醛与酚试剂反应生成嗪,嗪在酸性溶液中被高铁离子氧化形成蓝绿色化合物,然后根据颜色的深浅比色测定甲醛含量。用外标法定量时,其线性回归系数(r)为 0.999 8, RSD 为 5.02%,在不同的样品中加入不同浓度的甲醛

标准溶液, 甲醛回收达到 88.6%~93.9%。

酚试剂分光光度法操作简单, 灵敏度高, 检出限低, 精密度好, 但是选择性差。

1.2 色谱法

色谱法是分析化学领域常用的一种分析方法, 甲醛检测也广泛应用色谱法, 常见的用于检测甲醛的色谱法包括液相色谱法和气相色谱法。

1.2.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法又称高压液相色谱法, 它是经典色谱法中一个重要的分支。根据甲醛与 2,4-二硝基苯肼(DNPH)在酸性介质中发生化学反应, 生成衍生物(2,4-二硝基苯腙), 经滤膜过滤后以乙腈和水为流动相, 在 353 nm 波长处进行测定, 进而定量检测甲醛。

钱晓晓等^[17]用高效液相色谱法检测皮革和毛皮中游离甲醛、戊二醛, 用外标法进行定量检测, 在此实验过程中经过多次优化实验条件后, 最后选择了以 C18(150 mm 4.6 mm 5 μ m) 色谱柱作为分离柱, 以流速是 1.0 mL/min 的乙腈、水作为流动相, 以二极管阵列作为检测器, 选择检测波长为 360 nm, 用该方法检测皮革和毛皮中游离甲醛、戊二醛, 结果表明在 0.1~2.0 μ g/mL 范围内, 甲醛、戊二醛的线性关系很好, 回收率在 87%~102%, 用该方法成功的测定了皮革和毛皮中游离甲醛和戊二醛。

林云周等^[18]采用了高效液相色谱分析方法检测了丙烯酸树脂皮革涂饰剂中游离甲醛, 研究人员通过对实验条件进行优化, 对样品进行了预处理, 筛选出衍生条件和色谱分离方法, 进而准确定量的检测了涂饰剂中的游离甲醛。其实验结果如下: 线性关系优异且线性范围为 16.0~800 mg/kg, 回收率在 96.7%~108.3%, 不同样品浓度之间相对标准偏差为 1.0%~6.8%。

高效液相色谱法具有快捷准确、重现性好、测定范围宽、精密度高和检出限低等特点^[19], 可以满足研究人员去分析测定皮革中的甲醛, 但它也存在分析时间长及分析成本高等缺陷。

1.2.2 超高效液相色谱法

超高效液相色谱法是在高效液相色谱法的理论和原理之上, 运用小颗粒填料及快速检测的手段增加了分析的灵敏度及色谱峰容量, 从而实现对样品的分析检测。超高效液相色谱法由于具有简便、快捷、分离效率高、线性范围宽且准确的特点^[20], 而适用于皮革中甲醛含量的测定。韩军等^[21]通过运用超高效液相色谱法测定皮革中甲醛含量, 实验过程如下: 首先对样品进行了简单预处理和衍生化反应, 其次用高通量色谱柱对样品进行分离, 进样

每次只需要 1 min, 分析时间短, 线性关系良好, 线性范围为 11.2~112 0 ng/mL, 相对标准偏差为 0.93%。

王成云等^[22]采用柱前衍生/高效液相色谱法测定皮革中甲醛含量, 该方法鉴于甲醛与 2,4-二硝基苯肼在酸性条件下发生化学反应, 不断优化实验条件, 从而对其产物采用超高效液相进行分析, 进一步研究出柱前衍生/高效液相色谱法分析皮革中的甲醛。

该方法线性关系良好, 线性范围很宽, 其范围是 0.05~83.20 mg/L, 检出限很低, 回收率很高, 可以实现测定皮革中的甲醛, 但是超高效液相色谱法所需仪器价格昂贵, 色谱柱的要求高。

1.2.3 气相色谱法

气液色谱法是分离与分析有机化学中易于挥发而不发生分解的化合物的色谱分离技术^[23]。黄晓兰等^[24]运用气相色谱-质谱法测定食品中的甲醛, 该实验在选择最佳条件的基础上, 消除了测定过程中的干扰因素, 缩短了前处理时间, 进一步提高了选择性和准确度。此实验相对标准偏差小于 7%, 回收率在 88.4%~93.8%, 检出限为 0.1 mg/kg, 由于它的优异性而被广泛应用于测定其他领域中的甲醛。

尹洪雷等^[25]运用气相色谱法测定皮革中的戊二醛含量, 在不断地改变实验条件的基础上, 选出最佳实验条件, 研究出其最低检出限和回收率其最低检出限为 4.0 mg/kg, 回收率为 82% 以上, 满足了皮革中戊二醛含量测定的要求。

该方法由于具有分析速度快、分离效果好、灵敏度高、特异性强及操作简便等优良特性^[26], 但存在成本高、对研究人员技术要求高等不足。

1.3 其他检测方法

随着科技的进步和技术的发展, 人们对皮革成品的要求越来越严格, 皮革中的甲醛检测也引起了研究人员的密切关注, 目前, 分析检测皮革中甲醛含量的方法也越来越多, 例如, 俞凌云等^[27]研究出了流动注射反向法测定成品革和裘皮中的甲醛, 该实验基于甲醛与乙酰丙酮在过量铵盐存在的条件下生成黄色化合物, 在 414 nm 波长处进行流动注射分光光度测定, 甲醛与峰高线性关系良好, 甲醛浓度在 0.005~4.0 mg/L, 检出限为 0.9 μ g/L, 此方法有优良的特性, 如灵敏度高、重现性好、准确度高等。

蒋和梅等^[28]研究了一种在线分析皮革废水中的甲醛的方法即反向流动注射法, 该方法是在碱性条件下, 根据甲醛与间苯三酚生成一种在 470 nm 处有光吸收的物质, 并利用甲醛浓度与光吸收程度

成良好的线性关系,从而实现了定量测定皮革废水中的甲醛,最低检出限为 $3\text{ }\mu\text{g/L}$,相对标准偏差为 0.27% ($n=10$),可以作为一种可行的检测方法来测定皮革废水中甲醛含量.除此之外,测定皮革中甲醛的方法还有铁-邻二氮杂菲间接分光光度法、反应时间对液相色谱法、紫外分光光度法等,但上述方法都存在一定的弊端,因此,分析检测皮革中的甲醛的方法还有待于研究人员进一步的研究与探索.

迄今为止,各行各业对于甲醛的检测都十分重视,而常用来检测甲醛的方法是传统的分光光度法和色谱法,研究人员已经建立了新颖的甲醛现代分析方法即用便携式甲醛测定仪来检测甲醛.便携式甲醛测定仪由于具有小巧,便捷,快速等优点而成为现场快速检测甲醛的重要工具^[29],这将是未来甲醛测定的发展方向.如英国的 PPM400 型手持式现场甲醛测定仪、日本 COSMOS 公司的 XP308 甲醛测定仪及长春吉大小天鹅仪器有限公司生产的 GDYQ 系列甲醛测定仪等^[30].

2 影响甲醛测定的因素

目前,测定皮革中甲醛的检测方法有很多,但每种方法各有优缺点,而甲醛测定的影响因素主要有样品的选择、萃取皮革游离甲醛的方法及衍生条件.

2.1 样品选择的影响

皮革中甲醛进行检测时,往往会受到样品前处理的影响,如样品选择及样品粉碎程度.谢永红等^[31]采用分光光度法对两种来源于不同废旧皮鞋中的甲醛含量进行了检测,结果表明,试样 A 牛皮中甲醛的含量为 193.4 mg/kg ,而试样 B 人造革的甲醛含量为 181.3 mg/kg ,通过以上研究表明,样品的预处理对于检测结果具有很大的影响.

2.2 萃取方法的影响

检测皮革中的甲醛时,先要对皮革中的甲醛进行萃取,而常用来萃取皮革中甲醛的方法有水蒸馏法和固相萃取法,水蒸馏法易受蒸馏时间、蒸馏温度及萃取液浊度的影响,而固相萃取法可以吸附萃取液中的染料而使甲醛测定结果不受影响^[32].为了减小萃取液对实验结果的影响,就要对萃取液进行脱色处理,而脱色剂的选择,脱色温度及脱色时间的选择都会影响测量结果.邹玉权等^[33]通过考察萃取剂、萃取时间、反应温度及显色时间等测试条件对皮革中甲醛测定结果的影响,采用流动注射变色酸分光光度法测定了皮革制品中的甲醛.该方法的检出限为 $0.1\text{ }\mu\text{g/L}$,线性范围为 $50\sim1\,000$

$\mu\text{g/L}$,相对标准偏差为 0.56% .

2.3 衍生条件的影响

皮革中甲醛检测常用的分析方法是分光光度法和色谱法,这两种方法都需要控制衍生条件,衍生条件对于检测结果具有一定的影响.赵振伟等^[34]通过实验对比,分析了引起色谱法与分光光度法测定皮革中甲醛含量差异的因素,结果显示,衍生剂的 pH 值和衍生时的温度是导致结果差异的主要因素.首先是衍生剂 pH 值的影响,色谱法测试结果比分光光度法高的主要原因首先是色谱法的衍生剂用浓磷酸配制,加入萃取液衍生后,反应溶液呈强酸性,导致醛鞣产生的交联作用失效,释放大量的甲醛.其次是衍生时温度的影响,甲醛与衍生剂反应的速率随着衍生温度的增加而增加,分光光度法水浴衍生后,随时间延长,生成的脎含量变化很小;色谱法常温衍生,衍生时间在 $60\sim100\text{ min}$ 内生成的脎含量变化很大.

3 总结与展望

皮革中游离甲醛检测的分析方法有很多,但都存在一定的局限性,例如色谱法虽然有较好的重现性、较高的精密度和低的检出限等优点,但它也存在成本高、对研究人员技术要求高等不足;催化光度法具有方法简单、快速,选择性高等优异特性,但它存在对催化条件和反应时间要求比较高的缺点;分光光度法具有检测迅速、易于操作、选择性好及准确性高等优点,但易于受其他因素干扰.在分析检测皮革中甲醛含量的方法时,分析方法有待于进一步提高,这就要求研究者在实际的研究过程中不断优化实验条件探索出灵敏度高、简单快速及选择性好的方法来有效地检测皮革中的甲醛.

近些几年,荧光探针法由于具有灵敏度高,选择性好及简单快速的特点而被广泛应用于环境检测及生物分子检测等领域,有部分相关文献报道用荧光探针法测定重金属,如 Wu 等^[35]基于汞(II)离子可以有效地结合和淬灭荧光 GQDs,而将生物硫醇化合物(谷胱甘肽,半胱氨酸或同型半胱氨酸)加入到 GQDs 和汞(II)的混合物中时,生物硫醇化合物与汞(II)离子结合, Hg^{2+} -GQD 复合物分离,检测到荧光开启信号的原理设计了 off-on 荧光探针检测 Hg^{2+} . Wang 等^[36]设计了一种基于三苯胺席夫碱的新型荧光探针用于检测 Fe^{3+} ,其检测限为 $0.511\text{ }\mu\text{mol/L}$.而通过荧光探针法去检测皮革废水中的污染物如甲醛的文献还未见报道,此方法在皮革领域中具有很大的发展空间,未来荧光探针检测甲醛,有望作为一种无损伤、便携、客观的游离甲醛检测新方法,具有理论研究意义和实用价

值.

此外,甲醛的检测方法已相对成熟,但测定的都是溶液中的甲醛或气体甲醛,对于固体中存在的甲醛还没有直接测定的方法,未来还可以向着建立新颖的方法直接测定固体中的甲醛方向发展.虽然市场上出现了一些甲醛便携式快速检测仪器,但其准确度和可信度仍需进一步验证,未来也可主要朝着准确度和精密度高的便携式快速检测仪发展.

参考文献

[1] 李忠军,邹训重,黎 彧,等. 甲醛测定方法的进展概述[J]. 广东微量元素科学,2014,21(6): 28-32.

[2] 苗 述. 板材中游离甲醛的检测分析[J]. 中国新技术新产品,2017(2): 52-53.

[3] 何晓莹,张建武,魏莹莹. 超高效液相色谱-质谱联用测定皮革中的甲醛[J]. 广州化工,2017,45(13):134-135,138.

[4] 董亚楠,刘锦瑞,高友军,等. 皮革及其制品游离甲醛含量的测定[J]. 西部皮革,2015,37(12):39-43.

[5] Tunga S, Sibel M, Rainer M. Formaldehyde in the indoor environment[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(4): 2 536-2 572.

[6] Narkowicz S, Polkowska z, Namieśnik J. Determination of formaldehyde and cyanide ion in human nasal discharge by using simple spectrophotometric methods[J]. Open Chem. , 2013, 11(1):16-24.

[7] Saleem R, Adnan A, Qureshi F A. Synthesis and application of formaldehyde free melamine glutaraldehyde amino resin as an effective retanning agent[J]. NISCAIR Online Periodicals Repository, 2015, 22(1-2):48-55.

[8] 魏晶晶,刘心同,薛秋红,等. 水性涂料中甲醛测定方法研究现状[J]. 上海涂料,2010,48(8):41-44.

[9] 顾 玲,李素敏. 催化光度法测定皮革中的痕量甲醛[J]. 中国皮革,2007,35(23):43-45.

[10] 余 红. 高效液相色谱法检测皮革中的甲醛[J]. 西部皮革,2013,35(2):47-50.

[11] 凌绍明,欧阳辉祥,谢宇奇,等. 溴酸钾氧化固绿催化光度法测定微量没食子酸丙酯[J]. 分析试验室,2015,34(9): 1 076-1 078.

[12] 谢宇奇,凌绍明,罗夏倩. 硫酸肼比浊法测定微量硒[J]. 化学研究与应用,2015,27(3):398-402.

[13] 姚洁丹,孙 丹,钟灿红,等. 乙酰丙酮分光光度法测定土壤中甲醛[J]. 化学分析计量,2017,26(1):85-87.

[14] 卢行芳,屈亚军. 乙酰丙酮比色法测定树脂类皮革化学品中游离甲醛的含量[J]. 皮革化工,2004,21(1):20-23, 44.

[15] 李 娜,邵东辉. 酚试剂光度法测定甲醛[J]. 环境与发 展,2016(5):53-55.

[16] 杨春梅,王 睿,黄 彬. MBTH 法测定皮革中游离甲醛[J]. 皮革与化工,2012,29(1):28-30.

[17] 钱晓晓,陈卫琴,唐旭东. HPLC 法同时检测皮革和毛皮中游离甲醛、戊二醛[J]. 中国皮革,2013,42(17):17-19.

[18] 林云周,赵东贤,管铖烽,等. 高效液相色谱法测定丙烯酸

树脂皮革涂饰剂中游离甲醛含量[J]. 西部皮革,2011,33 (10):22-25.

[19] Salisbury J J. Fused-core particles: A practical alternative to sub-2 micron particles[J]. Journal of Chromatographic Science, 2008, 46(10):883-886.

[20] Mather J, Rainville P D, Spooner N, et al. Rapid analysis of dried blood spot samples with sub-2-μm LC-MS/MS [J]. Bioanalysis, 2011, 3(4):411-420.

[21] 韩 军,花 卉,冯 立. 超高效液相色谱法测定皮革中 甲醛含量[J]. 西部皮革,2010,32(9):26-28.

[22] 王成云,龚叶青,谢堂堂,等. 柱前衍生/高效液相色谱法 测定皮革中甲醛含量[J]. 皮革科学与工程,2011,21(6): 47-52.

[23] 杨娜娜,刘聚祥,王 琳,等. 鸡蛋中兽药残留及检测技术 的研究进展[J]. 黑龙江畜牧兽医,2015(3):226-228.

[24] 黄晓兰,黄 芳,林晓珊,等. 气相色谱-质谱法测定食品 中的甲醛[J]. 分析化学研究报告,2004,32(12):1 617- 1 620.

[25] 尹洪雷,毛树禄,戴金兰,等. 气相色谱法测定皮革中的戊 二醛含量[J]. 皮革科学与工程,2012,22(1):56-60.

[26] 姜建彪,常 青,罗 毅,等. 气相色谱法测定水中丙烯酸 胺的方法研究[J]. 河北工业科技,2017,34(1):71-74.

[27] 俞凌云,张新申,孙 静,等. 流动注射反相法测定成品革 和裘皮中的甲醛 [J]. 中国纺织品,2009,38(15):30-33.

[28] 蒋和梅,杨东静,陈妹娟,等. 反向流动注射法在线分析皮 革废水中的甲醛[J]. 皮革科学与工程,2013,23(3):68- 71.

[29] 马小莹,张婧婧,周 连,等. 两种室内空气中甲醛检测方 法的比较[J]. 江苏预防医学,2016,27(3):363-364.

[30] Li Y, Wang J N, Lei S F, et al. Research on formaldehyde concentration detection system based on photo-elastic modulation [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(12):3 308-3 311.

[31] 谢永红,吴朝霞,廖立敏. 皮革废料中甲醛含量分析[J]. 广州化工,2016,44(23):95-97.

[32] 许 峰,陆 杰,李 丹,等. 聚酰胺小柱净化-分光光度 法测定皮革中甲醛含量[J]. 福建分析测试,2016,25(6): 10-14.

[33] 邹玉权,张新申,李 华,等. 流动注射分光光度法测定皮 革制品中的甲醛[J]. 分析化学,2007, 35(12): 1 805- 1 808.

[34] 赵振伟,何颖瑜,叶青青. 色谱法与分光光度法测定皮革 中甲醛含量的差异分析[J]. 西部皮革,2017,39(17):27- 30.

[35] Wu Z, Li W, Chen J, et al. A graphene quantum dot-based method for the highly sensitive and selective fluorescence turn on detection of biothiols [J]. Talanta, 2014, 119 (15):538-543.

[36] Wang L, Yang X, Chen X L, et al. A novel fluorescence probe based on triphenylamine Schiff base for bioimaging and responding to pH and Fe³⁺ [J]. Materials Science and Engineering C, 2017, 72(1):551-557.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0017-06

光合细菌利用秸秆解聚液制氢的优化研究

张安龙¹, 王 晔¹, 王雪青², 黄昱杰², 刘佳伟²

(1. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:从造纸厂活性污泥中分离筛选出一株高效产氢光合细菌 QW02,通过 16S rDNA 序列分析得出此菌株属于荚膜红细菌属(*Rhodobacter capsulatus*). 同时以葡萄糖作为碳源进行单因素实验优化其产氢性能,得出最佳产氢条件为葡萄糖 6 g/L、谷氨酸 18 mmol/L、磷酸盐缓冲液添加量 20 mL/L. 在此条件下,进行光合细菌一步法转化秸秆解聚液的产氢实验. 结果表明,光合细菌利用秸秆解聚液的产氢性能优于以相同浓度的葡萄糖作为碳源时的产氢性能,其最大产氢量为 3 944.2 mL/L,最大产氢速率为 153.5 mL/(L·h),反应迟滞时间相对较短. 进一步研究发现以秸秆解聚液为碳源时,产氢液的 pH 具有较强的自稳效应,且生物量积累较高.

关键词:光合细菌; 产氢性能; 葡萄糖; 秸秆解聚液

中图分类号:Q939 文献标志码: A

Optimization of hydrogen production from photosynthetic bacteria by depolymerized corn stalk

ZHANG An-long¹, WANG Ye¹, WANG Xue-qing², HUANG Yu-jie², LIU Jia-wei²

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

Abstract:An efficient hydrogen producing purple non-sulfur photosynthetic bacteria named QW02 was isolated from the activated sludge of paper mill,and its 16S rDNA sequence analysis showed that it belonged to *Rhodobacter capsulatus* genus. Meanwhile,the hydrogen production performance of single factor experiment was optimized when L-glucose was used as carbon source. It was concluded that the optimal conditions were as follows: glucose 6 g/L, glutamic acid 18 mmol/L,and phosphate buffer 20 mL/L. Under these conditions,the hydrogen production experiment was carried out to convert depolymerized corn straw by one step photo-fermentation. The results showed that the hydrogen production performance using depolymerized corn straw as carbon source was better than that of glucose in the same concentration,the maximum hydrogen yield was 3 944.2 mL/L,the maximum hydrogen production rate was up to 153.5 mL/(L·h),and the lag time was shorter. Further study showed that the pH of hydrogen producing liquid had a strong self-stabilizing effect and the biomass accumulation was higher when used depolymerized corn straw as carbon source.

Key words: photosynthetic bacteria; hydrogen production; glucose; depolymerized corn straw

0 引言

能源危机和环境污染迫使人们去寻找环保、可再生的替代能源^[1]. 氢能是一种高效、清洁、可持续的“无碳”能源,在地球上有着巨大的蕴藏量^[2,3]. 目前,制备氢气的方法主要有化石燃料制氢、电解水制氢、甲醇转化制氢和生物制氢^[4],而生物制氢由于其成本低廉、原料丰富、适应性好、底物转化率高以及产物纯度高的特点具有广阔的发展前景^[5-7]. 农业废弃物含有丰富的纤维素类生物质,如秸秆等. 我国是农业大国,每年产生的农业废弃物超过 10 亿吨,其综合利用率不到 50%^[8],利用农业废弃物发酵生物制氢具有显著的优势,可以在提供清洁能源的同时,帮助满足二氧化碳减排的需要,并实现废物处理的目的^[9]. 此方法操作简便,成本低,实现了农业废弃物的资源化利用,被认为是最有发展前途的制氢方法之一. 光合细菌作为光发酵的一种产氢菌种,可以在光照厌氧条件下利用光能进行光合作用,具有较高的产氢得率和产氢速率. 目前已知的产氢光合细菌主要有深红螺菌、荚膜红假单胞菌、沼泽红假单胞菌、类球红细菌和荚膜红细菌. 随着对光合细菌产氢机理的深入研究,光合细菌光发酵制氢已逐渐由理论研究转向工程化应用技术研究. 同时,利用秸秆类生物质制氢是可再生能源领域中的一个热点研究课题^[10,11]. 传统的光合细菌处理生物质的方法多采用暗发酵-光发酵两步法制氢,其工艺流程复杂,工程化难度大^[12]. 用光发酵一步法代替暗-光两步法耦合制氢,可省去对暗发酵废液的中间处理环节,去除了暗发酵废液对光发酵的铵抑制效应,在降低成本的同时,使工艺流程大大简化.

造纸废水中有大量纤维素和半纤维素等物质的降解产物,所以本文以造纸污泥为研究对象,从中分离筛选高效产氢光合细菌并进行以葡萄糖为底物碳源的产氢优化实验,对比其利用秸秆解聚液的产氢能力,旨在为光合细菌直接利用有机农业废弃物的一步法产氢研究提供菌种来源和科学数据.

1 实验部分

1.1 菌种来源

用于分离筛选产氢光合细菌的活性污泥来自于陕西省某造纸厂的废水处理段,污泥呈絮状、结构比较松散,黑色,有不良气味,并长期受日光照

射,是分离光合细菌的良好来源.

1.2 培养基

(1)富集培养液^[13]:蛋白胨 3 g/L,酵母粉 3 g/L, $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.15 g/L, CaCl_2 0.1 g/L.

(2)产氢培养液:葡萄糖 5 g/L, L-谷氨酸 0.88 g/L, 10% NaCl 10 mL, 营养液(次氨基三乙酸 10.0 g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 29.5 g, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3.335 g, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.099 g, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.009 3 g, 微量元素液 50 mL, 蒸馏水 950 mL) 20 mL/L, 灭菌后加入磷酸盐缓冲溶液(KH_2PO_4 68.05 g, K_2HPO_4 87.09 g, 蒸馏水 1 000 mL) 20 mL/L, 维生素溶液(烟酸 0.1 mg/mL, 烟酸硫胺 0.05 mg/mL, 生物素 1 $\mu\text{g/mL}$) 10 mL/L.

(3)固体培养基:在液体培养基中加入 2% 的琼脂粉.

1.3 实验方法

1.3.1 光合细菌的富集分离及筛选

(1)富集:取活性污泥 2 g 置于无菌注射器中,添加灭菌后的富集培养液 20 mL,与泥样震荡混匀,用胶管和止水夹封口以隔绝空气. 将注射器置于光照培养箱中,在光照度 4 000 lx 左右,温度 30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行培养,当培养液变为红色时,从中取出 1 mL 菌液,转接入 20 mL 新鲜无菌富集培养液中,在相同培养条件下厌氧培养至培养液变为红色为止,此时得到富集后的菌体培养液.

(2)纯化:取 1 mL 的菌体培养液用无菌水按 $10^{-1} \sim 10^{-10}$ 梯度稀释,分别取 0.1 mL 悬浮液于固体培养基平板进行涂布分离操作,将培养皿倒置于密封培养罐后放入光照培养箱中,在光照度 4 000 lx 左右,温度 30 $^{\circ}\text{C}$ 条件下厌氧培养. 当平板上长出单菌落,挑取不同特征的单个红色菌落重复划线分离多次,在光学显微镜下观察细胞形态一致时可认为获得纯菌.

(3)筛选:对分离得到的光合细菌进行产氢实验,分别接种到含有 10 mL 产氢培养液的注射器中,在光照度 4 000 lx 左右,温度 30 $^{\circ}\text{C}$, 厌氧条件下进行培养,每隔 12 h 测定产氢量,选择产氢性能好的菌种作为研究对象并对其进行鉴定.

1.3.2 菌株的产氢性能优化

将分离筛选得到的高效产氢光合细菌菌落接种到培养液中进行扩大培养,当其生长至对数期

时,按 5%的接种量接种至产氢反应液中.将反应器置于光照培养箱中,在光照度 4 000 lx 左右,温度 30 ℃,厌氧条件下进行培养,定时测定产氢量,每组设置三个平行实验.考察不同浓度碳源、氮源以及磷酸盐缓冲液添加量对细菌产氢性能的影响,得到最佳产氢组合.

1.3.3 光合细菌利用秸秆解聚液制氢

通过酸水解的方法获得秸秆解聚液并测定其还原糖浓度,按照优化后的氮源浓度和磷酸盐缓冲液添加量配制产氢反应液,并加入相应体积的秸秆解聚液作为碳源,比较菌株利用相同浓度的葡萄糖作为碳源时,其产氢性能的差异.

1.4 分析方法

1.4.1 菌液浓度测定

采用比浊法测定菌体浓度,用紫外分光光度计测定菌液在波长为 600 nm 时的吸光度,记为 OD₆₀₀.

1.4.2 气体成分的测定

利用岛津 GC-2014 气相色谱仪进行气相成分分析,载气为氮气,流速 70 mL/min,柱室温度 70 ℃,气化室温度 80 ℃,检测器 100 ℃,进样量 100 μL.

1.4.3 还原糖的测定

采用 DNS 法(即 3-5 二硝基水杨酸法)测定秸秆解聚液中的总还原糖浓度.

1.4.4 产氢参数拟合

参考 Gompertz 方程得到修正后的产氢拟合曲线:

$$H = H_{\max} \exp \left\{ - \exp \left(\frac{R_m e (\lambda - t)}{H_{\max}} + 1 \right) \right\}$$
 (1)

式(1)中:H—细菌发酵所产生的氢气体积(mL/L);H_{max}—细菌可能产生的最大氢气体积(mL/L);R_m—细菌的最大产氢速率(L/(L·h));λ—细菌产氢的延滞时间(h);t—反应时间(h);e—为自然对数,数值为 2.718 28.

2 结果与讨论

2.1 高效产氢光合细菌的鉴定

通过分离、纯化和产氢测试,筛选得到一株高效产氢光合细菌,命名为 QW02,并对其进行 16S rDNA 基因序列测定分析^[14],将所得序列通过 NCBI 基因库中的序列进行同源性分析并构建系统发育树,图 1 为菌株 QW02 的系统发育树,表明

其属于荚膜红细菌属(*Rhodobacter capsulatus*).

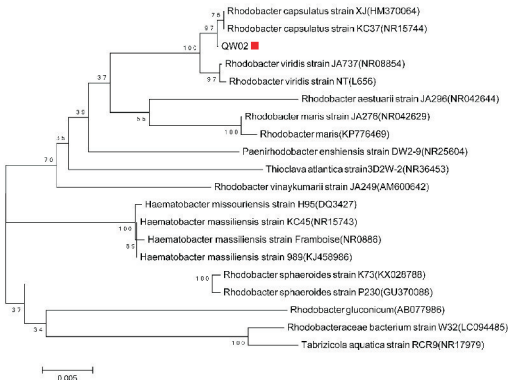


图 1 菌株 QW02 的系统发育树

2.2 碳源浓度对光合细菌产氢的影响

碳源是光合细菌产氢的供氢体,对光合细菌的生长和产氢性能起着至关重要的作用,葡萄糖作为细菌生长的一种理想碳源,可以作为产氢基质被利用,也是秸秆解聚液的一种重要单糖成分.本实验以葡萄糖为唯一碳源,在温度为 30 ℃、初始 pH 为 7.1 的条件下^[15],研究不同葡萄糖浓度对光合细菌产氢的影响.

由图 2 可以看出,在一定的光照条件下,碳源浓度对菌株产氢性能的影响比较大.表 1 为光合细菌利用不同浓度葡萄糖的产氢动力学参数,随着葡萄糖浓度的不断增加,最大产氢得率呈现一个先增后减的趋势,当葡萄糖浓度增加到 6 g/L 时,最大产氢得率为 2 273.4 mL/L,最大产氢速率为 94.5 mL/(L·h).随后再增加葡萄糖浓度,最大产氢得率与速率均呈现下降的趋势.说明光合细菌产氢时,对碳源的利用能力有限,碳源浓度过低,不能保证细菌的生长和产氢;浓度过高,葡萄糖分解产生的有机酸会对光合细菌内的产氢代谢途径产生抑制^[16].所以,需要在适当的范围内选择葡萄糖浓度,提高产氢得率.

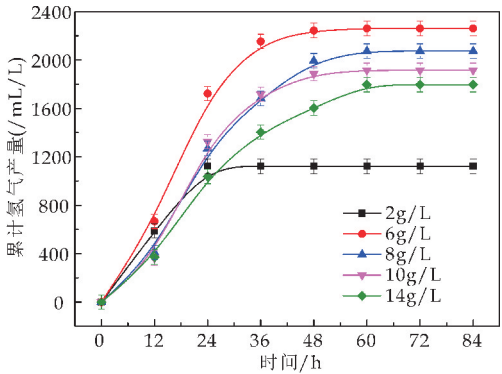


图 2 不同葡萄糖浓度下光合细菌累积产氢量随时间的变化

表 1 不同葡萄糖浓度下光合细菌
产氢龚伯兹方程拟合结果

浓度 /(g/L)	Gompertz 方程			
	H_m /(mL/L)	R_m /(mL/(L·h))	λ/h	R_2
2	1 132.0±5.4	75.3±4.5	57.2±4.3	1.000 0
6	2 273.4±22.1	94.5±5.2	3.1±0.7	0.998 4
8	2 096.5±34.8	85.6±3.7	6.1±0.9	0.997 2
10	1 915.6±65.6	70.0±4.6	7.8±1.3	0.999 3
14	1 800.3±15.3	57.2±4.3	3.3±0.6	0.996 4

2.3 氮源浓度对光合细菌产氢的影响

氮源是微生物生长代谢所必需的物质,氮源的主要作用是合成细胞中的含氮物质,一般不用做能源物质.光合细菌产氢主要是由固氮酶催化,不同的氮源种类及不同的 C/N 对光合细菌的产氢均有显著影响.氮源对光合细菌产氢活性的影响主要表现为对固氮酶活性的影响,当培养环境中 NH_4^+ 浓度过高时不仅会抑制固氮酶的产氢活性,使菌体产氢能力下降^[17],还会影响光合细菌通过光合磷酸化产生 ATP,导致光合细菌细胞内 ATP 水平偏低,不能为产氢提供足够的能量,造成产氢量的下降.本试验以 L-谷氨酸为唯一氮源,在温度为 30℃、初始 pH 为 7.1、葡萄糖浓度为 6 g/L 的条件下,研究不同氮源浓度对光合细菌产氢的影响.

结合图 3 与表 2 的产氢动力参数可以看出,随着 L-谷氨酸浓度在 2~18 mmol/L 范围内的不断增加,累积产氢量与最大产氢得率与速率也不断增加.在浓度为 18 mmol/L 时,获得最大产氢得率与速率,分别为 2 828.2 mL/L 和 111.7 mL/(L·h),随着氮源浓度的继续增加,最大产氢得率与速率相继减少.说明 18 mmol/L 的谷氨酸浓度为产氢适宜浓度,此时,产氢延滞期相对较短,菌体具有较强的产氢活性.虽然在浓度为 2 mmol/L 时产氢延滞期最短,但是最大产氢得率最低,说明当氮源不足时,细菌没有足够充足的能量合成蛋白质,而导致没有足够的生物量,无法保证产氢代谢进行;而当氮源浓度超过 18 mmol/L 时,最大产氢得率下降可能是因为谷氨酸浓度过高时游离出 NH_4^+ ,抑制了固氮酶的活性,从而使细菌的光合产氢作用受到抑制,表现为产氢量和产氢活性的下降.

表 2 不同氮源浓度下光合细菌产氢龚
伯兹方程拟合结果

浓度 /(mmol/L)	Gompertz 方程			
	H_m /(mL/L)	R_m /(mL/(L·h))	λ/h	R_2
2	1 028.9±13.4	38.6±2.5	3.0±0.9	0.997 4
6	1 325.9±22.1	42.3±2.8	3.3±1.0	0.996 8
10	2 034.0±42.1	42.5±5.2	3.6±2.6	0.985 9
14	2 376.9±92.4	68.4±9.3	3.7±2.3	0.985 4
18	2 828.2±18.1	111.7±3.6	4.5±0.4	0.985 4
22	2 537.6±38.7	79.2±3.8	3.6±1.2	0.999 0

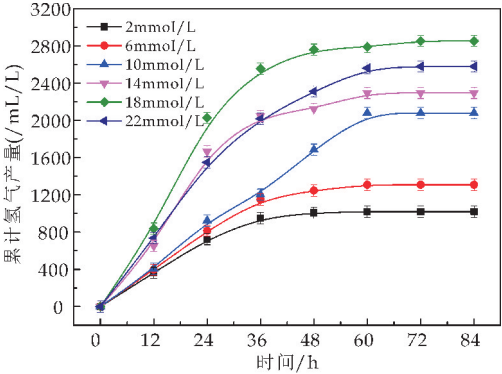


图 3 不同氮源浓度下光合细菌累积
产氢量随时间的变化

2.4 磷酸盐浓度对光合细菌产氢的影响

培养液中的磷酸盐不仅给微生物提供细胞生长所需要的磷源,而且提供了一种缓冲体系,维持培养基中酸碱度的稳定及其它矿质元素的平衡,有利于微生物对营养物质的有效利用.有研究表明,荚膜红细菌中固氮酶和氢酶所需的最适 pH 范围 7.1~7.3,过酸过碱都会影响光合细菌的产氢相关酶活性,从而影响产氢量^[18],因此磷酸盐的存在就可以为光合细菌维持一个相对稳定的酸碱环境.本试验在温度为 30℃、初始 pH 为 7.1、葡萄糖浓度为 6 g/L、L-谷氨酸浓度为 18 mmol/L 的条件下,研究不同磷酸盐缓冲液添加量对光合细菌产氢的影响.

结合图 4 和表 3 可以看出,随着磷酸盐缓冲液添加量的增大,其最大产氢速率和得率均呈现先上升后下降的趋势.当磷酸盐缓冲液添加量为 20 mL/L 时,其最大产氢得率与速率最大,分别为 3 397.0 mL/L 和 125.3 mL/(L·h).而后随着磷酸盐缓冲液浓度的不断增大,其最大产氢速率和得率均所下降.可见,并非磷酸盐缓冲液的浓度越高,缓冲能力越强,过多的磷酸盐缓冲溶液会改变细菌胞内的渗透压,从而改变细菌的生长代谢,因此会对产氢带来抑制作用.

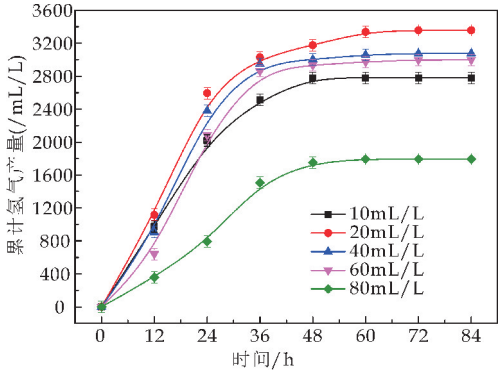


图 4 不同磷酸盐缓冲液添加量下光合
细菌累积产氢量随时间的变化

表 3 不同磷酸盐缓冲液添加量下光合细菌
产氢龚伯兹方程拟合结果

添加量 /(mL/L)	Gompertz 方程				R_2
	H_m /(mL/L)	R_m /(mL/(L·h))	λ/h		
10	2 910.9±56.7	66.0±10.2	4.4±0.9	0.997 7	
20	3 397.0±48.1	125.3±7.7	3.1±2.4	0.998 7	
40	3 290.4±24.3	98.1±7.5	5.9±0.3	0.999 6	
60	3 137.9±38.4	72.6±5.5	7.6±0.5	0.998 6	
80	1 813.9±32.1	52.6±5.6	12.4±0.6	0.996 4	

2.5 光合细菌利用秸秆解聚液的产氢研究

将已知还原糖浓度的秸秆解聚液 pH 调节至 7.1,以作为产氢反应液的底物碳源.按照优化后的氮源浓度和磷酸盐缓冲液添加量配制产氢反应液,并加入相应体积的秸秆解聚液(还原糖浓度 6 g/L)作为碳源,研究光合细菌利用秸秆解聚液的产氢能力.以生物质秸秆的解聚液做为底物进行光合细菌的产氢反应时,其中主要是以葡萄糖,木糖等小分子单糖混合物提供碳源^[11].所以用相同浓度的葡萄糖作为碳源,比较其与秸秆解聚液作为碳源时,其产氢性能的差异.

如图 5 和表 4 所示,光合细菌利用秸秆解聚液的产氢性能优于葡萄糖,最大产氢量为 3 944.2 mL/L,最大产氢速率为 153.5 mL/(L·h),这两项指标均优于光合细菌利用葡萄糖为底物碳源时的.其次,光合细菌利用秸秆解聚液的产氢迟滞时间也比较短,可能是因为秸秆解聚液中还有其他小分子酸被作为碳源利用.

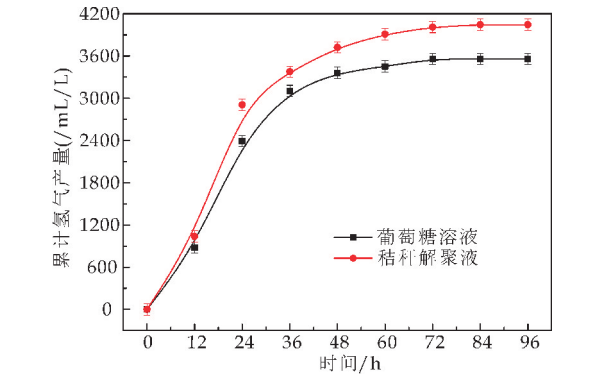


图 5 光合细菌在两种碳源条件下的
累积产氢曲线

表 4 两种碳源条件下光合细菌产氢
龚伯兹方程拟合结果

碳源	Gompertz 方程				R_2
	H_m /(mL/L)	R_m /(mL/(L·h))	λ/h		
葡萄糖	3 552.7±26.4	131.8±5.2	5.3±0.5	0.998 8	
秸秆解聚液	3 944.2±45.8	153.5±16.8	4.9±1.4	0.992 3	

由图 6 可以看出,在两种碳源条件下,产氢液 pH 均呈现先上升后下降的趋势.当以葡萄糖作为碳源时,pH 在 36 h 左右上升到最大值为 7.31.之后,pH 值随着产氢反应的持续进行,一直呈现下降趋势,96 h 左右时,pH 下降至 5.84.依据上述实验结果,说明光合细菌利用葡萄糖产氢的过程存在着代谢产酸的过程,且产酸的速度快于有机酸分解的过程,菌液的酸化使菌体的生长活性下降,生长受到抑制并发生衰亡自溶,因此菌体的产氢活性也受到一定抑制,产氢稳定性较差.而以秸秆解聚液作为碳源时,pH 在 36 h 上升到最大值 7.46.之后,pH 值随着产氢反应的持续进行呈现略微下降,72 h 后,pH 最终稳定在 7 左右.这说明在秸秆解聚液中,除了糖类占大多数外,还存在一部分小分子挥发性有机酸或有机酸盐^[19],这部分小分子酸可以以碳源的形式被光合细菌利用,而光合细菌利用小分子酸产氢的过程是一个 pH 升高的过程,因此在整个产氢过程中,pH 都呈现出较强生物自稳性.

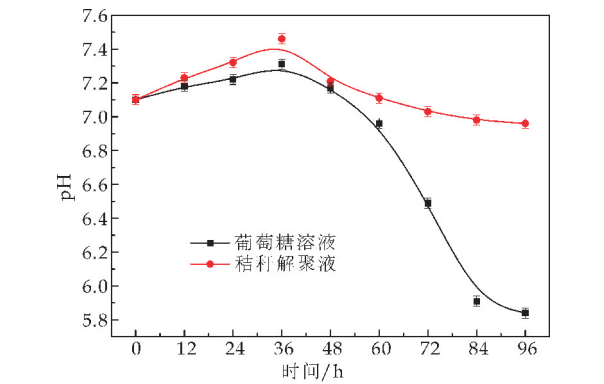


图 6 两种碳源条件下光合细菌产氢
液 pH 变化曲线

为了进一步探究光合细菌在以秸秆解聚液和葡萄糖作为底物时,其产氢性能提高的机理,本文测试了以两种不同底物作为碳源时的产氢反应液在产氢过程中的 OD₆₀₀,得出生物量的变化规律.由图 7 可以看出,两种碳源条件下生物量都呈现持续增加的趋势,而以秸秆解聚液为碳源时,其生物量在整个产氢周期中,要明显高于以葡萄糖作为碳源时的生物量.结合前面的实验,说明秸秆解聚产氢液 pH 的自稳效应可以使细菌保持较高的生长活性,提供足够的生物量,这是秸秆解聚液作为碳源时高产氢得率与速率的关键.

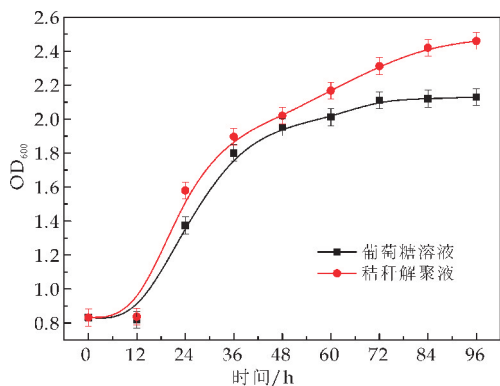


图 7 两种碳源条件下光合细菌产氢液生物量变化曲线

3 结论

(1)为筛选出高效产氢光合细菌,对从造纸厂采集的活性污泥进行驯化后分离筛选得到一株高效产氢光合细菌 QW02,对其进行 16S rDNA 序列对比分析并构建系统发育树,表明 QW02 属于茨膜红细菌。

(2)通过单因素实验确定菌株获得最大产氢量和产氢速率的条件为葡萄糖为 6 g/L,谷氨酸为 18 mmol/L,磷酸盐缓冲液浓度为 20 mL/L。

(3)在单因素优化的条件下分别以葡萄糖和秸秆解聚液为碳源对菌株进行产氢实验。结果表明,菌株利用秸秆解聚液的产氢得率优于以葡萄糖为碳源时的得率,其最大产氢量为 3 944.2 mL/L,最大产氢速率高达 153.5 mL/(L·h),反应迟滞时间短,pH 变化幅度较小,具有一定的自稳效应,因而使其产氢周期较长,并且生物量在整个产氢过程中始终高于以葡萄糖作为碳源时的生物量。证实了利用光合细菌转化秸秆解聚液的一步法光合产氢的可行性。

参考文献

[1] Luo J, Tian Y S, Song C J, et al. Parameter optimization of hydrogen production by anaerobic fermentation with corn straw [J]. Preparative Biochemistry & Biotechnology, 2015, 31 (2): 305.

[2] Sandy F, Hubertus B, Christa S K, et al. Temporal and spatial trends of perfluoroalkyl substances in liver of roe deer (*Capreolus capreolus*) [J]. Environmental Pollution, 2012, 171 (171): 1-8.

[3] 张 聪. 世界氢能技术研究和应用新进展 [J]. 石油石化节能, 2014, 42 (8): 56-59.

[4] 张 乐. 一株光合细菌的筛选及其产氢试验研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2015.

[5] Elif Kirtay. Recent advances in production of hydrogen from biomass [J]. Energy Conversion and Management, 2011, 52 (4): 1 778-1 789.

[6] 孙立红, 陶虎春. 生物制氢方法综述 [J]. 中国农学通报, 2014, 30 (36): 161-167.

[7] Yang H, Wang X, Zhang L, et al. Enhanced hydrogen production performance of *Rubrivivax gelatinosus* M002 using mixed carbon sources [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37 (18): 13 296-13 303.

[8] 陶德刚. 生物质颗粒燃料烘烤烟叶的优点 [J]. 云南农业, 2017 (3): 94.

[9] Yue X F, Sun H Y, Zhao X X, et al. Research progress of food waste fermentation for bio-hydrogen production [J]. Bulletin of Science & Technology, 2009, 550-553: 569-573.

[10] 李小虎. 秸秆类生物质结合暗发酵-MEC 两阶段过程高效产氢的研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.

[11] 李燕红, 林 钰, 杏 艳, 等. 农作物秸秆废弃物厌氧发酵生物制氢的研究 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29 (11): 8-9.

[12] Hay J X W, Wu T Y, Juan J C, et al. Biohydrogen production through photo fermentation or dark fermentation using waste as a substrate: Overview, economics, and future prospects of hydrogen usage [J]. Bioproducts and Biorefining, 2013, 7 (3): 334-352.

[13] Daldal F, Cheng S, Applebaum J, et al. Cytochrome c(2) is not essential for photosynthetic growth of *Rhodospseudomonas capsulata* [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1986, 83 (7): 2 012-2 016.

[14] 陈 慧, 张德民, 王龙刚, 等. 一株反硝化光合细菌的生物学特性及系统发育分析 [J]. 微生物学报, 2011, 51 (2): 249-255.

[15] Wang X, Yang H, Zhang Y, et al. Remarkable enhancement on hydrogen production performance of *Rhodobacter sphaeroides*, by disrupting *spbA*, and *hupSL*, genes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39 (27): 14 633-14 641.

[16] 崔宝臣, 张国欣, 侯 博, 等. 碳氮源对光合细菌混合菌群产氢性能的影响 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33 (12): 5-7, 13.

[17] 王 毅, 周雪花, 张志萍, 等. 光合细菌产氢过程中氮源利用实验 [J]. 农业机械学报, 2014, 45 (10): 194-199.

[18] Koku H, Eroglu I, Gündüz U, et al. Aspects of the metabolism of hydrogen production by *Rhodobacter sphaeroides* [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27 (11-12): 1 315-1 329.

[19] Pan C M, Ma H C, Fan Y T, et al. Bioaugmented cellulosic hydrogen production from cornstalk by integrating dilute acid-enzyme hydrolysis and dark fermentation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36 (8): 4 852-4 862.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0023-05

聚乙烯亚胺改性磁性吸附剂 对水中腐殖酸的吸附

王家宏, 童新豪, 毕丽娟, 王 思

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:制备了聚乙烯亚胺改性磁性吸附剂($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PEI}$),并将其用于吸附去除水中腐殖酸.通过 TEM、XRD、VSM 和 FTIR 等表征了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PEI}$ 的结构和表面特性,表征结果表明,聚乙烯亚胺成功的反应到磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面,并具有较好的超顺磁性. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PEI}$ 对水中 HA 具有良好的吸附性能,吸附量为 57.26 mg/g,吸附动力学可以很好的用拟二级动力学描述,随着 pH 的升高吸附量减小,阳离子对吸附有促进作用,不同离子的影响大小顺序为 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ \geq \text{K}^+$.

关键词:聚乙烯亚胺改性磁性吸附剂; 腐殖酸; 吸附

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A

Humic acid adsorption on polyethyleneimine modified magnetic adsorbent

WANG Jia-hong, TONG Xin-hao, BI Li-juan, WANG Si

(School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The polyethyleneimine modified magnetic adsorbent ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PEI}$) was prepared and removal Humic Acid (HA) in aqueous solution was studied. The structure and surface properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PEI}$ was characterized by TEM, XRD, VSM and FTIR. Characterization results suggested that polyethyleneimine was grafted on the surface of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and had superparamagnetism. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-PEI}$ exhibits high adsorption capacity for aqueous HA and the adsorption capacity was 57.26 mg/g. The adsorption kinetics was well described by the pseudo-second-order model. The adsorption capacity decreases with the increase of pH. Co-existing cations could result in increased HA adsorption and the enhanced adsorption was in order of $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ \geq \text{K}^+$.

Key words: polyethyleneimine modified magnetic adsorbent; humic acid; adsorption

0 引言

腐殖质是由自然体系中的生物质转化而来,组成腐殖质的主要成分胡敏酸、富里酸被称为腐殖酸(HA),其广泛存在于自然水体和土壤之中^[1,2].它的存在不仅可导致诸如水体色度差、气味难闻、影响重金属和有机物迁移转化等环境问题,还可与经氯化消毒的天然水体反应生成对人体有“三致”作用的副产物,如三卤甲烷、卤代酚、卤代酮等^[3-5].因此,去除水体中的腐殖酸成为当前环境领域的重要课题.

含腐殖酸的废水处理方法主要包括膜处理技术、光电化学法、光催化法、混凝法和吸附法等^[6-9].吸附法^[9-11]因其操作简单、效率高、能耗低、无二次污染、投资费用低等优点被广泛应用.由于核壳结构的磁性纳米材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 比表面积大、表面具有丰富的羟基等特点可作为吸附剂的良好载体.聚乙烯亚胺(PEI)含有大量伯氨、仲胺和叔胺基基团,由于氨基改性的吸附剂对水中的重金属、染料及其他有机物具有良好的吸附性能^[12-15].因此,本研究考虑用 PEI 改性磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$,使磁性纳米材料表面具有大量氨基基团,从而提高其对腐殖酸的吸附效果.当前利用 PEI 改性磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 材料应用于去除水中腐殖酸的研究尚未见报道.

本研究合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -PEI 复合材料,利用透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)和振动样品磁强计(VSM)等手段表征其结构和表面特性,并系统研究了该复合材料对水中腐殖酸的吸附性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)实验药品:腐殖酸购于美国 Sigma 公司,氨水、3-氯丙基三甲氧基硅烷、聚乙烯亚胺购于阿拉丁化学贸易有限公司,正硅酸乙酯(TEOS)购于天津科密欧化学试剂有限公司,乙醇、过硫酸铵、氯化铁、氯化亚铁购于西安化学试剂厂.

(2)实验仪器:透射电镜(JEM-3010,日本 JE-OL)、X-射线衍射仪(D/max2200PC,日本 Rigaku)、傅里叶红外光谱仪(Nexus 870,美国 Nicolet)、振动样品磁强计(VSM 7410,美国 Lake Shore).

1.2 材料制备

分别称取 0.02 mol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.04 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 并混合,之后溶解到 50 mL 0.5 mol/L 的 HCl 中,在水浴 80 °C 条件下,在氮气保

护中将上述混合液逐滴滴入 500 mL 1.5 mol/L 的 NaOH 溶液中并老化反应 1 h,反应完成后,用去离子水将反应产物反复清洗,分离后真空干燥,得到磁性 Fe_3O_4 .

用 0.1 mol/L 盐酸将 0.5 g Fe_3O_4 浸泡后分散到 60 mL 去离子水和 240 mL 无水乙醇的混合溶液中,超声分散 30 min 后,用 NH_4OH (28%~30%)将该混合溶液的 pH 调节至 11.0;机械搅拌下,逐滴加入 1.0 mL TEOS,在 50 °C 水浴中持续搅拌 12 h,反应完成后,将产物反复清洗,50 °C 真空干燥得到磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 纳米材料.

将 2 g 磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 分散到 100 mL 的甲苯溶液中,超声分散 15 min 后,氮气保护下将 2 mL 3-氯丙基三甲氧基硅烷缓慢的逐滴加入该混合体系中,在 110 °C 油浴条件下,搅拌 12 h 得到反应产物 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-Cl}$,再用无水乙醇提纯 12 h,50 °C 真空干燥备用.

将 1 g $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-Cl}$ 与 2.5 g 25 mL PEI 溶液混合后超声分散 15 min,氮气保护下,90 °C 水浴搅拌 6 h.磁性分离后分别用去离子水和无水乙醇反复清洗数次,60 °C 真空干燥,得到磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-PEI}$ 复合材料.

1.3 吸附实验

1.3.1 吸附等温线

精确称取 20 mg 磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-PEI}$ 复合材料,分别投加到含有 40 mL 不同浓度的 HA 溶液体系中,将反应体系 pH 调节到 6.0 左右,恒温振荡箱的温度调节为 25 °C,振荡速率为 170 r/min,振荡 24 h 后,用滤膜(0.45 μm)过滤,采用紫外-可见分光光度计法在 254 nm 测滤液的吸光度,计算 HA 的浓度,吸附量用公式(1)计算.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式(1)中: q_e 为平衡吸附量(mg/g); C_0 为初始浓度(mg/L); C_e 为平衡浓度(mg/L); V 为溶液的体积(L); m 为吸附剂的质量(g).

1.3.2 吸附动力学

精确称量 200 mg 磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-PEI}$ 复合材料,分别投加到 400 mL HA 浓度分别为 9.7、29.7 和 59.4 mg/L 的溶液体系中,将反应体系的初始 pH 调节到 6.0 左右,在 25 °C 水浴中恒温搅拌,分别在不同时间间隔取样并过滤测其吸光度并计算该时刻的瞬时吸附量.

1.3.3 pH 对吸附的影响

精确称取 20 mg 磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-PEI}$ 复合材料,加入 40 mL 含有 HA 浓度为 29.7 mg/L 的溶液体系中,将反应体系 pH 分别调节为 2~10,在 25 °C 条件下恒温振荡 24 h,反应完成后过

滤,测量滤液吸光度并计算吸附量。

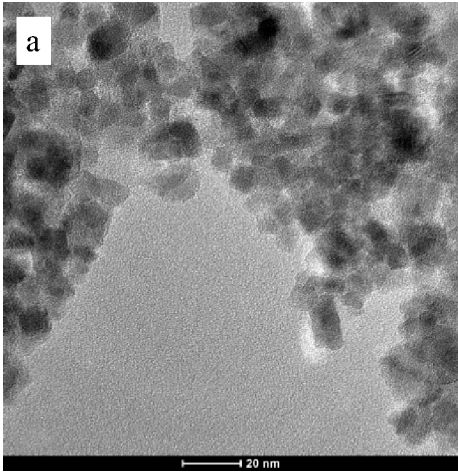
1.3.4 阳离子对吸附的影响

精确称取 20 mg 磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -PEI 复合材料,分别投加到 40 mL 含有 HA 浓度为 29.7 mg/L 且 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 的浓度梯度为 0~20 mmol/L 的混合溶液体系中,调节恒温振荡箱温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,持续振荡 24 h,反应完成后过滤,测量滤液吸光度并计算吸附量。

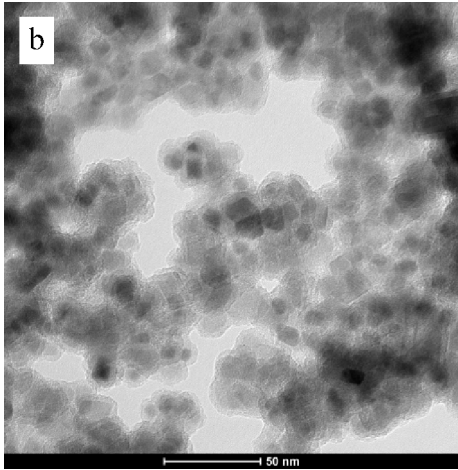
2 结果与讨论

2.1 材料表征

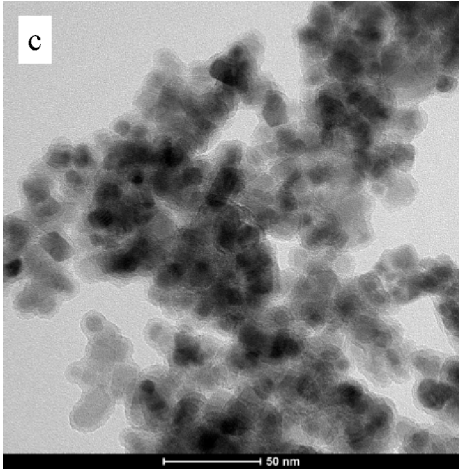
通过 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -PEI 的 TEM 图像(如图 1 所示)可清晰观察三种材料的形貌特征,三种材料均为纳米级材料。图 1(a)显示的 Fe_3O_4 为球状结构;图 1(b)显示了具有核壳结构的磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 复合颗粒;图 1(c)在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 的基础上表面生成一些灰色物质,为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -PEI。通过以上对比结果可知,磁性纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -PEI 复合颗粒是以 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 为载体的 PEI 改性磁性纳米复合材料。



(a) Fe_3O_4



(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$



(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -PEI

图 1 不同材料的 TEM

图 2 为 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -PEI 的 XRD 图谱。 Fe_3O_4 的衍射峰位置分别出现在 $2\theta=30.4^{\circ}$ 、 35.6° 、 43.4° 、 53.4° 、 57.4° 和 62.7° ,分别对应于(220)、(331)、(400)、(422)、(511)和(400)晶面^[16]。此结果表明 Fe_3O_4 为较纯的四氧化三铁颗粒。同时, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -PEI 的特征峰与 Fe_3O_4 相同,此结果表明 PEI 改性后的磁性复合材料未改变 Fe_3O_4 的晶型。

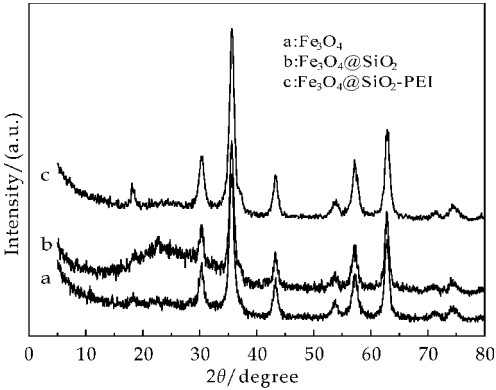


图 2 不同材料的 XRD 图谱

$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -PEI 的磁滞曲线如图 3 所示。由图 3 可知,其饱和磁性强度为 46.03 emu/g,矫顽力和剩余磁化强度都接近零,说明此复合材料具有超顺磁性。

Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -PEI 的红外吸收光谱如图 4 所示。谱图中这三种材料在 580 cm^{-1} 处均具有 $\text{Fe}-\text{O}$ 特征吸收峰。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -PEI 在 801 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}$ 的弯曲振动峰, $1\,089\text{ cm}^{-1}$ 处对应 $\text{Si}-\text{O}$ 的反对称振动谱带,说明 SiO_2 成功的将 Fe_3O_4 颗粒包覆^[17]。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ -PEI 在 $1\,296\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,464\text{ cm}^{-1}$ 处所具有的特征吸收峰分别对应于 $\text{C}-\text{N}$ 振动峰和 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰^[18,19]。由此可以判定 PEI 成功的修饰到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ 的表面形成

Fe₃O₄@SiO₂-PEI 复合材料.

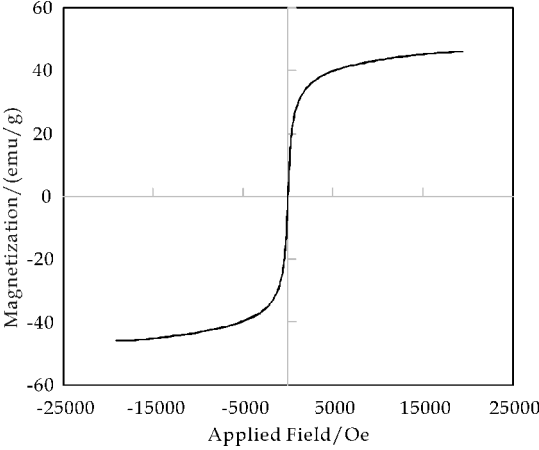


图 3 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 的磁滞曲线

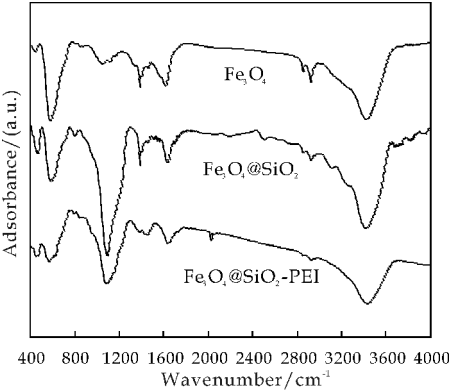


图 4 不同材料的红外光谱图

2.2 吸附等温线

磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 复合材料对 HA 的 25 °C 吸附等温线如图 5 所示. 结果表明, 随着 HA 溶液浓度的升高, Fe₃O₄@SiO₂-PEI 对 HA 的吸附量不断增大, 其最大吸附量为 57.26 mg/g.

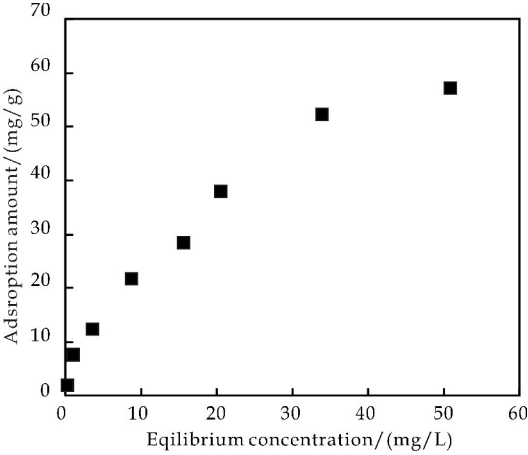


图 5 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 对 HA 的吸附等温线

2.3 吸附动力学

图 6 为 25 °C 条件下, Fe₃O₄@SiO₂-PEI 对 HA 的吸附动力学曲线. 显然, 快速吸附阶段发生在前 150 min 的初始阶段, 这主要归因于吸附剂的吸附性能. 随着反应时间的增加, 吸附进行的更加充分, 最终达到吸附平衡.

为了解释 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 对 HA 的吸附动力学, 分别对实验结果进行了拟一级动力学方程和拟二级动力学方程拟合.

拟一级动力学方程:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t \tag{2}$$

拟二级动力学方程

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

式 (2) ~ (3) 中: q_e 是吸附平衡时的吸附量 (mg/g); q_t 吸附 t 时刻的吸附量 (mg/g); t 为吸附时间 (min); k_1 为拟一级动力学吸附速率常数 (min^{-1}); k_2 为拟二级动力学吸附常数 ($\text{g}/(\text{mg}/\text{min})$).

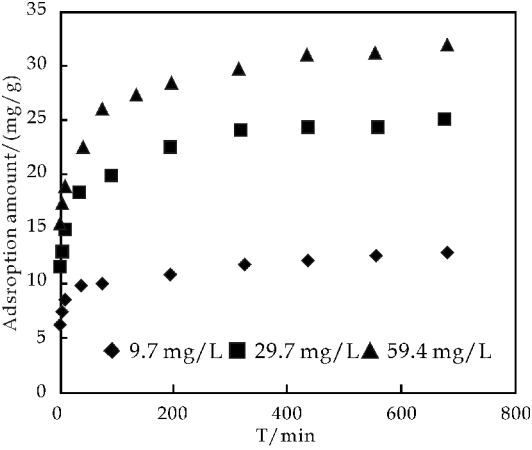


图 6 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 对不同初始浓度 HA 的吸附动力学

动力学方程拟合相关参数如表 1 所示. 结果显示, 当 HA 初始浓度分别为 9.7 mg/L、29.7 mg/L 和 59.4 mg/L 时, Fe₃O₄@SiO₂-PEI 对水中 HA 的平衡吸附量分别为 12.82 mg/g、25.64 mg/g 和 32.26 mg/g. 拟合结果表明, 拟二级动力学拟合得到的相关系数 $R^2 > 0.99$, 明显高于拟一级动力学的相关系数, 且拟二级动力学方程拟合得到的平衡吸附量比拟一级动力学方程的拟合值更接近实验结果. 结果表明 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 对水中 HA 的吸附实验符合拟二级动力学.

表 1 25 ℃ 条件下 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 吸附 HA 的拟一级、拟二级动力学方程的拟合参数

C ₀ /(mg/L)	q _e /(mg·g ⁻¹)	Pseudo-first-order equation			Pseudo-second-order equation		
		k ₁ /min ⁻¹	q _{cal} /(mg/g)	R ²	k ² /(g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	q _e /(mg/g)	R ²
9.7	12.79	4.6×10 ⁻³	5.00	0.96	5.76×10 ⁻³	12.82	0.99
29.7	25.17	4.6×10 ⁻³	9.77	0.93	3.34×10 ⁻³	25.64	0.99
59.4	31.96	4.6×10 ⁻³	12.30	0.96	2.26×10 ⁻³	32.26	0.99

2.4 pH 对吸附的影响

不同 pH 条件下 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 对 HA 吸附结果如图 7 所示. 从图 7 可以看出, Fe₃O₄@SiO₂-PEI 对 HA 的吸附能力随着 pH 的增加而减小. 这个现象与 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 对 HA 的吸附的吸附机理有关. 吸附剂表面的氨基和亚胺基在低 pH 时质子化而带正电, HA 具有的酚羟基和羧基等官能团在低 pH 时带负电, 因此, HA 由于静电力而被吸附到 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 表面, 所以在低 pH 值时吸附剂对 HA 的吸附量大. 当 pH 增加时, Fe₃O₄@SiO₂-PEI 表面去质子化导致其与 HA 静电力变弱, 使得吸附剂对 HA 的吸附量变小.

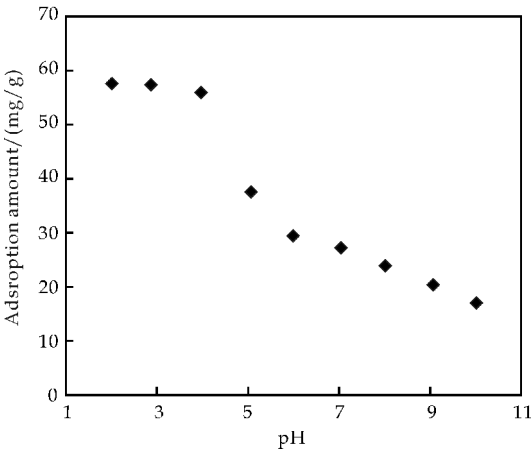


图 7 pH 对 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 吸附 HA 的影响

2.5 离子影响

图 8 是 Na⁺、K⁺ 和 Ca²⁺ 分别对 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 吸附水中 HA 的影响. 结果显示, 这三种离子对 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 吸附 HA 均有促进作用. 其中 Ca²⁺ 对 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 吸附 HA 的促进效果最明显, 这可能是由于 Ca²⁺ 的表面电荷中和了吸附剂和 HA 之间的表面电荷, 因此对吸附有促进作用. 由于 Ca²⁺ 的表面电荷量比 Na⁺ 和 K⁺ 的表面电荷量大, 所以对吸附的促进效果最明显. 盐离子类型对 HA 的吸附量影响顺序为: Ca²⁺>Na⁺≥k⁺.

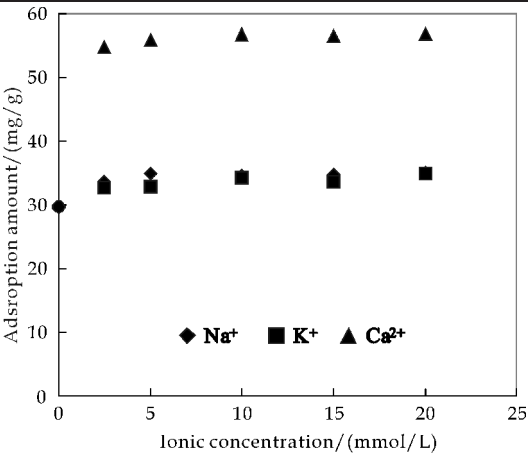


图 8 不同离子对 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 吸附 HA 的影响

3 结论

本研究制备了磁性 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 复合材料, 并应用于水体中腐殖酸的去除. 通过烷基偶联剂的作用将磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂ 微粒与 PEI 结合, 形成磁性纳米 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 复合材料. 分别通过 TEM、XRD、VSM 及 FTIR 等手段对材料进行表征, 结果表明成功将 PEI 包覆在 Fe₃O₄@SiO₂ 表面. 吸附等温线结果表明 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 对 HA 的最大吸附量为 57.26 mg/g. 吸附动力学符合拟二级动力学, 拟合相关系数 R²>0.99. 随着 pH 的升高 Fe₃O₄@SiO₂-PEI 对 HA 的吸附量降低, 反应体系中的阳离子对吸附有促进作用, 影响大小顺序为 Ca²⁺>Na⁺≥K⁺.

参考文献

[1] 朱 燕,代静玉.腐殖物质对有机污染物的吸附行为及环境学意义[J].土壤通报,2006,37(6):1 224-1 230.
[2] 汤鸿霄,钱 易,文湘华,等.水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理[M].北京:环境科学出版社,2000.
[3] Deng S,Bai R. Adsorption and desorption of humic acid on aminated polyacrylonitrile fibers[J]. J Colloid Interface Sci,2004,280(1):36-43.



* 文章编号:2096-398X(2018)01-0028-06

氯过氧化物酶催化对氨基苯磺酸降解 及其环境适应性研究

卢 靖^{1,2}, 蒋育澄¹

(1. 陕西师范大学 化学化工学院, 陕西 西安 710119; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: 本实验研究氯过氧化物酶催化对氨基苯磺酸降解过程中, 不同介质 pH 值, H_2O_2 浓度, 反应时间, 酶浓度等对降解效率的影响. 通过高效液相色谱-质谱联用分析降解产物的化学组成并推测降解路线. 通过降解前后溶液中单细胞绿藻生长情况评价降解产物的环境毒性, 进一步在模拟工业废水环境中进行催化降解应用实验. 结果表明: 氯过氧化物酶催化对氨基苯磺酸降解的最佳条件为介质 $pH=4.0$, H_2O_2 浓度 $3\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 氯过氧化物酶用量 $4\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间 10 min , 此时底物的降解率达到 96% . 对氨基苯磺酸可通过两种途径分解成小分子产物, 被氯过氧化物酶催化降解之后环境毒性很小. 应用实验显示, 工业废水中的金属离子对酶活性有抑制作用, 最佳降解率为 64% .

关键词: 氯过氧化物酶; 对氨基苯磺酸; 催化降解

中图分类号: X131

文献标志码: A

Research on the catalytic degradation process of p-aminobenzenesulfonic acid by chloroperoxidase

LU Jing^{1,2}, JIANG Yu-cheng¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In this study, the catalytic degradation process of p-aminobenzenesulfonic acid by chloroperoxidase was investigated. The effects of media pH, H_2O_2 concentration, reaction time, and chloroperoxidase dosage on the removal of p-aminobenzenesulfonic acid were discussed in details. The chemical composition of the products were determined by high performance liquid chromatography-mass spectrometry. And the possible degradation process was discussed as well. The environmental toxicity was evaluated by the growth of single cell green algae. Furthermore, the catalytic process was carried out in the industrial wastewater for application. The results showed chloroperoxidase could remove p-aminobenzenesulfonic acid effectively. The optimum processing conditions are as follows, the H_2O_2 concentration was $3\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pH=4.0$, reacting for 10 min , dosage of chloroperoxidase was $4\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The degradation rate of the p-aminobenzenesulfonic acid reached to 96% . It is supposed

* 收稿日期: 2017-09-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(21176150)

作者简介: 卢 靖(1981—), 女, 河南清丰人, 讲师, 博士, 研究方向: 生物酶固定及其应用

that p-aminobenzenesulfonic acid can be decomposed to little molecules through two different processes. The environmental toxicity of chloroperoxidase catalysis is very weak. The metal ions in industrial wastewater have inhibitory effect on the enzyme activity, and the optimum degradation rate is 64%.

Key words: chloroperoxidase; p-aminobenzenesulfonic; catalytic degradation

0 引言

对氨基苯磺酸是一种酰胺类化工原料,在制造染料、农药、食用色素等领域具有重要的应用价值。由于对氨基苯磺酸分子中含有苯环、氨基和磺酸基,其具有良好的水溶性和分子结构稳定性,可在自然环境中长期稳定存在。然而酰胺类化合物是一种危害动植物健康的环境污染源,有研究报道对氨基苯磺酸可通过食物链进入生物体并逐渐累积,以血红蛋白结合态在神经组织和血液中富集,干扰机体正常新陈代谢^[1],该类物质目前已被列为可能致癌化合物^[2]。

酰胺类化合物大部分在水体中很难降解,用一般的絮凝、萃取和吸附等物理法难以彻底从环境中去除,化学氧化法可高效降解这类有机物,但会形成二次污染,而且在工业污水处理中成本较高^[3,4]。酶催化氧化环境毒物是一种高效、绿色、环境友好的方法。氯过氧化物酶(简称 CPO)作为过氧化物酶家族中的一员,可催化降解非甾体抗炎药^[5]、蒽醌、三苯甲烷类有机染料^[6]、噻唑化合物、2-巯基苯并化合物^[7]等多种环境污染物,具有用量少、高效、快速等优势^[8]。然而氯过氧化物酶催化对氨基苯磺酸降解的作用目前仍不明确,本研究考察了酶催化反应体系 pH 值、H₂O₂ 浓度、反应时间和 CPO 用量对催化降解的影响,在此基础上分析 CPO 催化对氨基苯磺酸降解历程,并对其环境毒性进行评价,旨在寻求一种高效、经济、绿色的酰胺类污染物处理方法。

1 实验部分

1.1 CPO 及底物溶液的准备与配置

(1)CPO 的培养和浓度测定:CPO 由本实验室根据 Hager 等人的方法进行培养^[9],用丙酮作为酶分离沉淀溶剂进行提纯。酶浓度为 91 200 L · mol⁻¹ · cm⁻¹。

(2)底物溶液的配制:准确称取 0.261 80 g 对氨基苯磺酸定容于 500 mL 的容量瓶中,配置成初始浓度为 3 mmol · L⁻¹ 的溶液,用移液管移取不同体积的储备液于 50 mL 的容量瓶中定容,配置成不同浓度的底物溶液,置于 4 °C 冰箱保存。

1.2 底物标准曲线的绘制

不同浓度的底物标准溶液溶于甲醇中,经过 0.22 μm 的有机相过滤膜过滤后用高效液相色谱(HPLC)分析浓度。色谱柱为 C18 反相色谱柱,内径 4.6 mm,柱长 250 mm。检测条件:对氨基苯磺酸的检测波长 λ 为 249 nm;流动相为甲醇:水 = 50:50(V/V);流速 *v* 为 0.4 mL · min⁻¹;进样量 *V* 为 20 μL。以吸收峰强度-浓度作图得到底物的标准曲线方程^[10]。

1.3 CPO 催化底物降解

磷酸缓冲液中加入适量底物和 0.4 μmol · L⁻¹ 的 CPO,加入 H₂O₂ 开始反应,避光、磁力搅拌下反应一定时间。反应结束后用乙酸乙酯萃取,所得萃取液进行旋转蒸发,随后加入甲醇溶解,经 0.22 μm 的有机相过滤膜过滤后用于高效液相色谱(HPLC)分析测定。降解率用公式(1)计算:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:*C*₀—底物的初始浓度,μmol/L;*C*_{*t*}—底物在 *t* 时刻的浓度,μmol/L;η—底物的降解率。

1.4 氯过氧化物酶催化降解方法的安全性评估

CPO 催化酰胺类环境污染物的降解方法的安全性评估主要通过降解前后的物质对单细胞绿藻(中国科学院淡水藻种库提供)生长的影响来衡量^[11]。毒性评估采用绿藻的 *EC*₅₀ 值为评价指标,*EC*₅₀ 是指引起绿藻半数抑制率时的浓度,*EC*₅₀ 值越大,则代表毒性越小^[12]。

绿藻实验室培养过程如下:

将被 CPO 催化降解后的液体按一定比例与培养基液混合,随后将绿藻种加入,混合溶液放置于锥形瓶中,在 2 000 lux 光照下,无菌培养 72 h。用紫外分光光度计检测绿藻在 680 nm 下的吸光度,根据公式(2)计算其平均生长率 μ,根据公式(3)计算抑制率 *i*:

$$\mu = (\ln OD_t - \ln OD_{t_0}) / (t - t_0) \quad (2)$$

$$i = (\mu_c - \mu_t) / \mu_c \times 100\% \quad (3)$$

式(2)、(3)中:*OD*_{*t*} 为 *t*₀ 时刻的光吸收;*OD*_{*t*} 为 *t* 时刻的光吸收;μ 为绿藻的平均生长率(s⁻¹);μ_{*c*} 为空白组的平均生长率(s⁻¹);μ_{*t*} 为加入降解前/后反应液的平均生长率(s⁻¹);*t* - *t*₀ 为培养时

间(s); i 为抑制率.

以加入的浓度对抑制率作图,使得各个图的线性相关系数 $r > 0.99$,根据得到的线性方程计算抑制率为 50% 时的浓度,即 EC_{50} 值.

1.5 氯过氧化物酶促降解在模拟废水中的应用

配置人工模拟废水,组成如下:葡萄糖 $12\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,淀粉 $12\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、硫酸铵 $3.42\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,磷酸二氢钾 $1.68\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,硫酸镁 $0.033\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、乙酸钠 $0.015\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,氯化钙 $0.24\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,硫酸锰 $0.12\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,蛋白胨 $0.07\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 与硫酸亚铁 $0.00016\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[13-15],pH3.6.

准确称取对氨基苯磺酸 0.26180 g ,用人工模拟废水作为溶剂定容于 500 ml 的容量瓶中,配置成对氨基苯磺酸初始浓度为 $3\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存.催化降解过程及表征与步骤 2.3 相同.

2 结果与讨论

2.1 底物标准曲线的绘制

对氨基苯磺酸溶液的标准曲线如图 1 所示.在初始浓度为 $100 \sim 800\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,高效液相色谱所检测的吸收峰强度与底物浓度呈现良好的线性关系,标准曲线方程为: $y = 40\,876.6219x + 507\,999.14286$,线性相关系数 $r = 0.999$;因此,根据底物标准曲线进行 CPO 催化对氨基苯磺酸降解影响因素的考察.

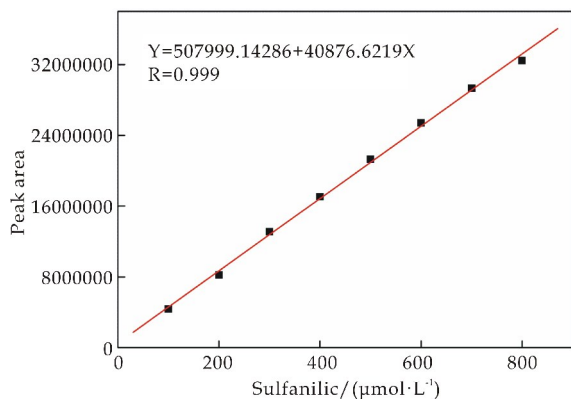


图 1 底物测定的标准曲线

2.2 介质 pH 值对降解率的影响

CPO 对环境的酸碱度较为敏感,当介质 pH 值超出其耐受范围时,酶的活性降低,当 $\text{pH} > 7$ 或 < 2 时甚至会使酶失活.本文讨论介质 pH 值在 $2 \sim 6$ 范围内 CPO 催化对氨基苯磺酸降解的趋势.反应体系介质的 pH 值是指配置溶液所用到的缓冲液的 pH,即溶液在未加入底物之前的原始 pH 值.在底物浓度不变、 H_2O_2 用量为 $3\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、CPO 浓度是 $0.4\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和反应时间 10 min 的情况下,对氨基苯磺酸降解率变化如图 2 所示.

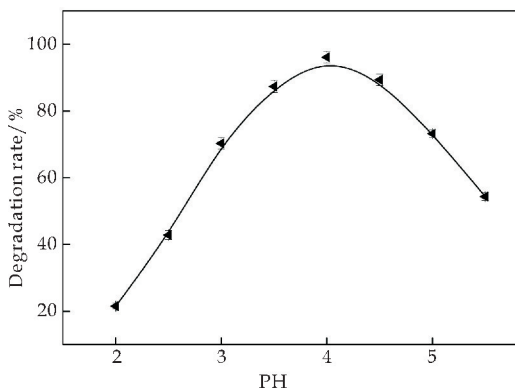


图 2 介质 pH 值对底物降解率的影响

2.3 H_2O_2 浓度对底物降解率的影响

大量研究已证实, H_2O_2 在 CPO 酶催化反应中起着重要的作用,当反应体系中加入 H_2O_2 时,它首先氧化静态的 CPO 产生 compound I, compound I 具有很高的活性^[16],可以氧化底物分子降解.另一方面,CPO 具有过氧化氢酶的活性,也会促使 H_2O_2 分解.因此,溶液中 H_2O_2 浓度存在最佳值,如果浓度过低,反应体系中无法产生足够的 compound I,降解效果欠佳;但当 H_2O_2 的浓度过高时,又会对 CPO 的卟啉环结构造成氧化性破坏^[17],导致 CPO 的活性降低甚至失活,降解率随之下降.

本实验中 H_2O_2 浓度范围设定在 $0 \sim 4\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,CPO 浓度 $0.4\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,介质 pH4.0,反应时间 10 min .从图 3 的结果可以看出:当不加 H_2O_2 的时候,对氨基苯磺酸降解率为零.随着 H_2O_2 浓度的增大其降解率逐渐增大. H_2O_2 加入量小于 $2\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,底物的降解率基本呈线性增长,当 H_2O_2 的浓度为 $3\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,降解率达到了 97.28% ,随后继续增加 H_2O_2 浓度到 $4\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,其降解率不再增加.说明在实验设定的范围内, H_2O_2 最佳用量为 $3\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

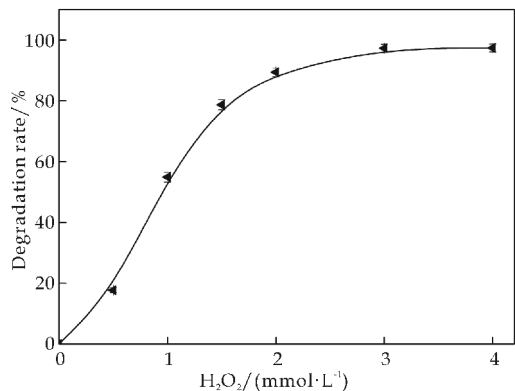


图 3 H_2O_2 的浓度对底物降解率的影响

2.4 CPO 浓度对底物降解率的影响

在 H_2O_2 浓度 $3\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 介质 pH4.0, 反应 10 min 的条件下, 考察 CPO 用量对底物降解率的影响. 从图 4 可以看出, 随着 CPO 浓度的增大, 对氨基苯磺酸的降解率不断增大. CPO 浓度在 $0.05 \sim 0.3\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内, 降解率线性增加. CPO 浓度为 $0.4\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解率达到 96.36%, 随后降解率值维持基本不变. 从数据可以看出, 降解率达到 90% 以上时 CPO 的浓度仅是底物浓度的万分之一. 因此, CPO 催化氧化降解酰胺类环境污染物的 一大优势是用量极少.

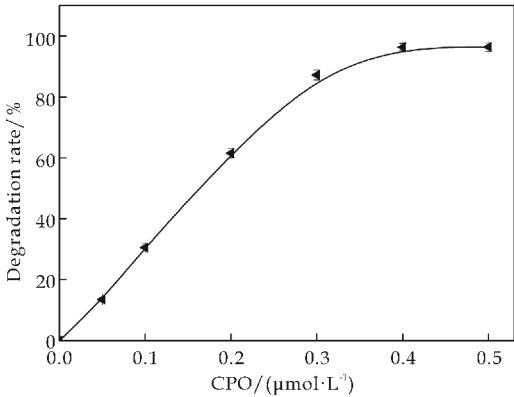


图 4 CPO 浓度对底物降解率的影响

2.5 反应时间对底物降解率的影响

选取 CPO 浓度为 $0.4\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $3\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 介质 pH 为 4.0 的条件, 考察反应时间对底物降解率的影响. 从图 5 可以看出, 随着反应时间的增大降解率逐渐增大, 降解率的变化与时间基本呈线性增长关系. 当反应时间达到 10 min 时降解反应基本达到平衡状态, 此时降解率达到了 96.21%, 继续增加反应时间, 降解率变化很小趋于恒定值. 说明 CPO 催化降解环境有机毒物的又一优势即降解所需的时间短.

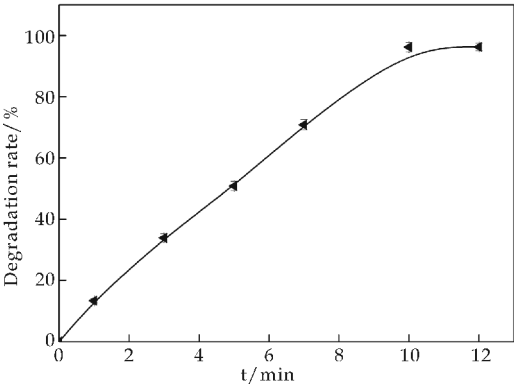


图 5 反应时间对底物降解率的影响

2.6 降解产物分析及降解途径推测

在最佳反应条件下, 即 CPO 的浓度为 $0.4\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 的浓度为 $3\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 缓冲溶液 pH 为 4, 反应时间为 10 min, 催化对氨基苯磺酸降解. 采用质谱分析降解产物组成并推测降解途径.

图 6 和表 1 列出了对氨基苯磺酸降解后的中间产物和最终产物的主要分子片段, 从中可以看出对氨基苯磺酸可能通过两种方式来降解. 一种是: 对氨基苯磺酸去除掉硫酸根生成中间产物 [a], 进一步降解生成产物 II (4-nitrosophenol), 其分子量为 123, $[2\text{II} + \text{H}]^+$ 对应的 m/z 为 285.73 的峰. 另一种是: 对氨基苯磺酸脱磺酸基和氨基, 生成中间产物 [b], 进一步羟基氧化生成产物 I (benzoquinone), 其分子量为 108, $[2\text{I} + \text{H}]^+$ 对应的 m/z 为 217.82 的峰. CPO- H_2O_2 体系催化对氨基苯磺酸降解的产物如表 1 所示.

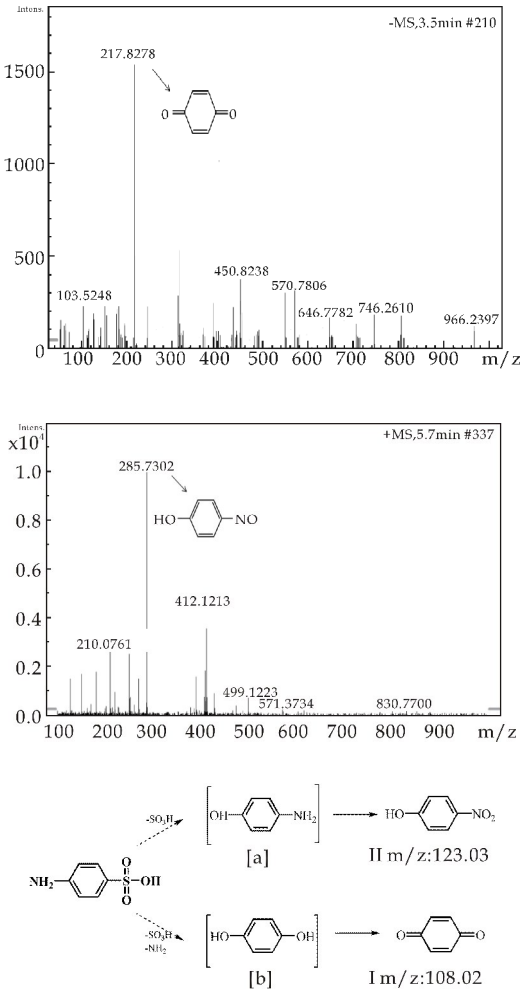

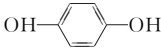


图 6 CPO 催化氧化降解对氨基苯磺酸的降解产物质谱分析及降解途径推测

表 1 对氨基苯磺酸的降解产物

产物代码	推测方法	分子量	m/z	结构式化学名称
I	[2I+H] ⁺	108	217	 benzoquinone
II	[2II+Na] ⁺	123	285	 4-nitrosophenol

2.7 氯过氧化物酶催化降解方法的安全性评估

毒性评估采用绿藻的 EC_{50} 值为评价指标, EC_{50} 是指引起绿藻半数抑制率时的浓度, EC_{50} 值越大, 则代表毒性越小. 图 7 为对氨基苯磺酸降解前后 EC_{50} 值随降解率变化的趋势图. 从图 7 可以看出, 随着底物降解率的增大 EC_{50} 值也在增大. 由此可以说明对氨基苯磺酸通过酶促降解后的产物比原底物对绿藻的生长的抑制降低, 即产物的毒性明显小于降解前. 这证明了 CPO 在催化酰胺类环境污染物质方面具有应用前景, 这种方法不但能够高效消除酰胺类环境污染物, 而且产物安全无毒.

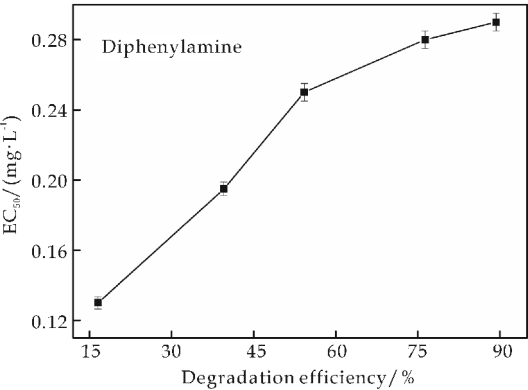


图 7 对氨基苯磺酸降解前后 EC_{50} 值随降解率变化趋势图

2.8 氯过氧化物酶促降解在模拟废水中的应用

为探究 CPO 酶促降解体系在工业废水中应用的可行性, 本文进一步将酶促降解体系应用于实验室配置的人工模拟废水中. 在对氨基苯磺酸最佳降解率的条件下 (CPO 的浓度为 $0.4 \mu mol \cdot L^{-1}$, H_2O_2 的浓度为 $3 mmol \cdot L^{-1}$, 反应时间为 10 min 降解), 计算其降解率.

通过三组平行实验, 取平均值计算, 结果表明: 对氨基苯磺酸的降解率是 57.23%. 分析原因, 可能是模拟废水中存在的金属离子抑制 CPO 的活性. 在此基础上提高 CPO 和 H_2O_2 的浓度, 延长反应时间, 测定其降解率. 实验结果为, 当 CPO 的浓度为 $0.7 \mu mol \cdot L^{-1}$, H_2O_2 的浓度为 $5 mmol \cdot L^{-1}$, 反应时间为 12 min 时, 模拟废水中对氨基苯磺酸的降解率达到最大为 64.23%.

3 结论

氯过氧化物酶催化对氨基苯磺酸降解, 其最佳工作条件是: CPO 的浓度为 $0.4 \mu mol \cdot L^{-1}$, H_2O_2 的浓度为 $3 mmol \cdot L^{-1}$, 反应时间为 10 min. 在此条件下, 对氨基苯甲酸可按照两种路径降解: 一种是去除硫酸根, 进一步降解生成产物 4-亚硝基苯酚; 另一种是脱磺酸基和氨基, 进一步羟基氧化生成苯醌. 毒性评估实验显示降解后产物对绿藻的生长抑制明显降低, 产物安全, 毒性很低.

参考文献

[1] A Besaratinia, G P Pfeifer. Genotoxicity of acrylamide and glycidamide[J]. J. Natl. Cancer. Inst., 2004, 96 (13): 1 023-1 029.

[2] J Hopkins. Iarc monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans[M]. Lyon: W. H. Organization, 1991.

[3] 孙鼎承, 李志勋. Fenton 法氧化降解油田污水中聚丙烯酰胺的研究[J]. 化学工程师, 2014, 28(6): 66-69.

[4] A El-Ghenymy, S Garcia Segura, R M Rodríguez, et al. Optimization of the electro-fenton and solar photoelectro-fenton treatments of sulfanilic acid solutions using a pre-pilot flow plant by response surface methodology[J]. J. Hazard. Mater., 2012, 221: 288-297.

[5] X H Li, Q H He, H Y Li, et al. Bioconversion of non-steroidal anti-inflammatory drugs diclofenac and naproxen by chloroperoxidase[J]. Biochem. Eng. J., 2017, 120: 7-16.

[6] L X Liu, J Zhang, Y Tan, et al. Rapid decolorization of anthraquinone and triphenylmethane dye using chloroperoxidase: Catalytic mechanism, analysis of products and degradation route[J]. Chem. Eng. J., 2014, 244: 9-18.

[7] A H Alneyadi, S S Ashraf. Differential enzymatic degradation of thiazole pollutants by two different peroxidases-A comparative study[J]. Chem. Eng. J., 2016, 303: 529-538.

[8] M Ayala, N R Robledo, A Lopez-Munguia, et al. Substrate specificity and ionization potential in chloroperoxidase-catalyzed oxidation of diesel fuel[J]. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(13): 2 804-2 809.

[9] L P Hager, D R Morris, F S Brown, et al. Chloroperoxidase II. utilization of halogen anions[J]. J. Biolog. Chem., 1966, 241(8): 1 769-1 777.

[10] M Lakshmikanandan, K Sivaraman, S E Raja, et al. Biodegradation of acrylamide by acrylamidase from stenotrophomonas acidaminiphila msu12 and analysis of degradation products by maldi-tof and hplc[J]. Int. Biodeter. Biodegr., 2014, 94: 214-221.

[11] J Ma, R Zheng, L Xu, et al. Differential sensitivity of two green algae, scenedesmus obliquus and chlorella pyrenoidosa to 12 pesticides[J]. Ecotox. Environ. Safe.,

2002,52(1):57-61.

[12] J Ma,N Lu,W Qin,et al. Differential responses of eight cyanobacterial and green algal species to carbamate insecticides[J]. Ecotox. Environ. safe. ,2006,63(2):268-274.

[13] E Ferrer Polonio,J Mendoza Roca,A Iborra Clar,et al. Comparison of two strategies for the start-up of a biological reactor for the treatment of hypersaline effluents from a table olive packaging industry[J]. Chem. Eng. J. , 2015,273:595-602.

[14] J Ma,S Wang,P Wang,et al. Toxicity assessment of 40 herbicides to the green alga raphidocelis subcapitata[J]. Ecotox. Environ. Safe. ,2006,63(3):456-462.

[15] C Prochaska, A Zouboulis, K Eskridge. Performance of pilot-scale vertical-flow constructed wetlands,as affected by season,substrate,hydraulic load and frequency of application of simulated urban sewage [J]. Ecol. Eng. , 2007,31(1):57-66.

[16] R D Libby,J Thomas,L Kaiser,et al. Chloroperoxidase halogenation reactions chemical versus enzymic halogenating intermediates[J]. J. Biol. Chem. ,1982,257(9): 5 030-5 037.

[17] J Lu,L Cheng,Y Wang,et al. Enzymatic-photocatalytic synergetic effect on the decolorization of dyes by single chloroperoxidase molecule immobilization on TiO₂ mesoporous thin film[J]. Materials & Design,2017,129(5): 219-226.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 27 页)

[4] 王亚军,马 军. 水体环境中天然有机质腐殖酸研究进展 [J]. 生态环境学报,2012,21(6):1 155-1 165.

[5] 李绍秀,何敏旋,王志红,等. 载 Ca 磁性碳纳米管对水中腐殖酸的去除[J]. 环境工程学报,2017,11(3):1 509-1 514.

[6] 刘振中,宋刚福. 水源水中腐殖酸的危害及去除方法[J]. 江西科学,2006,24(4):247-252.

[7] Wang W,Fan Q,Qiao Z,et al. Effects of water quality on the coagulation performances of humic acids irradiated with UV light[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering,2015,9(1):147-154.

[8] 张继彪,郑 正,赵 坦,等. γ -辐照对水中腐殖酸去除的研究[J]. 环境化学,2007,26(6):27-30.

[9] 李绍秀,杨玉和,黄 婷,等. 去除水中腐殖酸的磁性焙烧态类水滑石制备与表征[J]. 硅酸盐通报,2017,36(4): 1 424-1 429.

[10] Ahmadian M. Adsorption of humic acid from aqueous solution on single-walled carbon nanotubes[J]. Asian Journal of Chemistry,2013,25(10):5 319-5 324.

[11] Moussavi S P,Ehrampoush M H,Mahvi A H,et al. Efficiency of multi-walled carbon nanotubes in adsorbing humic acid from aqueous solutions[J]. Asian Journal of Chemistry,2014,26(3):821-826.

[12] 王 宁,昌 霞,陈 杰,等. 聚苯胺/TiO₂ 复合吸附剂的制备及对染料的吸附性能研究[C]//2014 中国环境科学学会学术年会. 成都:中国环境科学学会,2014:4 521-4 524.

[13] 刘 畅,赵雪松,潘学军,等. 聚乙烯亚胺/Fe₃O₄ 杂化磁性纳米吸附剂去除甲基橙[J]. 环境工程学报,2016,10(3):1 152-1 158.

[14] 郑长乐. 氨基类吸附剂去除水源水中天然有机物的机理研究[D]. 西安:陕西科技大学,2011.

[15] 王志凯,张胜利,陈豪宇,等. 磁性 PEI 功能化秸秆的制备及对 Pb(Ⅱ) 的吸附[J]. 环境科学研究,2017,30(8): 1 316-1 324.

[16] Luo B,Song X,Zhang F,et al. Multi-functional thermosensitive composite microspheres with high magnetic susceptibility based on magnetite colloidal nanoparticle clusters[J]. Langmuir,2010,26(3):1 674-1 679.

[17] Yang P,Quan Z,Hou Z,et al. A magnetic,luminescent and mesoporous core-shell structured composite material as drug carrier[J]. Biomaterials,2009,30(27): 4 786-4 795.

[18] Wang J,Han X,Ma H,et al. Adsorptive removal of humic acid from aqueous solution on polyaniline/attapulgite composite[J]. Chemical Engineering Journal,2011,173(1):171-177.

[19] 王家宏,尹小龙,吉艳芬. 聚乙烯亚胺改性氧化石墨对水中 Cr(VI) 的吸附[J]. 无机化学学报,2015,31(6):1 185-1 193.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0034-05

羊乳及其制品中掺入牛乳成分的双重 PCR 检测

宋宏新, 刘建兰, 徐秦峰

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:根据牛、羊的线粒体 12S rRNA 基因为靶基因设计合成两对特异性引物,建立了羊乳中掺入牛乳的双重 PCR 检测方法,对鲜乳中快速 DNA 提取进行了快速法和磁珠法的比较研究.结果显示,利用快速法提取出的 DNA 纯度欠佳,羊乳中能检测出牛乳 10% 的掺入比例,而利用磁珠法提取的 DNA 纯度高、重复性好,在羊乳及其制品中掺入牛乳检出值能达到 1%,将该检测方法应用于巴氏杀菌乳和不同品牌市售羊奶粉的掺假牛乳的检验验证.以磁珠法来提取 DNA,双重 PCR 检测方法可以作为羊乳及其制品中掺入牛乳源性成分的有效手段之一,为羊乳行业的掺假行为提供一定技术依据.

关键词:羊乳掺假;牛乳;DNA 提取;PCR 检测

中图分类号:TS252.1 **文献标志码:**A

A duplex real-time PCR for the detection of bovine milk in goat's milk

SONG Hong-xin, LIU Jian-lan, XU Qin-feng

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:A duplex PCR assay was developed for the detection of bovine milk in goat milk using primers targeting the mitochondrial 12S rRNA gene. Compared and studied the two methods for rapid DNA extraction and magnetic bead DNA extraction. The results showed that the DNA purity of rapid DNA extraction was not as good as magnetic bead DNA extraction. The former way could be detected the proportion of 10% about the adulterated bovine milk in goat milk, but the latter could be detected the proportion of bovine milk incorporated as low as 1%. The duplex PCR technique allowed the detection of 1% of bovines' milk in pasteurized goats' milk by magnetic bead method and the proposed method was successfully applied to commercial dairy products, which could provide an efficient tool for the varification of milk identification in dairy industry.

Key words:goat milk adulteration; bovine milk; DNA extraction; PCR detection

* 收稿日期:2017-07-10
基金项目:国家自然科学基金项目(21405169);陕西省科技厅科学技术研究与发展计划项目(2015NY002);陕西科技大学自然科学基金项目(2016QNBj-01)
作者简介:宋宏新(1959—),男,陕西兴平人,教授,研究方向:食品与药品安全检测

0 引言

国际药典委员会的食品化学法典(CAC)调查报告报道,1980年至2010年,由经济利益驱使的25个最容易掺假的食物成分中,其中乳成分掺假在学术领域排名第二,在媒体报道排名第七,可见乳类掺假检测的重要性^[1]。羊乳因其独特的风味和营养价值而被多数消费者青睐,由于羊乳的泌乳期受季节性的波动影响较大,使得产奶量不如牛乳,且价格高于牛乳,故掺假现象时有发生,以此来获取利益^[2,3]。

由于常见乳品成分及形态的相似性大,有关乳物种鉴定一直是一个亟待解决的问题。常见的乳物种鉴定的检测技术有基于乳中高含量的蛋白质的方法,如免疫学^[2]和电泳的检测技术,免疫学灵敏度较高但易发生假阳性且抗体保存性不足。电泳分为聚丙烯酰胺凝胶电泳(PAGE)^[4]、毛细管电泳(CE)^[5]和双向电泳^[6],在欧盟电泳是一种广泛的有效牛乳检测手段,但是,基于蛋白质的方法不适于复杂母体来源的食品,因为很容易受热处理材料的影响而使得灵敏度降低^[7]。利用乳的一些特性,如外表、风味、质构的感官分析法近年来也悄然兴起^[8],但易随加工变化而挥发,加工损失较严重;常用的液相(HPLC)^[9]、气相(GC)^[10]色谱检测方法和红外(IR)^[11]、近红外(NIR)^[12]及核磁共振技术(NMR)^[13]等光谱检测方法,其中液相和气相费时费力、需要复杂的样品前处理,光谱技术几乎无需对样品预处理且其适合在线过程控制,但光谱需要建立复杂的模型,掌握和普及程度不足且仪器昂贵。

基于DNA的PCR技术,因其在高温高压下可以稳定存在的特点^[14]而在食品掺假领域悄然兴起,并已经广泛应用于食品掺假的验证和证明^[15]。在乳制品中DNA之所以可以作为掺假的检测目标是由于DNA在高温、高压和化学处理的条件下依然稳定存在^[16]。据报道,反刍动物的乳可以用作DNA的来源,因为它具有大量的体细胞,主要是白细胞,而且还含有来自挤奶母牛的上皮细胞,且在所有独立细胞间的结构高度保守^[17],含有适用于PCR扩增的基因组DNA^[18]。

本实验则基于分子生物学技术的发展,建立了提取牛羊乳及其制品中的DNA检测方法,通过聚合酶链式反应对DNA片段进行扩增,再以琼脂糖凝胶电泳来对结果进行检测,具有快速、省时、灵敏度较高的特点。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 实验材料

鲜牛乳样品采自西安市未央区草滩奶牛场;鲜羊奶采自陕西省富平县金牛乳品公司;鲜奶于-20℃保存备用。纯羊奶粉、纯牛奶粉、全脂奶粉、乳清蛋白粉等市售奶类样品购自西安市不同的超市。

巴氏杀菌乳制作方法采用《NYT 939-2005 巴氏杀菌乳和UHT灭菌乳中复原乳的鉴定》。

牛、羊引物由上海捷瑞生物工程有限公司合成,开盖前经 $4\,000\times g$ 离心1 min,使DNA沉在底部,按其管上的OD值加相应的灭菌超纯水,稀释成 $100\,\mu\text{mol/L}$,分装后再取适量稀释为 $10\,\mu\text{mol/L}$ -20℃保存备用,待PCR扩增备用。

1.1.2 主要仪器与试剂

(1)主要试剂:2×PCR Mix、DNA Marker I、快速DNA提取检测试剂盒、磁珠法血液基因组DNA提取试剂盒均购自天根生化科技(北京)有限公司。

(2)主要仪器:高速冷冻离心机(HC-2518R,杭州华创科学器材有限公司);普通PCR仪(Bio-Rad,伯乐生命医学上海有限公司);琼脂糖水平电泳仪(DYCP-31DN,北京六一生物科技有限公司);电泳图像分析系统(FR-980A,上海复日科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 DNA的提取

液态乳DNA除脂采用黎颖等^[19]除脂方法,并在此方法上略有改动,液态乳固体乳粉则先加水成为复原乳再依据上述方法。取10.0 mL上述处理好的乳样于离心管中(固体乳粉则称量40.0 mg,溶于10.0 mL蒸馏水中,混匀),在4℃ $5\,000\times g$ 离心30 min。除去离心管上层的乳脂,再次将乳混匀, $10\,000\times g$ 离心15 min,用小勺和无菌棉除去上层乳脂,如此重复两次。再用吸管将上清液吸出,保留最底部的沉淀,用无菌棉球擦除离心管壁上残存乳脂,用2 mL的PBS缓冲液溶解沉淀,并使之悬浮, $10\,000\times g$ 离心10 min,如此重复三次。最后将沉淀溶于500 μL PBS缓冲液中悬浮(固体样品最终溶于200 μL PBS缓冲液中,混匀),备用。

快速DNA提取方法的建立:采用DNA提取检测试剂盒进行,并按试剂盒说明略作修改进行。取液体样品50 μL (乳粉处理后样品为200 μL)于1.5 mL的离心管中,加入100 μL 缓冲液B1(乳粉样品加50 μL),确保缓冲液可完全覆盖样品;用研磨杵将样品混匀捣碎;加入100 μL 缓冲液B2(乳粉样品加50 μL),振荡混匀, $12\,000\times g$ 离心2

min;小心吸取 100 μ L 上清液于另一干净的 1.5 mL 离心管中作为模板备用。

磁珠法提取 DNA 方法的建立:用磁珠法基因组 DNA 提取试剂盒进行,并按试剂盒说明略作修改进行.取样品 400 μ L 样品,加入 20 μ L Proteinase K 溶液;加入 300 μ L 裂解液 GHL,振荡混匀;将离心管置于 65 $^{\circ}$ C,孵育 60 min,期间颠倒混匀 3 回,每回 3~5 次;消化完成后置室温放置 5 min,再加入 350 μ L 异丙醇,振荡混匀 10 s 后加入 20 μ L 磁珠悬浮液 G,振荡混匀 1 min,共静置 9 min,每 3 min 振荡混匀 1 min.将离心管放于磁力架上静置 30 s,待磁珠完全吸附后,小心移去液体;取下离心管,加入 700 μ L GDA 缓冲液与无水乙醇的混合物(1 : 4),振荡混匀 5 min;再置磁力架上静置 30 s,磁珠完全吸附后,小心吸去液体;将离心管从磁力架上取下,加入 700 μ L PWD 漂洗液与无水乙醇的混合物(1 : 1),振荡混匀 2 min;重复上一步骤,室温晾干后加入 100 μ L 洗脱缓冲液 TB,振荡混匀,置于 56 $^{\circ}$ C 孵育 10 min 后将其静置于磁力架上,待磁珠完全吸附将 DNA 溶液转移至一个新的离心管中,并于 4 $^{\circ}$ C 保存.具体操作按试剂盒说明进行。

1.2.2 引物的选取

本课题涉及到的牛羊源性引物,经查找资料,以线粒体 12S rRNA 的保守序列设计特异性引物,牛乳和羊乳源性成分扩增选取已报道的引物分别来自 Bottero 等^[20](2003).引物序列如表 1 所示。

表 1 本实验中 PCR 扩增引物序列

物种	碱基序列(5'-3')	扩增片段长度
山羊	144 CGCCCTCCAAATCAATAAG	326 bp
	469 AGTGTATCAGCTGCAGTAGGGTT	
牛	916 GTACTACTAGCAACAGCTTA	256 bp
	1 171 GCTTGATTCTCTTGGTGTAGAG	

1.2.3 PCR 扩增

双重 PCR 体系和反应程序如下:PCR 总反应体系为 25 μ L;其中模板 DNA 2 μ L,2 \times PCR Mix 12.5 μ L,牛和羊的上下游引物(10 μ mol/ μ L)各 0.5 μ L,ddH₂O 8.5 μ L. PCR 反应程序为:94 $^{\circ}$ C 预变性 3 min, 94 $^{\circ}$ C 变性 30 s,45 $^{\circ}$ C 退火 45 s,72 $^{\circ}$ C 延伸 30 s,35 个循环;72 $^{\circ}$ C 后延伸 10 min;-20 $^{\circ}$ C 保存。

1.2.4 琼脂糖凝胶电泳

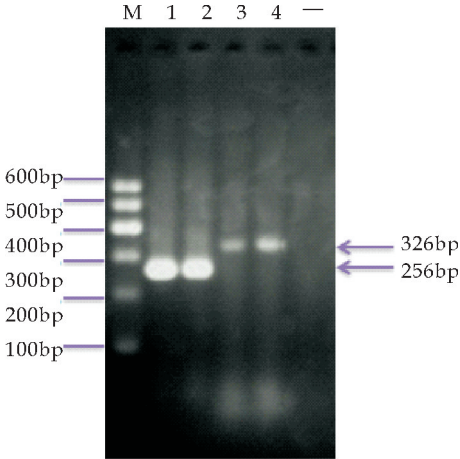
配制 2.5% 琼脂糖凝胶,调整电泳仪电压 50 V,电泳约 120 min,经 EB 染色 30 min,灭菌双蒸水脱色 10 min,置凝胶成像分析系统观察结果.本

文所有实验均重复三次。

2 结果与讨论

2.1 双重 PCR 体系的建立

对鲜牛乳及鲜羊乳按照除脂、提取 DNA、PCR 扩增、电泳等操作方法进行以验证该方法的灵敏度和选取引物是否合理.其结果如图 1 所示。



M:100 bp Marker;1~2:鲜牛乳;3~4:鲜羊乳;-:双蒸水空白对照

图 1 牛羊乳的双重 PCR 电泳方法验证实验

从图 1 可以清晰地看到,牛羊乳在 256 bp 和 326 bp 各自的条带,且牛乳的条带亮度要大于羊乳条带,原因可能是羊乳的蛋白质含量高于牛乳,在蛋白质消化过程中羊乳蛋白未完全消化,提取出的 DNA 含量较少,反之,牛乳加的缓冲液的量相对较多,应根据实验中具体沉淀物的含量来及时的调整试剂量的多少,以确保实验更加的准确. Rorigrues 等^[21]选取了牛 300 bp 和羊 444 bp 的引物扩增片段,条带暗且不如本研究中图 1 清晰.通过灵敏度试验,可以看出引物特异性良好,该方法具有较好的作为牛羊乳中 DNA 提取的检测依据。

2.2 模拟掺假样品中牛源性成分的检测

由于乳中 DNA 主要来自母体(牛或羊)的乳腺细胞里,含量低,且体细胞的数量又受多方面因素的影响,如,母体动物是否处于哺乳期、乳房健康状况、个体差异及环境的影响等^[15,22],故提取乳 DNA 的质量和纯度对后续实验的开展具有至关重要的作用.常见成本较低的 DNA 提取方法有有机溶剂提取法^[21],如利用苯酚-氯仿-异戊醇来逐级对细胞进行破碎来裂解蛋白质,最后因 DNA 与醇的相组成不同(DNA 为水相,醇为有机相)而得以分离提取,但该方法使用大量有机溶剂,DNA 损失较严重,适用于物质中高含量的 DNA 的提取,故本

研究在此基础上利用快速 DNA 提取法和磁珠 DNA 提取法进行方法的对比研究.

在纯羊乳中分别掺入 50%、25%、10%、5%、1%和 0.5%的新鲜牛乳以此作为模拟样品来检测其牛源性成分,并以灭菌双蒸水为空白对照,进而判断检测限,并以此作为市售商品掺假的一个基本的检测依据. 并对比两种 DNA 提取方法(快速 DNA 提取法和磁珠 DNA 提取法)的灵敏度及检测阈值的差别,实验结果如图 2 所示.

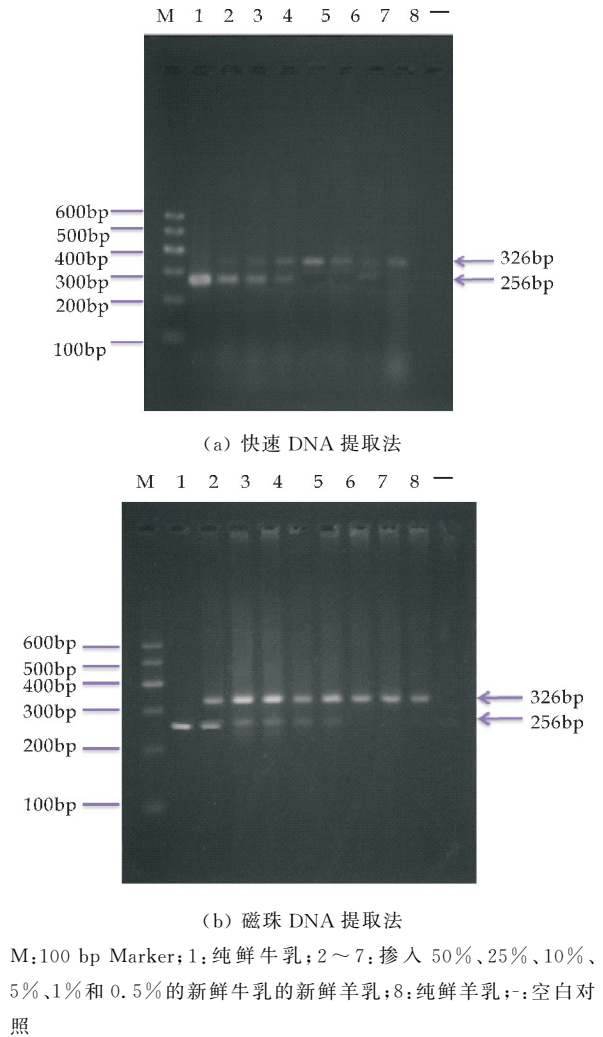


图 2 羊乳中掺入牛乳的双重 PCR 检测

由图 2 可得出,快速 DNA 提取法最低可以检测到羊乳中 10%的牛乳掺假,磁珠 DNA 提取法最低可以检测到羊乳中 1%的牛乳掺假. 比较可知,使用磁珠 DNA 提取法检测阈值更低,电泳条带整齐而稳定,DNA 提取质量较高,而前者虽操作简单省时,但蛋白质污染较验证,DNA 纯度不高,故选用磁珠法进行后续的实验较为准确.

2.3 市售奶制品中牛源性成分的应用性检测

使用磁珠法对含有不同牛乳比例(掺入 50%、

25%、10%、5%、1%和 0.5%的牛乳的巴氏杀菌羊乳)的巴氏杀菌羊乳进行检测,并以灭菌双蒸水为空白对照,其结果如图 3 所示. 由图 3 可知,条带虽不如鲜乳的 DNA 稳定规则,但也可检测出掺入 1%的牛乳成分.

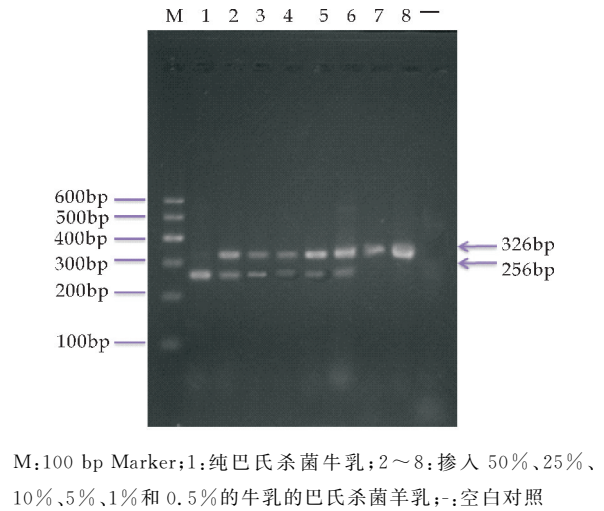


图 3 掺入牛乳的巴氏杀菌羊乳的双重 PCR 检测

为进一步验证方法的适用性,对四个市售不同品牌的羊奶粉样品,以纯牛羊奶粉作对照,应用建立的方法进行检测,其结果如图 4 所示.

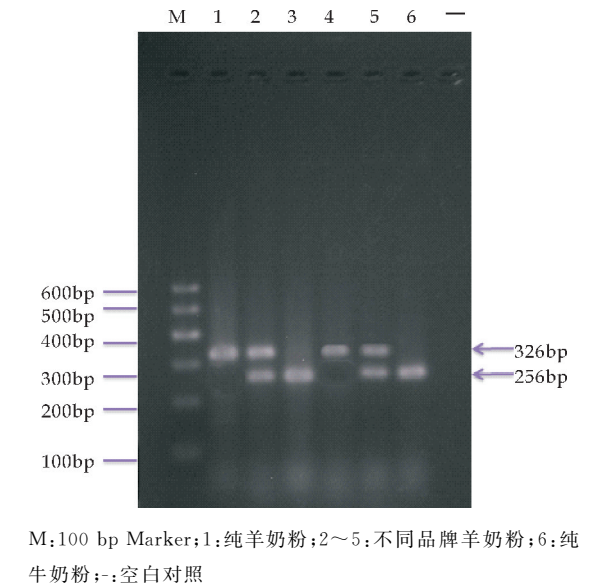


图 4 市售牛羊奶粉的双重 PCR 应用检测

图 4 显示,泳道 2 和 5 各有两个条带,显示了掺入了牛乳情况,而泳道 3 仅有牛 DNA 一个条带,显示了几乎全是牛乳,说明完全掺假,泳道 4 与泳道 1 一致,说明未掺假. 本课题组在实验室对多个品牌的液态羊乳、全脂奶粉、脱脂奶粉及婴幼儿配方奶粉等 16 个产品进行了检测,其中网上选购的 8 个羊乳掺假产品占半数以上,而从羊乳产业大

省的陕西本地购买的 8 个羊乳商品掺假情况则不超过四分之一,故从实际市售样品检测结果来看,为了保护消费者及诚信厂家的权益,羊乳制品的保真性检测非常有意义。

3 结论

本文建立了以牛羊线粒体 DNA 上的 12S rRNA 为靶基因而设计针对牛羊特异性的片段的双重 PCR 检测方法,并以快速法和磁珠法对比,得出使用磁珠法的灵敏度高,DNA 纯度较高。此前的研究中,磁珠法多用于提取血液中 DNA,本文则首次用该法提取具有复杂的乳成分体系的乳中的 DNA,且结果显示,在鲜羊乳及巴氏杀菌羊乳中最低能检测出掺有 1% 的牛乳的成分,并能直观检测出市售羊奶粉的掺假情况,说明经过一系列加工的奶粉中 DNA 依然能够稳定存在,为乳品掺假提供了一个可行的方法。

双重 PCR 因其可以同时两对引物来扩增两个目的片段,对食品中掺入一个组分来进行特异性检测,操作方便直观,灵敏度高,商业性掺假从利益与风险两方面考虑,一般以 5% 为限度,本研究 1% 检测阈值已足够掺假监控检测的要求,但如何应对乳品多组分掺假(非乳源性)的引物设计要求更高,如何化解受电泳样品数限制的大规模普查要求,基于此不足之处,今后应在双重 PCR 的基础上,建立多组分食品掺假的多重 PCR 技术及考虑大规模实际应用的荧光定量 PCR 技术的检测方法,进一步为乳品掺假的监管提供一个方便快捷的技术。

参考文献

- [1] Moore J C, Spink J, Lipp M. Development and application of a database of food ingredient fraud and economically motivated adulteration from 1980 to 2010[J]. *Journal of Food Science*, 2012, 77(4): 118-121.
- [2] Rodríguez d R P, Sánchezgarcía S, Escudero C, et al. Allergy to goat's and sheep's milk in a population of cow's milk-allergic children treated with oral immunotherapy[J]. *Pediatric Allergy & Immunology Official Publication of the European Society of Pediatric Allergy & Immunology*, 2012, 23(2): 128-132.
- [3] Mafra I, Ferreira I M, Faria M A, et al. A novel approach to the quantification of bovine milk in ovine cheeses using a duplex polymerase chain reaction method[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2004, 52(16): 4 943-4 947.
- [4] Pesic M, Barac M, Vrvic M, et al. Qualitative and quantita-

- tive analysis of bovine milk adulteration in caprine and ovine milks using native-PAGE[J]. *Food Chemistry*, 2011, 125(4): 1 443-1 449.
- [5] Malmgren B, Årdö Y, Langton M, et al. Changes in proteins, physical stability and structure in directly heated UHT milk during storage at different temperatures[J]. *International Dairy Journal*, 2017, 71(8): 60-65.
- [6] Le T T, Deeth H C, Larsen L B. Proteomics of major bovine milk proteins: Novel insights[J]. *International Dairy Journal*, 2016, 67: 2-15.
- [7] Lópezcallega I, González I, Fajardo V, et al. Rapid detection of cows' milk in sheeps' and goats' milk by a species-specific polymerase chain reaction technique[J]. *Journal of Dairy Science*, 2004, 87(9): 2 839-2 845.
- [8] Dias L A, Peres A M, Veloso A C A, et al. An electronic tongue taste evaluation: Identification of goat milk adulteration with bovine milk[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2009, 136(1): 209-217.
- [9] Czerwenka C, Müller L, Lindner W. Detection of the adulteration of water buffalo milk and mozzarella with cow's milk by liquid chromatography-mass spectrometry analysis of β -lactoglobulin variants[J]. *Food Chemistry*, 2010, 122(3): 901-908.
- [10] Dan T, Wang D, Jin R L, et al. Characterization of volatile compounds in fermented milk using solid-phase microextraction methods coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Dairy Science*, 2017, 4(4): 2 488-2 500.
- [11] Yang R, Rong L, Dong G, et al. Two-dimensional heterospectral mid-infrared and near-infrared correlation spectroscopy for discrimination adulterated milk[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 157(8): 50-54.
- [12] Bilge G. Determination of whey adulteration in milk powder by using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2016, 212: 183-188.
- [13] Santos P M, Pereira Filho E R, Colnago L A. Detection and quantification of milk adulteration using time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR)[J]. *Microchemical Journal*, 2016, 124: 15-19.
- [14] Mininni A N, Pellizzari C, Cardazzo B. Evaluation of real-time PCR assays for detection and quantification of fraudulent addition of bovine milk to caprine and ovine milk for cheese manufacture [J]. *International Dairy Journal*, 2009, 19(10): 617-623.
- [15] Kamal M, Karoui R. Analytical methods coupled with chemometric tools for determining the authenticity and detecting the adulteration of dairy products: A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2015, 46(1): 27-48.
- [16] Ganopoulos I, Sakaridis I, Argiriou A, et al. A novel closed-tube method based on high resolution melting (HRM) analysis for authenticity testing and quantitative detection in greek PDO feta cheese. [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(2): 835-840.

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0039-06

发菜中糖基转移酶基因的克隆及原核表达

陈雪峰, 蔡国强, 范 华, 刘 欢

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:发菜(*Nostoc flagelliforme*)是一种陆生蓝藻,前期转录组测序发现糖基转移酶基因转录水平较正常上调 2.29 倍.以发菜基因组为模板克隆糖基转移酶基因,获得长度为 1 290 bp 的核酸序列.通过生物信息学分析表明,通过生物信息学分析表明,该基因具有较高保守性,蛋白质二级结构主要构成方式为随机卷曲和 α 螺旋,是亲水性蛋白,酪氨酸、苏氨酸、丝氨酸磷酸化位点个数分别为 2、9、18,蛋白质分子量为 47.54 kDa,等电点为 9.33.正负电荷氨基酸残基数分别为 61 和 51.随后,将该基因插入质粒 pET-28a 中成功构建重组表达质粒,然后转化至 BL21 大肠杆菌感受态中进行原核表达.在 OD 值为 0.8 时,用 1 mM IPTG 在 16 ℃ 下诱导表达 20 h 后,获得预期大小重组蛋白(47.54 kDa).研究首次成功克隆得到发菜糖基转移酶基因,并构建重组质粒于大肠杆菌中高效表达,实验结果为进一步研究发菜多糖代谢分子调控机制奠定了基础,也为今后糖基转移酶基因工程菌株的构建提供理论依据.

关键词:发菜;糖基转移酶基因;克隆;原核表达

中图分类号:Q784 **文献标志码:**A

Gene cloning and prokaryotic expression of glycosyl transferase from *Nostoc flagelliforme*

CHEN Xue-feng, CAI Guo-qiang, FAN Hua, LIU Huan

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: *Nostoc flagelliforme* is a terrestrial cyanobacteria, It was found in the previous work that the transcription level of gene encoded for glycosyl transferase increased 2.29 times in *Nostoc flagelliforme* cultured under high salt concentration contrast to the control by RNA-Seq technology. Based on the transcriptome sequencing result and the homologous blast, the primer was designed and the genome of *Nostoc flagelliforme* was utilized as template to clone the gene encoded for glycosyl transferase. The sequence with the size of 1 290 bp was successfully obtained. According to the bioinformatical analysis, this gene was highly conserved, and the translated protein is hydrophilic and mainly consists of random coiling and alpha helix. The number of phosphorylation sites of tyrosine, threonine, and serine was 2, 9 and 18, respectively. The molecular weight of the protein is 47.54 kDa and the isoelectric

* 收稿日期:2017-06-28

基金项目:国家自然科学基金项目(31401633);西安市微生物药物工程实验室科研计划项目(2014)

作者简介:陈雪峰(1964—),男,四川武胜人,教授,博士生导师,研究方向:食品生物技术

point is 9.33. The amino acid residues with positive and negative charges are 61 and 51 respectively. Then, the recombinant expression plasmid was constructed by inserting the gene into the plasmid, Pet28a and successfully introduced into the competent escherichia coli BL21 for prokaryotic expression. The expected size of recombinant protein (47.54 kDa) was obtained after 20 hours of induction with 1 mM IPTG in 0.8 OD value at 16 degree. In this work, the gene for glycosyl transferase from *Nostoc flagelliforme* was successfully cloned and expressed in escherichia coli for the first time. The result may lay a foundation for further study on molecular mechanism of polysaccharide metabolism from *N. flagelliforme* and provide theoretical basis for the construction of engineered strain for glycosyl transferase in the future.

Key words: *Nostoc flagelliforme*; glycosyl transferase; clone; prokaryotic expression

0 引言

发菜,学名发状念珠藻,是一种经济价值极高的光能自养型陆生蓝细菌。在我国,野生发菜主要分布在干旱、半干旱的荒漠及半荒漠地带^[1-3]。发菜胞外多糖是发菜生长过程中分泌在细胞外的活性多糖,具有抗氧化、抗病毒、抗肿瘤、提高免疫力等生物活性,可以保护细胞,抵抗外界恶劣环境,赋予发菜较高的食用和药用价值^[4-6]。然而,发菜因为生长缓慢和过度采掘致使野生发菜资源濒临灭绝。如何通过人工培养的方式提高发菜及其胞外多糖的产量成为亟待解决的问题^[7,8]。

王贵春^[9]发现在 0.3 M 盐浓度下,发菜胞外多糖产量较正常培养条件下提高了 50.3%。赵秀霞^[10]对 0 M 和 0.3 M 盐浓度下的发菜细胞进行转录组测序,得到 13 170 条差异表达基因,其中 3 115 条上调表达基因,10 055 条下调,差异表达基因的 GO 功能聚类 and Pathway 代谢通路分析表明,涉及到光合作用、糖酵解/糖合成、Na⁺/K⁺运输、能量代谢、核糖体代谢、次级代谢产物生物合成等众多通路的基因都出现一定程度的差异表达^[11,12]。糖基转移酶是多糖合成途径中的重要酶,作用是催化活性糖基从糖基供体转移到糖基受体,形成特异的糖苷键,进而参与多糖重复单元的组装,对于多糖合成具有重要的调控作用^[13,14]。前期转录组测序结果发现发菜糖基转移酶基因在 0.3 M 盐浓度下转录水平较 0 M 提高了 2.29 倍。

本文对发菜中的糖基转移酶基因进行了克隆及生物信息学分析,并构建其重组表达质粒在大肠杆菌中成功高效表达。为发菜多糖合成调控机理的研究奠定了一定的理论基础,为糖基转移酶基因工程菌株的构建提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 材料与试剂

本实验所用发菜、质粒 pET-28a 由陕西科技大学微生物制造研究室保藏;大肠杆菌 BL21、DH5 α 感受态细胞以及各种试剂盒购于天根生化科技(北京)有限公司;pMD19T 载体和各种限制性内切酶购于 TaKaRa 宝生物工程有限公司;溴酚蓝购于沈阳试三生化科技开发有限公司;考马斯亮蓝、SDS 和甘氨酸购自美国 Sigma 公司;巯基乙醇来自国药集团化学试剂有限公司;30% 丙烯酰胺和 TEMED 来自碧云天生物技术公司。

1.2 仪器与设备

DYCZ-24EN 蛋白电泳仪,江苏兴化市分析仪器厂;LDZX-30KBS 高压蒸汽灭菌锅,上海申安医疗器械厂;MGC-400HP 光照培养箱,上海善志仪器设备有限公司;HH-4 恒温水浴锅,金坛市宏华仪器厂;Mastercycler nexusPCR 仪,德国 Eppendorf 公司;DYY-2C 琼脂糖凝胶电泳仪,北京市六一仪器厂;FR-980A 生物电泳图像分析系统,上海复日科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 目的片段 TA 克隆

按照天根生化科技(北京)有限公司的植物基因组提取试剂盒方法提取发菜基因组 DNA,根据转录组测序结果及 NCBI 相似基因序列同源比分析后进行引物设计,上游引物的序列为 G1:5'-ATGCAAATTCTGATTTAT-3',下游引物的序列为 G2:5'-TCAAATATCAACAAGTG-3',由上海捷瑞生物工程有限公司合成。PCR 反应体系为:发菜基因组 DNA 2 μ L,上下游引物各 1 μ L,2 \times Taq PCR MasterMix 10 μ L,ddH₂O 6 μ L。扩增条

件:95 ℃预变性 5 min,95 ℃变性 30 s,35 ℃退火 30 s,72 ℃延伸 2 min,30 个循环,72 ℃延伸 5 min.1%琼脂糖电泳检测并回收产物,与 pMD19-T 载体连接,转化 DH5 α 感受态,筛选阳性克隆进行菌液 PCR 检测后送至北京奥科鼎盛生物科技公司测序.

1.3.2 序列分析

将测序结果提交 BLAST 进行目的基因确认.使用 DNAMAN 软件对基因序列推译得到氨基酸序列,并和其他物种进行同源性比对分析.运用 DNASTAR 对氨基酸序列进行基础性分析.利用 ExPASy 的 ProtScale 程序对目的蛋白进行亲水性和疏水性分析.利用 DNAMAN 和 SOPMA 软件对糖基转移酶的二级结构进行预测分析.利用 TM-HMM 程序对目的蛋白进行跨膜区分析.利用 NetPhos3.1 Server 对目的蛋白进行磷酸化位点分析.

1.3.3 糖基转移酶的原核表达

根据测序结果,设计糖基转移酶基因的扩增引物,并在上下游的 5'端添加 BamHI 和 XhoI 的酶切位点以及相应的保护碱基(A1:5'-CGCG-GATCCATGCAAATTCTGATTTAT-3';A2:5'-CCGCTCGAGAATATCAACAAGTG-3').PCR 扩增条件为:95 ℃预变性 5 min,95 ℃变性 30 s,54 ℃退火 30 s,72 ℃延伸 2 min,30 个循环,72 ℃延伸 5 min.反应后用 1%琼脂糖凝胶电泳检测.

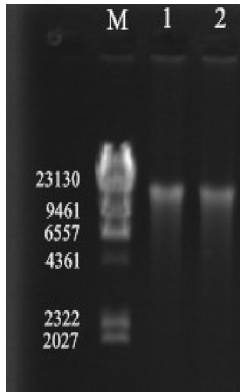
以糖基转移酶基因与 pMD19-T 连接而成的重组质粒为模板进行 PCR 扩增.将纯化后的 PCR 产物和 pET28a 质粒用 BamHI 和 XhoI 分别进行双酶切后相连,得到蛋白基因表达载体.将重组质粒转化到 DH5 α 培养,通过卡纳青霉素筛选阳性克隆,提取质粒进行菌液 PCR 和双酶切验证.以阳性质粒转化 BL21 感受态细胞,并以终浓度 1 mM 的 IPTG 诱导目的基因表达,SDS-PAGE 电泳进行分析.

2 结果与讨论

2.1 发菜以糖基转移酶基因 TA 克隆

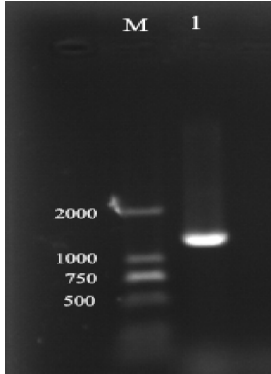
提取发菜 DNA 进行琼脂糖凝胶电泳,结果符合预期大小(如图 1 所示).以发菜基因组 DNA 为模板,以 G1 和 G2 为引物进行 PCR 扩增,经 1%的琼脂糖凝胶电泳对扩增产物进行检测,得到一条 1 300 bp 大小的特异性条带,与预期大小相符(如图 2 所示).将纯化回收后的发菜以糖基转移酶基因

连接到 pMD19-T 载体上,转化 DH5 α 大肠杆菌,挑选阳性单克隆菌落,利用 T 载体通用引物对所选克隆进行菌落 PCR 鉴定,结果显示,成功筛得含有大小为 1 500 bp(含克隆位点 140 bp 左右)的重组克隆载体的阳性菌株(如图 3 所示),表明发菜以糖基转移酶基因成功克隆至 pMD19-T 载体上.



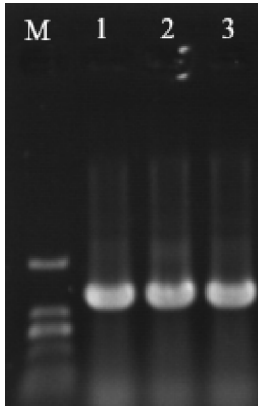
M; λ DNA HindIII;1-2:发菜 DNA

图 1 发菜基因组 DNA 抽提电泳图



M;DL2000;1:糖基转移酶基因

图 2 糖基转移酶基因的 PCR 扩增



M;DL2000;1-3:糖基转移酶基因阳性转化子

图 3 阳性转化子(DH5 α)的 PCR 验证

2.2 发菜糖基转移酶基因序列分析

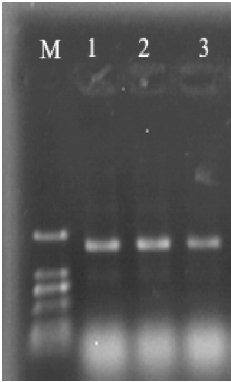
糖基转移酶基因与 pMD19-T 连接成功后,使用通用引物 M13-47 和 RV-M 对目的基因片段进

法存在差异,但经综合分析认为,发菜糖基转移酶的二级结构主要构成方式为 α 螺旋和随机卷曲(如表 1 所示).

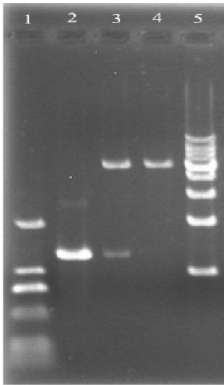
表 1 发菜糖基转移酶二级结构预测结果				
分析方法 method	α 螺旋 α Helix	β 折叠 β Strands	转角 Turn	随机卷曲 Coil
DNAMAN	150	80	0	199
	(34.97%)	(18.65%)		(46.38%)
SOPMA	187	104	0	138
	(43.59%)	(24.24%)		(32.17%)

2.4 糖基转移酶在大肠杆菌中的表达

构建糖基转移酶的表达载体 pET28a-glycosyl transferase,转化到大肠杆菌后通过卡纳青霉素抗性挑选阳性克隆进行 PCR 验证,得到 1 600 bp 大小的特异性条带(加上克隆位点 300 bp 左右),符合预期大小(如图 7 所示).抽取质粒进行双酶切验证,结果在 1290 bp 处出现 1 条特异条带,与预期片段大小一致(如图 8 所示).测序结果表明插入的片段就是糖基转移酶基因.



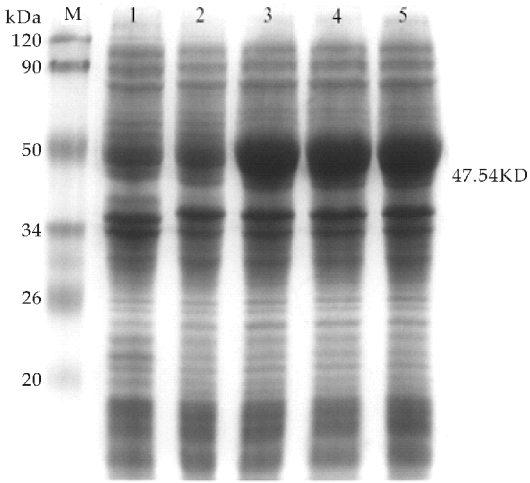
M:DL2000;1-3:糖基转移酶基因重组质粒阳性转化子
图 7 阳性转化子(DH5 α /pET28a-Glycosyl transferase)的 PCR 验证



1:DL2000;2:双酶切后糖基转移酶基因;3:重组质粒双酶切;4:双酶切后 pET28a;5:10 kb DNA ladder
图 8 阳性转化子(DH5 α /pET28a-Glycosyl transferase)的酶切验证

将转化成功的阳性菌接种到含有卡那霉素的

LB 培养基,37 $^{\circ}$ C,200 rpm 培养至 OD 值为 0.8 时,加入 IPTG 使其浓度为 1 mM,16 $^{\circ}$ C,120 rpm 培养 20 h 后取样进行电泳. SDS-PAGE 电泳检测结果表明有外源蛋白表达(如图 9 所示),参照蛋白分子量标准,外源蛋白分子量约为 47.54 kDa,与预测的糖基转移酶分子量相同.



M:蛋白分子量标准;1: IPTG 诱导的空质粒转化子;2:未诱导的阳性质粒转化子;3: IPTG 诱导 10 h 的阳性质粒转化子;4:IPTG 诱导 15h 的阳性质粒转化子;5:IPTG 诱导 20 h 的阳性质粒转化子

图 9 糖基转移酶基因在大肠杆菌 BL21 中的表达

由于发菜全基因组尚未公布,因此通过 BLAST 比对高同源性的基因序列设计特异性引物进行克隆成为研究发菜基因的主要手段^[15,16]. 所以本文根据转录组测序结果及同源比对分析设计引物进行糖基转移酶基因的克隆,成功得到大小为 1 290 bp 的目的序列. 经同源性比较发现发菜糖基转移酶基因具有较高保守性,与点状念珠藻(Nostoc punctiforme PCC 73102)的核苷酸序列同源度达 89.5%,与 Nostoc sp. KVJ20 的氨基酸序列同源度达 97.3%. 生物信息学分析表明糖基转移酶是亲水性膜外蛋白,有 2 个酪氨酸磷酸化位点、9 个苏氨酸磷酸化位点以及 18 个丝氨酸磷酸化位点,二级结构主要构成方式为随机卷曲和 α 螺旋,等电点为 9.33,正负电荷氨基酸残基数分别为 61 和 51. 这为进一步研究糖基转移酶基因在发菜多糖代谢中的分子调控机制奠定基础. 此外,本实验构建了糖基转移酶基因的高效表达载体,且表达蛋白以可溶性蛋白形式存在,这为今后糖基转移酶基因工程菌株的构建提供理论依据.

3 结论

盐胁迫下发菜多糖产量提高,糖基转移酶基因

转录水平上调。这暗示基因可能是盐胁迫下发菜胞外多糖代谢的关键调控因子,它们在发菜响应盐胁迫过程中发挥了重要的调节作用。糖基转移酶可以催化活性糖基转移,进而形成多糖合成所必须的活性糖核苷酸前体物质,参与多糖合成。说明发菜可能通过相关基因调控多糖合成途径以响应盐胁迫,这也从分子层面为"盐胁迫下发菜多糖产量明显提高"这一结论提供依据。然而,多糖代谢调控是一个复杂的生物调控过程,参与基因众多,它们如何在转录水平调控多糖代谢以响应盐胁迫还需要进一步研究。

参考文献

[1] 杨新芳,乔 木,朱自安.近十年发菜的研究进展[J].中央民族大学学报(自然科学版),2010,19(3):16-20.
[2] 赵 明,唐进年,张锦春,等.发菜生存与生长分布的微生物生态环境[J].干旱区自然与环境,2000,14(4):86-89.
[3] Yue S J,Jia S R,Yao J,et al. Nutritional analysis of the wild and liquid suspension cultured *Nostoc flagelliforme* and antitumor effects of the extracellular polysaccharides [J]. Advanced Materials Research,2012,345:177-182.
[4] 陈雪峰,李一当.发菜多糖清除自由基活性的研究[J].安徽农业科学,2008,36(8):3 088-3 089.
[5] 陈雪峰,王贵春,刘 宁,等.盐胁迫发菜胞外多糖的抗氧化活性[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(1):122-125,135.
[6] Kanekiyo K, Hayashi K, Takenaka H, et al. Anti-herpes

simplex virus target of an acidic polysaccharide,nostoflan, from the edible blue-green alga *Nostoc flagelliforme*[J]. Biological & Pharmaceutical Bulletin,2007,30(8):1 573-1 575.
[7] 唐进年,张吨明,聂文果,等.发菜形态特征及其与环境因子的关系[J].干旱区资源与环境,2003,17(1):123-127.
[8] 毕永红,胡征宇.水分对发状念珠藻生理活性的影响[J].武汉植物学研究,2003,21(6):503-507.
[9] 王贵春.盐胁迫对发菜胞外多糖化学结构及抗氧化活性的影响[D].西安:陕西科技大学,2015.
[10] 赵秀霞.发菜盐胁迫转录组分析及胞外多糖合成基因的克隆与表达[D].西安:陕西科技大学,2016.
[11] Akao T,Sano M,Yamada O,et al. Analysis of expressed sequence tags from the fungus aspergillus oryzae cultured under different conditions [J]. DNA Research, 2007,14(2):47-57.
[12] 董迎辉.泥蚶高通量转录组分析及生长相关基因的克隆与表达研究[D].青岛:中国海洋大学,2012.
[13] 田 鹏,刘占林.糖基转移酶超家族[J].生命的化学,2011,31(5):732-736.
[14] 于 洋,曹飞飞,陈小龙.糖基转移酶的性质、作用机制及其在抗生素中的应用[J].中国抗生素,2013,38(2):90-96.
[15] 章 秀.发菜海藻糖合成酶及水解酶基因的克隆及在大肠杆菌中的表达[D].上海:上海师范大学,2008.
[16] 汪 莹,陈李萍,陈 晓,等.发菜中超氧化物歧化酶基因的克隆及在大肠杆菌中的表达[J].植物研究,2007,27(3):289-292.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 38 页)

[17] Mafra I,Roxo A,Implvo F,et al. A duplex polymerase chain reaction for the quantitative detection of cows' milk in goats' milk cheese [J]. International Dairy Journal, 2007,17(9):1 132-1 138.
[18] Fang X,Zhang C. Detection of adulterated murine components in meat products by TaqMan@real-time PCR. [J]. Food Chemistry,2016,192(2):485.
[19] 黎 颖,巫 坚,林 波.羊乳及其制品中掺入牛属牛乳和水牛乳的检测[J].基因组学与应用生物学,2015(5): 977-981.
[20] Bottero M T,Civera T,Nucera D,et al. A multiplex polymerase chain reaction for identification of cows,goats and

sheep milk in dairy products[J]. International Dairy Journal,2003,13(4):277-282.
[21] Rodrigues N P,Givisiez P E,Queiroga R C,et al. Milk adulteration: Detection of bovine milk in bulk goat milk produced by smallholders in northeastern Brazil by a duplex PCR assay [J]. Journal of Dairy Science, 2012, 95(5):2 749-2 752.
[22] Drummond M G,Brasil B S A F,Dalsecco L S,et al. A versatile real-time PCR method to quantify bovine contamination in buffalo products[J]. Food Control,2013,29(1):131-137.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0045-07

新型营养沙棘醋制备工艺研究

杨 辉, 彭任芳, 蒲鹏飞, 闫晓哲, 杜姣姣

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:旨在开发一种营养型沙棘果醋的理想制备工艺.以南疆优质沙棘果为原料,新疆食醋为溶剂,通过超声辅助技术对沙棘功能成分-黄酮类化合物、维生素 C 和超氧化物歧化酶进行浸提,考察了食醋浓度、液固比、超声温度、超声功率、超声时间和浸提次数对总黄酮得率、维生素 C(V_C)得率和超氧化物歧化酶(SOD)活力的影响,并对浸提工艺条件进行了响应面法优化;对沙棘汁醋酸发酵过程进行了研究,将发酵沙棘醋与浸提沙棘醋进行了对比.结果表明,食醋浸提工艺适宜条件为:食醋浓度 9.4 g/L、液固比 30 : 1 mL/g、超声时间 40 min、超声温度 55 ℃、超声功率 80 w、浸提次数 3 次,在此条件下,浸提沙棘醋里的总黄酮、 V_C 和 SOD 含量分别为 35.98 mg/100 mL、17.85 mg/100 mL 和 121.29 U/mL;而发酵沙棘醋相对较低,分别为 14.72 mg/100 mL、5.31 mg/100 mL 和 53.99 U/mL.因此,新疆食醋浸提南疆沙棘果是营养沙棘醋的理想工艺,其过程简单、易操作.

关键词:沙棘醋; 黄酮; 维生素 C; 超氧化物歧化酶; 超声提取

中图分类号:TS264 文献标志码: A

Study on the preparation of new nutrition seabuckthorn vinegar

YANG Hui, PENG Ren-fang, PU Peng-fei, YAN Xiao-zhe, DU Jiao-jiao

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The purpose of this study is to develop an ideal preparation process for nutritious seabuckthorn fruit vinegar. To attain this aim, the high-quality seabuckthorn fruit and vinegar from southern Xinjiang were used as raw materials to extract flavonoids, vitamin C (V_C) and superoxide dismutase by ultrasonic assisted technique. The effects of the vinegar concentration, the ratio of liquid to solid, ultrasonic temperature, ultrasonic power, ultrasonic time and the extraction times on the total flavonoid yield, vitamin C yield and superoxide dismutase (SOD) activity were investigated using single-factor tests. And the optimal extraction conditions were determined by a response surface methodology. Seabuckthorn juice was also used to ferment seabuckthorn vinegar and the comparative study was conducted between the extracted seabuckthorn vinegar and the fermented seabuckthorn vinegar. The results showed that the optimal extraction conditions were vinegar concentration of 9.4 g/L, liquid to solid ratio of 30 : 1 mL/g, ultrasonic time of 40 min, ultrasonic temperature of 55 ℃, ultrasonic

* 收稿日期:2017-06-28
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2017CG-003)
作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:发酵工程、生物工程

power of 80 w and extraction times of 3 times. Under these conditions,the contents of total flavonoid, V_C and SOD in extracted *seabuckthorn* vinegar were 35.98 mg/100 mL,17.85 mg/100 mL and 121.29 U/mL respectively,while they were relatively low in fermented *seabuckthorn* vinegar,corresponding to 14.72 mg/100 mL,5.31 mg/100 mL and 53.99 U/mL. It is concluded that the extraction method is an ideal way for the production of healthy southern Xinjiang *seabuckthorn* fruit vinegar compared with the fermentation method,which is simple,easy to operate.

Key words: *seabuckthorn* vinegar; flavonoids; vitamin C; superoxide dismutase; ultrasonic operate

0 引言

沙棘又名醋柳^[1],沙棘果中的黄酮类化合物、 V_C 和超氧化物歧化酶 SOD 的含量最为丰富^[2].黄酮具有抗病毒、治疗心肌梗塞和脑血栓等功效^[1,3,4]; V_C 具有抗氧化、抗癌和缓解白癜风等作用^[5],且沙棘中的 V_C 相当稳定^[6]; SOD 具有抗肿瘤、治疗肺气肿和中风等疾病的功效^[7,8].

国内对沙棘的研究集中于提取沙棘籽油、黄酮和色素等^[1,9,10],沙棘醋发酵工艺的研究已有报道,沙棘酸高糖低的特点造成了单独原汁发酵的困难,而且经过长期的好氧发酵产品里的黄酮、 V_C 和 SOD 等功能成分因氧化损失严重^[11],此外,酒精主要源于外加糖的转变,由此得到的沙棘醋产品醋味寡淡,香味不足,在营养和感官方面都难以满足市场需求.

本研究以口感厚重的粮食醋作提取溶剂,对沙棘果中的黄酮、 V_C 和 SOD 进行浸提,整个过程避免了长期与空气的接触,以此获得香味浓郁且营养丰富的沙棘醋产品,同时,与发酵工艺得到的沙棘醋进行对比研究,以期对沙棘的合理利用提供科学依据,此研究至今未见报道.

目前,黄酮类和 SOD 提取方法主要有超声波法、有机溶剂法和微波萃取法等^[12,13];其中超声提取具有效率高、时间短和温度低等优点,因此本研究采用超声技术浸提.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

沙棘,南疆山区;七一酱园精酿陈醋,七一酱园酿造有限公司;Z2 酵母,法国 LAFFORT 公司;沪酿 1.01 醋酸菌,上海佳民酿造有限公司;亚硝酸钠、2,6-二氯酚钠、EDTA · 2Na 和邻苯三酚等,均为国产分析纯.

1.2 仪器与设备

KH2200DE 型数控超声波清洗仪,昆山禾利超声仪器有限公司;PWSI0-002 数显保温培养箱,山东潍坊器械设备厂.

1.3 方法

1.3.1 总黄酮含量的测定

采用 $NaNO_2$ - $Al(NO_3)_3$ -NaOH 比色法^[14]

1.3.2 维生素 C(V_C)含量的测定^[15]

1.3.3 超氧化物歧化酶(SOD)含量测定

采用邻苯三酚自氧化法 测定^[16].

1.3.4 超声浸提单因素实验设计

考察超声温度($^{\circ}C$)、超声时间(min)、超声功率(w)、液固比(mL/g)、食醋浓度(g/L)和浸提次数(次)六因素对沙棘功能成分(总黄酮、 V_C 和 SOD)得率的影响.

1.3.5 超声浸提响应面试验设计

选出影响沙棘功能成分得率显著四个因素,设计四因素三水平表,如表 1 所示.

表 1 响应面试验设计

水平	A 食醋浓度 /(g/L)	B 液固比 /(mL/g)	C 超声时间 /min	D 超声温度 / $^{\circ}C$
-1	6.4	30	35	45
0	9.4	35	40	50
1	12.4	40	45	55

1.3.6 沙棘醋发酵

(1)沙棘果汁原料分析

对沙棘果汁的糖酸含量进行分析.

(2)沙棘醋发酵技术路线

沙棘果按液固比 30 : 1 破碎,调糖度为 15 ° Brix,酵母接种量 0.3 g/L,在 23 $^{\circ}C$ 下进行控温发酵,待酒精度上升为 7% vol 时,接入 10% 的醋酸菌扩培液,在温度为 32 $^{\circ}C$ 和转速为 130 r/min 的条件下进行通风发酵.

2 结果与讨论

2.1 超声浸提条件对沙棘功能成分得率的影响

2.1.1 食醋浓度对功能物质得率的影响

图 1 给出了食醋浓度对功能成分得率的影响。结果表明:随着食醋浓度的增加,总黄酮得率先增大后减小,可能与相似相溶原理有关^[17],随着食醋浓度的增加,溶剂极性渐渐接近黄酮类物质的极性,极性相近黄酮类物质的溶解能力增强,因此得率提高,但食醋浓度大于 9.4 g/L 时,溶剂极性远离黄酮类物质的极性,因而溶解度降低,得率下降;SOD 的活力随着食醋浓度的提高在下降;V_C 得率随食醋浓度的增加不断提高,说明酸性条件可以增加 V_C 的溶解度,利于 V_C 提取,同时乙酸对 V_C 又有保护作用,可以延长其稳定时间^[18] 为了使总黄酮、V_C 和 SOD 的得率都保持在一个较高水平,因此将食醋浓度定为 9.4 g/L。

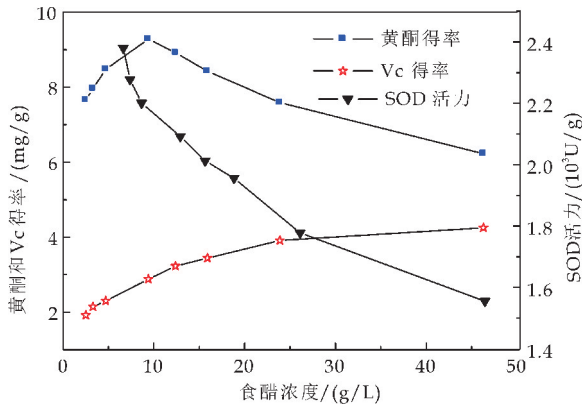


图 1 食醋浓度对功能成分得率的影响

2.1.2 超声温度对得率的影响

图 2 给出了超声温度对功能成分得率的影响。结果表明:随着温度的升高,溶剂黏度下降,分子扩散、传质速度加快^[19],总黄酮和 V_C 的得率提高,60 ℃ 总黄酮得率最高,而 V_C 得率在 50 ℃ 时达到最大,温度高于 50 ℃ 时,V_C 得率逐渐减小,这可能是温度超过 60 ℃,氧化作用加强,总黄酮和 V_C 的得率减少;温度高于 40 ℃,随着温度的升高,SOD 的活力不断下降,温度高于 60 ℃,SOD 活力极速下降,原因是温度过高对 SOD 具有变性作用,导致 SOD 活力降低^[20];使总黄酮得率最大,尽量保护 V_C 和 SOD 的活性,超声温度选 50 ℃。

2.1.3 液固比对得率的影响

液固比减小不利于传质推动力-目标物质浓度差的提高,浸提速度降低,也会影响多糖和蛋白质的溶解扩散平衡,导致功能成分得率降低^[21];液固比升高,有利于固液相溶质浓度差的增大,使浸提扩散速率提高,因此功能成分的得率提升。但过高

的液固比,可能会导致功能成分得率的降低,因为与空气接触的食醋中溶解有一定量的空气,对具有还原性黄酮类、V_C 稳定性有很大的威胁,因而得率降低。

图 3 说明了液固比对功能成分得率的影响。其结果表明:随着液固比的提高使 SOD 活力、总黄酮和 V_C 得率都呈现出先增后减的趋势,这与上述分析一致。在液固比为 25 mL/g 时,总黄酮得率达到最大;在液固比为 35 mL/g 时,V_C 得率和 SOD 的活力均达到最大值。综合考虑浸提剂用量提升对超声波加热负荷的增加、降低超声效率和增加成本等因素,将液固比定为 35 mL/g。

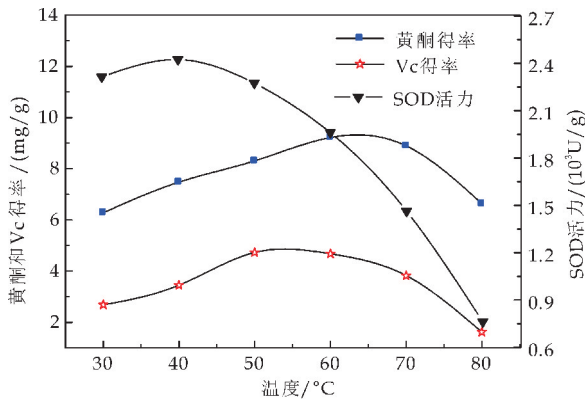


图 2 超声温度对功能成分得率的影响

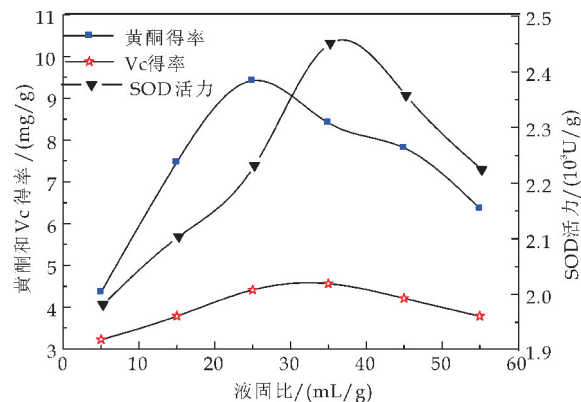


图 3 液固比对功能成分得率的影响

2.1.4 超声时间对得率的影响

浸提是分子扩散为主的传质过程,达到扩散平衡需要一定的时间,但由于功能成分具有较强的还原性或抗氧化性,在浸提温度 50 ℃ 的较高温度下,长时间与空气接触就会导致氧化损失,因此,随着浸提时间的延长,总黄酮得率、V_C 得率和 SOD 活力会呈现先升后降的趋势。图 4 表明超声时间对功能物质得率的影响结果与上述分析一致:随着超声时间延长三种功能物质得率先增加后减少,在 50 min 时,总黄酮得率达到最大值,50 min 后,时间的延长使总黄酮得率有轻微下降;V_C 得率和 SOD

活力在 40 min 时达到最大,之后 V_c 得率和 SOD 活力随着时间延长不断下降,综合分析,将超声时间定为 40 min.

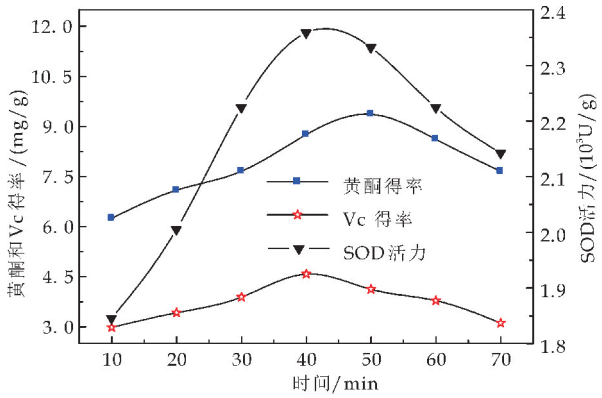


图 4 超声时间对功能成分得率的影响

2.1.5 超声功率对得率的影响

超声处理产生的空化作用会使物料组织破坏,易于黄酮、 V_c 和 SOD 的释放,而这种空化破坏作用与输入功率正相关,但功率过大会使酶分子的结构发生变化,同时杂质的溶出量增加^[22],使 SOD 活力、黄酮和 V_c 的得率下降.图 5 结果表明:在实验所选功率范围内,功能成分的得率变化不太显著,随着超声功率的增大,三种功能成分的得率都先增加后减少,超声功率为 80 w 时,总黄酮和 V_c 的得率均达到最大值,SOD 活力在 70 w 时达到最大值,考虑到成本因素,将超声功率定为 80 w.

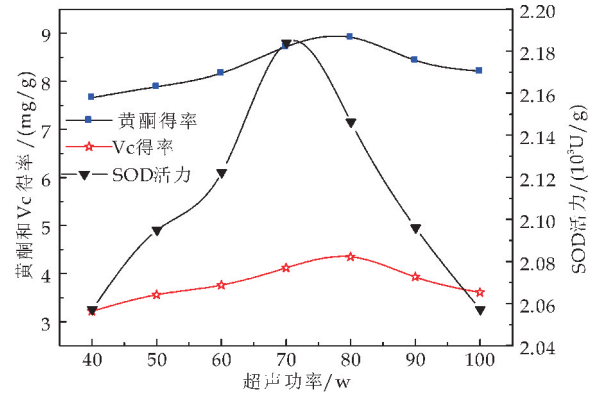


图 5 超声功率对功能成分得率的影响

2.1.6 浸提次数对得率的影响

分子传质推动力-浓度差随着浸提的进行渐渐降低,分子扩散速度变低,为了提高浸提效率,充分利用沙棘果中的功能物质,采用多次浸提,另外,超

声浸提次数越多,细胞壁遭到破坏的概率增大,细胞里溶出的黄酮、 V_c 和 SOD 也越多.图 6 给出了浸提次数对得率的影响,结果表明:随着浸提次数的增加,三种功能成分得率的提高幅度均越来越小,第四次的得率与第三次相比没有明显差别,说明三次浸提后已经基本浸提完全,再次浸提得率变化不大,还会导致成本较大幅度提高,故将浸提次数定为 3 次.

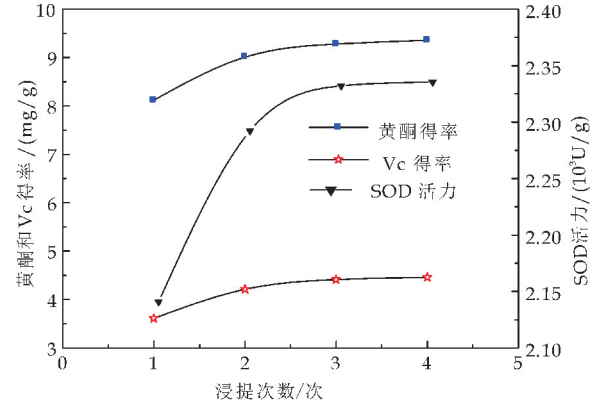


图 6 浸提次数对功能成分得率的影响

2.2 超声浸提条件的响应面优化

单因素实验结果表明:超声功率和浸提次数(大于 2 情况下)对功能物质浸提得率影响不显著,因此,运用 Design-Expert 8.05b 软件以 Y_1 (总黄酮得率,mg/g)、 Y_2 (V_c 得率,mg/g) 和 Y_3 (SOD 活力,U/g) 为指标,对影响显著的食醋浓度、液固比、超声时间和超声温度四个因素拟合,其回归方程分别为:

$$Y_1 = 9.35 + 1.01A + 0.58B - 0.53C + 0.29D + 0.13AB - 1.18AC + 0.75AD + 0.59BC - 0.090BD + 0.19CD - 2.06 + 0.37 - 1.60 - 0.9$$
$$Y_2 = 4.27 + 0.23A + 0.093B + 0.095C + 0.0025D + 0.035AB + 0.045AC - 0.040AD + 0.058BC + 0.085BD + 0.027CD - 0.55 - 0.54 - 0.12 - 0.088$$

$$Y_3 = 2545.00 - 58.67A - 2.75B - 64.08C - 10.33D + 52.50AB + 37.00AC + 1.00AD - 52.25BC - 31.00BD - 131.50CD - 221.63 - 245.00 - 240.50 - 294.6$$

超声浸提响应面试验设计的具体试验方案及结果如表 2 所示.

表 2 响应面试验设计方案和结果

试验号	A	B	C	D	Y_1 (黄酮)/(mg/g)	Y_2 (V_c)/(mg/g)	Y_3 (SOD)/(U/g)
1	-1	-1	0	0	6.56	2.45	2508
2	0	-1	-1	0	8.26	3.55	2603
3	0	-1	0	1	8.84	3.6	2505

续表 2

试验号	A	B	C	D	$Y_{1(\text{黄酮})}/(\text{mg/g})$	$Y_{2(\text{V}_\text{C})}/(\text{mg/g})$	$Y_{3(\text{SOD})}/(\text{U/g})$
4	0	0	1	1	7.4	3.99	1 901
5	0	0	0	0	9.73	3.98	1 910
6	0	−1	1	0	5.59	3.68	2 011
7	0	0	0	0	9.4	4.13	2 223
8	1	−1	0	0	8.01	3.32	2 008
9	0	0	0	0	9.32	4.57	2 214
10	1	0	1	0	4.86	3.86	2 000
11	−1	0	1	0	5.01	3.59	1 992
12	0	1	0	1	9.09	3.86	2 196
13	−1	0	0	1	4.58	3.63	1 915
14	0	0	0	0	9.14	4.01	1 998
15	−1	1	0	0	7.39	2.67	2 201
16	−1	0	−1	0	4.25	3.52	1 978
17	1	0	0	1	8.23	3.81	1 992
18	1	0	0	−1	6.09	3.89	1 969
19	0	0	1	−1	6.34	3.99	2 200
20	1	1	0	0	9.35	3.68	1 934
21	−1	0	0	−1	5.43	3.55	1 979
22	0	−1	0	−1	8.25	3.7	1 956
23	1	0	−1	0	8.8	3.61	2 108
24	0	0	0	0	9.14	4.67	2 509
25	0	1	−1	0	9.04	3.61	2 600
26	0	1	0	−1	8.86	3.62	1 989
27	0	0	−1	1	7.14	3.77	2 007
28	0	0	−1	−1	6.84	3.88	2 400
29	0	1	1	0	8.74	3.97	1 978

表 3 给出了模型的方差分析结果,以 $Y_{1(\text{总黄酮})}$ 得率(mg/g)、 $Y_{2(\text{V}_\text{C})}$ 得率(mg/g)和 $Y_{3(\text{SOD})}$ 活力(U/g)为指标的回归模型,模型 F 值分别为 21.21($P<0.000\ 1$)、3.89($P=0.008$)和 7.44($P=0.000\ 3$),表明模型都显著,模型失拟项的 P 值分别为

0.054 9、0.763 9 和 0.050 5,失拟项均不显著,表明方程对于试验的拟合程度较好,试验引起的误差小,说明模型可以用于对富含黄酮、 V_C 和 SOD 沙棘醋的得率进行预测。

表 3 回归模型方差分析结果

来源	F 值			P			显著性		
	Y_1	Y_2	Y_3	Y_1	Y_2	Y_3	Y_1	Y_2	Y_3
模型	21.21	3.89	7.44	$<0.000\ 1$	0.008	0.000 3	*	*	*
A	48.04	8.22	3.43	$<0.000\ 1$	0.012 4	0.085 2	*	*	
B	15.84	1.33	7.54×10^{-3}	0.001 4	0.268 2	0.93 2	*		
C	13.35	1.4	4.09	0.002 6	0.256 1	0.062 6	*		
D	3.94	9.71×10^{-4}	0.11	0.067 2	0.975 6	0.749 1			
AB	0.26	0.063	0.92	0.621 3	0.050 5	0.354 8			
AC	21.67	0.1	0.45	0.000 4	0.750 8	0.511	*		
AD	8.77	0.083	3.32×10^{-4}	0.010 3	0.777 7	0.985 7	*		
BC	5.51	0.17	0.91	0.464 1	0.685 3	0.357			
BD	0.13	0.37	0.32	0.726 7	0.550 5	0.581			
CD	0.57	0.039	5.75	0.054 1	0.846	0.051			
A^2	107.94	25.61	26.47	$<0.000\ 1$	0.000 2	0.000 1	*	*	*
B^2	3.45	24.12	32.34	0.084 3	0.000 2	$<0.000\ 1$		*	*
C^2	64.8	1.25	31.17	$<0.000\ 1$	0.281 7	$<0.000\ 1$	*		*
D^2	25.1	0.66	46.77	0.000 2	0.431 3	$<0.000\ 1$	*		*
失拟项	5.65	0.6	5.93	0.054 9	0.763 9	0.050 5			

因素交互影响得率的响应面如图 7 所示.由图 7(a)和(b)可知,当超声温度和液固比一定时,总黄酮得率随着食醋浓度的提高先增大后缓慢降低,随超声时间的延长先增大后减小,两因素间的交互效

应对总黄酮得率有显著影响;由图 7(c)和(d)可知,在液固比和超声时间一定的情况下,随着食醋浓度的增加,总黄酮得率先增加后减少,随超声温度的提高,得率缓慢变化,两因素间的交互效应对总黄酮得率影响显著.

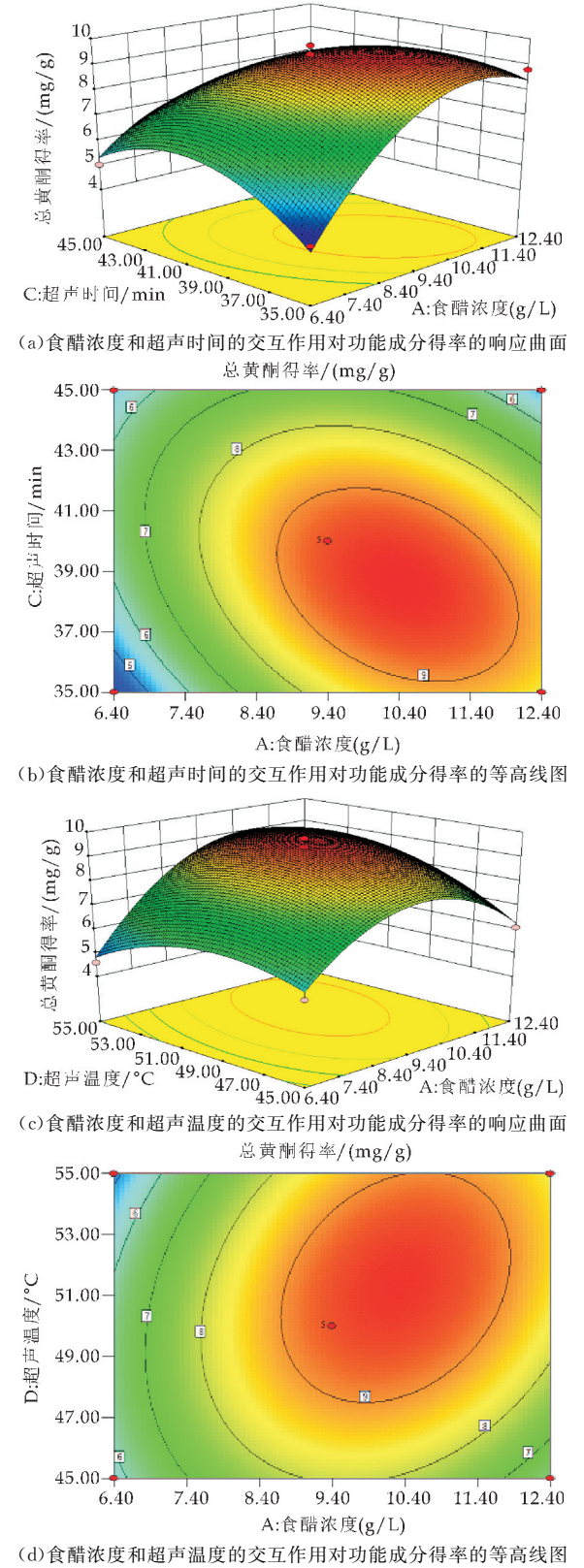


图 7 交互作用因素对浸提得率的响应面

利用 Design Expert 8.05 软件获得沙棘功能成分的超声浸提最优工艺条件:食醋浓度 9.4 g/L,液固比 30 : 1 mL/g,超声时间 40 min,超声温度 55 ℃,超声功率 80 w,浸提次数 3 次,在此条件下,总黄酮得率、V_c 得率和 SOD 活力的预测值分别为 9.85 mg/g、4.74 mg/g 和 2 516 U/g. 对此条件下得到的功能成分的得率进行验证性试验,试验值分别为 9.62 mg/g、4.65 mg/g 和 2 478 U/g,与理论值颇为接近,表明了模型对于优化沙棘功能成分的超声浸提工艺的可行性.

2.3 沙棘醋发酵结果与分析

2.3.1 沙棘果汁原料分析

由表 4 可知,沙棘果汁的总糖含量为 5.83%,还原糖占总糖含量的 45.6%,说明沙棘含糖低,pH 为 2.76,含酸量为 3.62%(酸度高),不利于发酵的启动,沙棘糖低酸高限制了沙棘发酵酒和发酵醋深加工的途径和方法,沙棘汁需要调整糖度和酸度.

表 4 沙棘果汁主要理化指标

项目	测定结果
可溶性固形物/%	10
pH	2.76
总酸(以醋酸计)%	3.62
总糖(以葡萄糖计)%	5.83
还原糖(以葡萄糖计)	2.66

2.3.2 发酵沙棘醋生产过程中功能成分变化

图 8 给出了整个发酵过程中各个参数的变化情况.前 9 天为酒精发酵阶段,总黄酮、V_c 和 SOD 的含量变化均呈先增后减的趋势,在醋酸发酵阶段,三种功能成分的含量随时间的延长都不断减少,这是由于好氧发酵对功能成分造成了严重的损失.

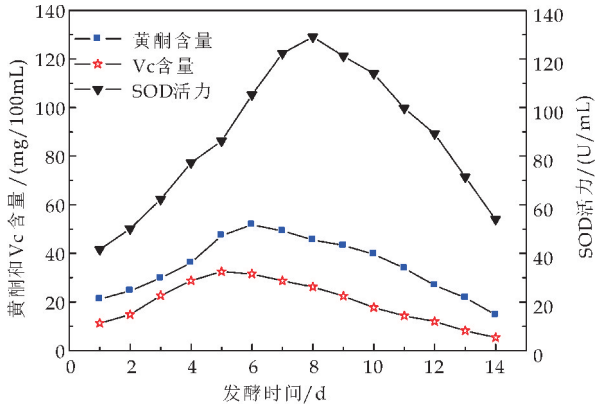


图 8 发酵过程中功能成分含量的变化

2.3.3 两种不同制备工艺沙棘醋的对比

图 9 给出了两种工艺沙棘醋与稀释沙棘汁营养指标的对比结果,与稀释沙棘汁相比,发酵沙棘醋里的总黄酮、V_c 和 SOD 的含量分别减少了6.46

mg/100 mL、5.96 mg/100 mL 和 28.58 U/mL, 含量分别为 14.72 mg/100 mL、5.31 mg/100 mL 和 53.99 U/mL; 浸提沙棘醋中的总黄酮含量为 35.98 mg/100 mL, V_c 含量为 17.85 mg/100 mL, SOD 活力为 121.29 U/mL, 分别是发酵醋的 2.44、3.36 和 2.24 倍。浸提沙棘醋较大程度的保留了沙棘的功能成分, 营养丰富。

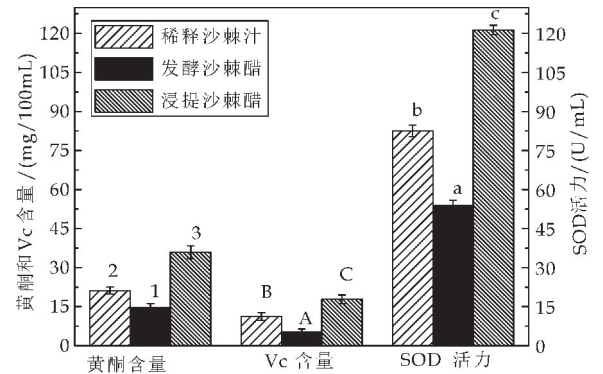


图 9 两种工艺沙棘醋与稀释沙棘汁营养指标对比

两种工艺沙棘醋的外观形态如图 10 所示。图 10 表明浸提沙棘醋呈淡黄色, 而发酵沙棘醋则呈现较深的褐色, 显然在好氧的醋酸发酵过程中多酚等还原性物质被氧化褐变导致了醋的颜色加深, 这意味着发酵醋中人们关心的功能物质有严重的损失, 这与上述分析数据相一致。



图 10 两种工艺沙棘醋的外观形态

表 5 展示了两两种制备工艺得到的沙棘醋感官指标的差别。

表 5 两种工艺条件下沙棘醋感官指标		
感官指标	浸提沙棘醋	发酵沙棘醋
气味	果香和醋香浓郁协调	醋味寡淡, 香气不足
色泽	橙黄色	红棕色
外观	澄清透亮	浑浊

3 结论

(1) 超声辅助食醋浸提沙棘功能成分是可行的。理想浸提工艺条件是: 食醋浓度 9.4 g/L, 液固比 30 : 1 mL/g, 超声时间 40 min, 超声温度 55

℃, 超声功率 80 w, 浸提次数 3 次, 在此条件下, 总黄酮得率、 V_c 得率和 SOD 活力分别为 9.62 mg/g、4.65 mg/g 和 2 478 U/g。

(2) 浸提工艺所得沙棘醋中功能成分含量显著高于发酵沙棘醋, 其总黄酮、 V_c 和 SOD 的含量分别是发酵醋的 2.44、3.36 和 2.24 倍。从功能成分含量分析超声浸提工艺是制备营养沙棘醋的理想工艺。

(3) 沙棘果汁酸度高, 含发酵性糖量很低, 存在启动难, 要达到液态发酵醋的国家标准, 需外加糖, 成本高, 产品口感不佳。而食醋浸提沙棘工艺简单, 操作方便, 而且有利于实现自动化和机械化。

参考文献

[1] 白生文, 汤超, 田京, 等. 沙棘果渣总黄酮提取工艺及抗氧化活性分析[J]. 食品科学, 2015, 36(10): 59-64.

[2] 思旭平, 赵良忠, 谢灵来. 沙棘果汁点浆法生产营养豆腐的工艺研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(3): 113-118.

[3] Xu M. The effect of seabuckthorn flavonoids against ultra-violet injury[J]. Chongqing Medicine, 2015, 33(2): 285-289.

[4] Zhao E. Investigation of microwave-assisted extraction of seabuckthorn flavonoids[J]. Food & Fermentation Industries, 2014, 30(12): 148-150.

[5] Jin-Mei L I. Determination of vitamin C in seabuckthorn fruits from tumote-inner mongolia by HPLC[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2008, 25(6): 1 265-1 268.

[6] 周张章, 周才琼, 阚健全. 沙棘的化学成分及保健作用研究进展[J]. 粮食与食品工业, 2005, 12(2): 15-18.

[7] 宫照斌, 袁怀波, 孟少华, 等. 沙棘 SOD 结构修饰及性质研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(11): 144-147.

[8] 李梅青, 张瑜, 代蕾莉, 等. Plackett-Burman 试验设计及响应面法优化超声辅助提取明绿豆 SOD 工艺[J]. 食品科学, 2015, 36(2): 69-74.

[9] Meng C L, Wang J Z. Optimization of ultrasound-assisted extraction technique of seabuckthorn seed oil by response surface methodology[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2008, 30(5): 118-122.

[10] 周巍熹. 沙棘系列产品开发研究[D]. 成都: 西华大学, 2014.

[11] Negi B, Dey G. Comparative analysis of total phenolic content in seabuckthorn wine and others selected wine [J]. World Academy of Science Engineering & Technology, 2009, 54(5): 99-102.

[12] 焦岩, 常影, 刘井权. 沙棘黄酮提取与分离技术研究综述[J]. 食品工业, 2012, 33(8): 115-118.

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0052-06

四补益青颗粒剂的制备及抗湿性研究

王 兰,赵 鹏,李雅明,杨文娟,焦 颖,杨义密,黎雅宁,周 聪

(陕西科技大学 食品与生物工程学院,陕西 西安 710021)

摘 要:以吸湿性、成型率、休止角等为考察指标,对四补益青颗粒剂的处方、成型工艺及抗湿性进行了研究.确定了四补益青颗粒剂的处方为混合辅料(乳糖:MCC=1.5:1):浸膏=4:1;最佳成型工艺为混合辅料(乳糖:MCC=1.5:1):浸膏=4:1 混合均匀,过 14 目筛,60℃干燥,整粒,即得.四补益青颗粒剂的临界相对湿度为 67.68%、成型率为 94.56%,休止角小于 30°,结果表明,该法制出的颗粒成型率高、溶解性好、流动性好,具有较好的抗湿性.
关键词:四补益青;颗粒剂;吸湿性
中图分类号:R943**文献标志码:**A

Study on preparation procedure and wet resistant of four tonic green granules

WANG Lan, ZHAO Peng, LI Ya-ming, YANG Wen-juan,
JIAO Ying, YANG Yi-mi, LI Ya-ning, ZHOU Cong

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Optimum forming process, moisture resistance of Four Tonic Green granules were selected with moisture rate,forming ratio and angle of repose as indexes. Optimum composition of prescription was: mixed materials (lactose : MCC = 1.5 : 1) : extract = 4 : 1; Preparation process was: mixed materials (lactose: MCC = 1.5 : 1) : extract = 4 : 1 mixed,over 14 mesh sieve,dried 1 h under 60℃,granulated. The critical relative humidity was 67.68%,the forming ratio was 94.56%,the angle of repose was less than 30°. Conclusion:under this process,prepared granule had high forming ratio,high dissolubility good flowability and low hygroscopicity.
Key words:four tonic green; granules; hygroscopic

0 引言

四补益青颗粒剂是在原汤剂的基础上研制而成的中药颗粒剂,原处方来源于民间验方,由“药食同源”的龙眼肉、黄精、枸杞等组成,具有抗疲劳、滋补肝肾、延缓衰老、提高免疫以及防未病等保健功效^[1-5]. 由于传统汤剂服药剂量大,携带、储存、运输等不便,而中药颗粒剂具有服用剂量小、服用方便等优点,故将其改为颗粒剂.

处方中的各味药材多糖含量高、易吸潮、制备难,

* 收稿日期:2017-10-04
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1089); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201510708167)
作者简介:王 兰(1963—),女,辽宁沈阳人,教授,研究方向:药物新剂型与新技术

因此本文以颗粒的成型率、吸湿率、休止角等为考察指标,对四补益青颗粒成型工艺及抗湿性进行研究。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

浸膏由陕西科技大学食品与生物工程学院实验室自制;乳糖、氯化钠、甘露醇(天津市科密欧化学试剂有限公司);可溶性淀粉、MCC、 β -CD、山梨醇、麦芽糖(天津市天力化学试剂有限公司)。

1.2 实验仪器

GZX-GF101-2-BS-II 型电热鼓风干燥箱,上海越进医疗器械有限公司;HH-2 型电热恒温水浴锅,北京科伟仪器有限公司;98-1-C 型数字控温电热套,天津市泰斯特仪器有限公司;BSA224S-CW 型电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 四补益青颗粒剂的制备

四补益青颗粒剂的制备方法为:辅料:浸膏=4:1 混合均匀,过 14 目筛,60℃干燥 1 h,整粒,即得(水分含量<8%)。

1.3.2 单一辅料的吸湿性与成型率考察^[6-9]

根据文献资料及预实验,选用乳糖、甘露醇、麦芽糖等 7 种辅料,分别过 100 目筛,各取约 2 g 平摊于干燥至恒重的称量瓶中,开盖置于干燥器中 12 h 以上脱湿平衡,备用。将底部盛有氯化钠过饱和溶液的玻璃干燥器置于室温 48 h,使其内部相对湿度为 72.5%,将上述装有辅料的称量瓶精密称定重量后置于干燥器中,于 0 h、4 h、8 h、12 h、24 h、48 h、72 h、96 h、120 h、144 h 精密称定称量瓶与辅料的重量,按下式计算吸湿百分率、绘制吸湿曲线,对单一辅料进行吸湿能力考察,筛选出抗湿性强的辅料。

$$\text{吸湿百分率}(\%) = \frac{A-B}{B} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:A—吸湿后浸膏粉的质量,g;B—吸湿前浸膏粉的质量,g。

将筛选出的辅料与浸膏混合制粒,以成型率、吸湿率为指标,考察制粒效果、吸湿能力,绘制吸湿曲线。

1.3.3 混合辅料的吸湿性与成型率考察^[6-9]

在单一辅料考察结果的基础上,将筛选出的 3 种辅料,分别两两混合(1:1)后与浸膏以 4:1 的比例按“1.3.1”中的方法制粒,以成型率、吸湿率为指标,考察制粒效果、吸湿能力,绘制吸湿曲线。

1.3.4 不同比例混合辅料的吸湿性与成型率考察^[8]

在混合辅料考察结果的基础上,选取抗湿性强、制粒效果及成型率较好的混合辅料,以不同比例混合后与浸膏粉混合后制粒,以成型率、吸湿率为指标,考察制粒效果、吸湿能力,绘制吸湿曲线。

1.3.5 颗粒的性能检查^[10-16]

按照《中国药典》2015 年版,以休止角(α)、成型率、溶化性等为考察指标,检查四补益青颗粒剂的性能。

(1)流动性的测定

颗粒流动性用休止角(α)表示。采用固定漏斗法测定休止角,将漏斗固定在铁架台上,漏斗口下缘与坐标纸的高度为 H ,小心地将颗粒沿漏斗壁倒入漏斗中直到坐标纸上形成的颗粒圆锥体尖端接触到漏斗口为止,由坐标纸测出圆锥底部的直径($2R$),计算出休止角 α 。由 $\text{Tga} = H(\text{高度})/R(\text{半径})$ 计算出 α 。

(2)成型率的测定

将颗粒剂充分干燥后取 30 g,精密称定,依次通过一号筛和五号筛,收集通过一号筛而不能通过五号筛的颗粒称重,计算成型率。

$$\text{成型率} = \frac{\text{通过一号筛而不能通过五号筛的颗粒质量}}{\text{浸膏粉与辅料的总质量}}$$

(2)

(3)溶化性的考察

按照《中国药典》2015 年版附录,颗粒剂项下溶化性检查标准,取供试品 10 g,接热水 200 mL,搅拌 5 min,观察颗粒溶化情况。

(4)临界相对湿度的测定

为保证产品质量,试验对四补益青颗粒的引湿性及临界相对湿度进行测定。配制不同相对湿度的饱和溶液,置于干燥器中,使形成各相对湿度环境,将颗粒干燥至恒重,在称量瓶底部放入厚度约 2 mm 颗粒。精密称定质量,置各相对湿度饱和溶液的干燥器中(称量瓶打开),于 25℃放置吸湿 96 h 后至恒重,精密称定,计算吸湿率,绘制曲线得出临界相对湿度。

2 结果与讨论

2.1 单一辅料的吸湿性与成型率考察

对 7 种辅料进行吸湿能力考察,每种辅料平行做 3 份,计算吸湿百分率,取均值。以时间为横坐标,吸湿百分率为纵坐标绘制吸湿曲线。结果如图 1 所示。

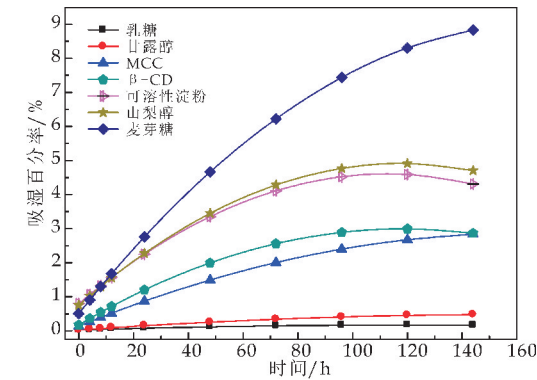


图 1 单一辅料吸湿曲线

表 1 单一辅料吸湿数据

辅料	吸湿方程	R^2	吸湿加速方程	初始吸湿速度 /(%/h)	吸湿加速度 /(%/h ²)	平衡吸湿量 /%
乳糖	$W=-0.000\ 009\ 6t^2+0.002\ 3t+0.027\ 4$	0.969\ 1	$r=-0.000\ 019t+0.002\ 3$	0.002\ 3	-0.000\ 019	0.052\ 0
甘露醇	$W=-0.000\ 017t^2+0.005\ 6t+0.022\ 7$	0.995\ 0	$r=-0.000\ 034t+0.005\ 6$	0.005\ 6	-0.000\ 034	0.223\ 7
MCC	$W=-0.000\ 1t^2+0.033\ 2t+0.130\ 5$	0.995\ 3	$r=-0.000\ 2t+0.033\ 2$	0.033\ 2	-0.000\ 200	2.886\ 1
β-CD	$W=-0.000\ 2t^2+0.047\ 5t+0.175\ 1$	0.995\ 9	$r=-0.000\ 4t+0.047\ 5$	0.047\ 5	-0.000\ 4	2.995\ 7
可溶性淀粉	$W=-0.000\ 3t^2+0.067\ 6t+0.799\ 2$	0.975\ 3	$r=-0.000\ 6t+0.067\ 6$	0.067\ 6	-0.000\ 6	4.607\ 7
山梨醇	$W=-0.000\ 3t^2+0.070\ 7t+0.747\ 5$	0.991\ 1	$r=-0.000\ 6t+0.070\ 7$	0.070\ 7	-0.000\ 6	4.920\ 0
麦芽糖	$W=-0.000\ 3t^2+0.101t+0.506\ 3$	0.996\ 2	$r=-0.000\ 6t+0.101$	0.101\ 0	-0.000\ 6	9.005\ 6

初始吸湿速度反映药物开始时的吸湿速度,吸湿加速度取决于辅料本身的吸湿能力和吸湿基团的分布.平衡吸湿量越小,抗湿性越强.

经分析可知,7 种辅料中抗湿性强的为乳糖、MCC、甘露醇.将这 3 种辅料分别与浸膏混合制粒,观察制粒效果,计算成型率.结果见表 2 所示.

表 2 单一辅料制粒效果

辅料	外观性状	制粒效果	成型率/%
乳糖	液化	软材适宜,易粘结 筛网,颗粒较硬	91.54
甘露醇	结块,无流动性	软材适宜,细粉较多, 硬度较低	85.78
MCC	无变化,无流动性	软材适宜,细粉较多, 硬度适中	89.23

对 7 种辅料的吸湿曲线进行一元二次线性回归,得出线性吸湿方程、初始吸湿速度、吸湿加速度及吸湿平衡量.结果见表 1 所示.

由表 1 可知,各辅料的初始吸湿速度为:乳糖<甘露醇<MCC<β-CD<可溶性淀粉<山梨醇<麦芽糖;吸湿加速度为:乳糖<甘露醇<MCC<β-CD<可溶性淀粉=山梨醇=麦芽糖;平衡吸湿量为:乳糖<甘露醇<MCC<β-CD<可溶性淀粉<山梨醇<麦芽糖.

测定颗粒的吸湿率,绘制吸湿曲线,结果如图 2 所示.

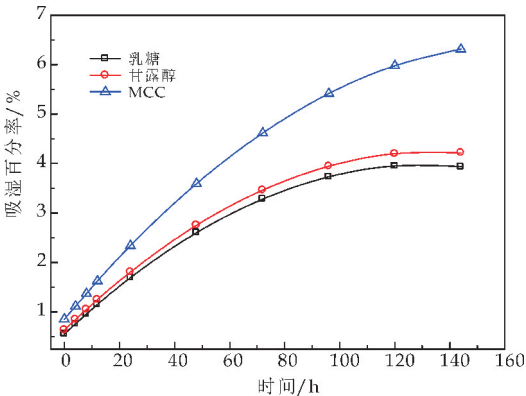


图 2 单一辅料制粒的吸湿曲线

对图 2 吸湿曲线进行处理,结果见表 3 所示.

表 3 单一辅料吸湿数据

辅料	吸湿方程	R^2	吸湿加速方程	初始吸湿速度 /(%/h)	吸湿加速度 /(%/h ²)	平衡吸湿量 /%	外观性状
乳糖	$W=-0.000\ 2t^2+0.052\ 3t+0.553\ 3$	0.993\ 4	$R=-0.000\ 4t+0.052\ 3$	0.052\ 3	-0.000\ 4	3.97	有液化现象
甘露醇	$W=-0.000\ 2t^2+0.053\ 7t+0.633\ 3$	0.991\ 1	$R=-0.000\ 4t+0.053\ 7$	0.053\ 7	-0.000\ 4	4.23	有结块现象
MCC	$W=-0.000\ 2t^2+0.066\ 7t+0.853\ 3$	0.975	$R=-0.000\ 4t+0.066$	0.066\ 7	-0.000\ 4	6.41	外观无明显变化

由表 2 和表 3 分析可知,乳糖、甘露醇二者吸湿量较 MCC 小,但乳糖有液化现象,甘露醇有结块现象,而 MCC 能很好地保持颗粒的形状。

2.2 混合辅料的吸湿性与成型率考察

将 MCC、乳糖、甘露醇两两混合(1 : 1)后与浸膏以 4 : 1 的比例按上述方法制粒,实验过程同单一辅料考察相同。观察制粒效果,计算成型率,结果见表 4 所示。

表 4 混合辅料制粒效果

辅料	制粒效果	成型率/%
MCC+乳糖	软材适宜,颗粒细粉较多,硬度适中颜色加深	91.23
MCC+甘露醇	软材适宜,颗粒细粉多,硬度不够,结块	85.78
乳糖+甘露醇	软材较硬,易粘筛网,颗粒较硬,液化	89.54

测定颗粒的吸湿率,绘制吸湿曲线,结果如图 3 所示。

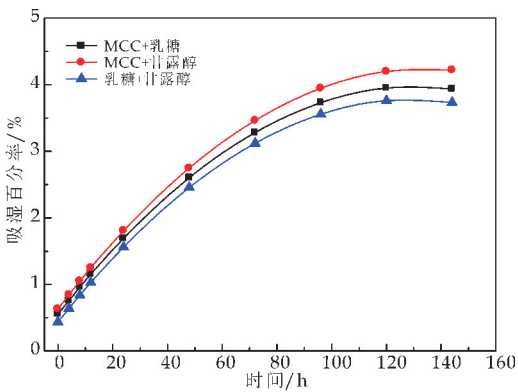


图 3 混合辅料吸湿曲线

对图 3 吸湿曲线进行处理,结果见表 5 所示。

表 5 混合辅料吸湿数据

辅料	吸湿方程	R ²	吸湿加速方程	初始吸湿速度 /(%/h)	吸湿加速度 /(%/h ²)	平衡吸湿量 /%	外观性状
MCC+乳糖	$W = -0.000\ 2t^2 + 0.052\ 3t + 0.553\ 3$	0.993\ 4	$R = -0.000\ 4t + 0.052\ 3$	0.052\ 3	-0.000\ 4	3.97	颜色加深
MCC+甘露醇	$W = -0.000\ 2t^2 + 0.053\ 7t + 0.633\ 3$	0.991\ 1	$R = -0.000\ 4t + 0.053\ 7$	0.053\ 7	-0.000\ 4	4.23	有结块现象
乳糖+甘露醇	$W = -0.000\ 2t^2 + 0.051\ 7t + 0.435\ 9$	0.988\ 9	$R = -0.000\ 4t + 0.051\ 7$	0.051\ 7	-0.000\ 4	3.78	有液化现象

由表 5 可知,吸湿速度为:(MCC+乳糖)<(乳糖+甘露醇)<(MCC+甘露醇);吸湿加速度均相同;平衡吸湿量为:(MCC+乳糖)<(乳糖+甘露醇)<(MCC+甘露醇)。乳糖和甘露醇与 MCC 和乳糖平衡吸湿率相差不大,从颗粒吸湿后的外观性状来看,由 MCC 和乳糖制得的颗粒外观性状最佳,无液化或结块现象,制粒效果较其它两种混合辅料好,故确定混合辅料为 MCC 和乳糖,需进一步考察 MCC 和乳糖的比例。

2.3 不同比例混合辅料的吸湿性与成型率考察

将 MCC 和乳糖按不同比例混合后与浸膏粉混合制粒,实验过程同单一辅料考察相同。观察制粒效果,计算成型率,结果见表 6 所示。

从颗粒的制粒效果和成型率来看:随着乳糖含量的增加,颗粒粘筛网的情况逐渐改善,但颗粒的细粉也逐渐增多,硬度也随之降低,成型率在比例为 MCC : 乳糖=1 : 1.5 时最佳。

测定颗粒的吸湿率,绘制吸湿曲线,结果如图 4 所示。

表 6 不同比例混合辅料制粒效果

编号	MCC : 乳糖	制粒效果	成型率/%
1	1 : 0.5	软材适宜,细粉多,硬度不够	87.97
2	1 : 1	软材适宜,细粉较多,硬度适中	89.37
3	1 : 1.5	软材适宜,细粉少,硬度适中	94.56
4	1 : 2	软材较硬,粘筛筛网,颗粒较硬	84.78
5	1 : 1.25	软材适宜,细粉较多,硬度适中	91.47
6	1.5 : 1	软材适宜,细粉较多,硬度适中	90.23
7	1.25 : 1	软材适宜,细粉较多,硬度适中	90.69

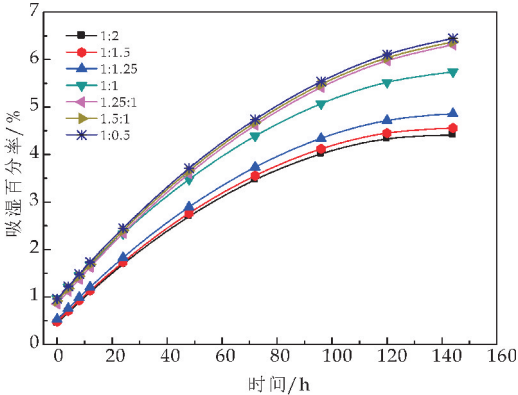


图 4 不同比例混合辅料吸湿曲线

对图 4 混合辅料吸湿曲线进行分析,结果见表 7 所示。

表 7 不同比例混合辅料吸湿数据

辅料 (MCC : 乳糖)	吸湿方程	R^2	吸湿加速方程	初始吸湿速度 /(%/h)	吸湿加速度 /(%/h ²)	平衡吸湿量 /%	外观性状
1 : 2	$W = -0.000\ 2t^2 + 0.056\ 3t + 0.451\ 2$	0.991\ 1	$R = -0.000\ 4t + 0.056\ 3$	0.056\ 3	-0.000\ 4	4.41	有液化倾向
1 : 1.5	$W = -0.000\ 2t^2 + 0.057\ 1t + 0.480\ 3$	0.992\ 3	$R = -0.000\ 4t + 0.057\ 1$	0.057\ 1	-0.000\ 4	4.56	外观无明显变化
1 : 1.25	$W = -0.000\ 2t^2 + 0.058\ 9t + 0.527\ 8$	0.984\ 0	$R = -0.000\ 4t + 0.058\ 9$	0.058\ 9	-0.000\ 4	4.88	颜色略加深
1 : 1	$W = -0.000\ 2t^2 + 0.062t + 0.961\ 5$	0.988\ 2	$R = -0.000\ 4t + 0.062$	0.062	-0.000\ 4	5.66	颜色加深
1.25 : 1	$W = -0.000\ 2t^2 + 0.066\ 7t + 0.853\ 3$	0.975\ 1	$R = -0.000\ 4t + 0.066\ 7$	0.066\ 7	-0.000\ 4	6.41	外观无明显变化
1.5 : 1	$W = -0.000\ 2t^2 + 0.066\ 7t + 0.913\ 5$	0.989\ 2	$R = -0.000\ 4t + 0.066\ 7$	0.066\ 7	-0.000\ 4	6.47	颜色加深
1 : 0.5	$W = -0.000\ 2t^2 + 0.066\ 9t + 0.958\ 3$	0.989\ 7	$R = -0.000\ 4t + 0.066\ 9$	0.066\ 9	-0.000\ 4	6.55	颜色加深

从图 4 和表 7 可得,浸膏与不同比例(MCC+乳糖)混合辅料混合,制得颗粒的吸湿加速度几乎相同,初始吸湿速度为:(MCC : 乳糖=1 : 2)<(MCC : 乳糖=1 : 1.5)<(MCC : 乳糖=1.25 : 1)<(MCC : 乳糖=2.5 : 1)<(MCC : 乳糖=1 : 1)<(MCC : 乳糖=1 : 0.5)<(MCC : 乳糖=1.5 : 1),平衡吸湿量和颗粒的外观有较大差别,平衡吸湿量为:(MCC : 乳糖=1 : 2)<(MCC : 乳糖=1 : 1.5)<(MCC : 乳糖=1 : 1.25)<(MCC : 乳糖=1 : 1)<(MCC : 乳糖=1.25 : 1)<(MCC : 乳糖=1.5 : 0.5)<(MCC : 乳糖=1 : 1.5)。

分析实验结果发现:随着乳糖比例的增大,颗粒的平衡吸湿量逐渐降低,抗湿性逐渐增强,当乳糖的量增加到一定的程度时,颗粒的平衡吸湿量变化趋于平衡状态且出现液化倾向。而随着 MCC 比例的增大,颗粒的平衡吸湿量较大,但实验中发现当 MCC 与乳糖比例适中时,既有较高的抗湿性又能保持较好的颗粒状态。

综合制粒效果、颗粒的成型率、吸湿性和外观性状,确定处方 MCC : 乳糖=1 : 1.5 为最优辅料配比,即浸膏 : 混合辅料(MCC : 乳糖=1 : 1.5)=1 : 4,所制得颗粒能保持较好的颗粒状态,成型率为 94.56%。

2.4 颗粒的性能检查

在前期试验的基础上,取规定量浸膏粉与辅料(MCC : 乳糖=1 : 1.5)混合均匀(浸膏 : 混合辅料=1 : 4),以休止角(α)、成型率、溶化性等为指标对所制得的颗粒进行综合评价。

2.4.1 流动性的测定

按照章节 1.3.5 中(1)所述方法,依次测定三

批颗粒的流动性,结果见表 8 所示。

表 8 颗粒流动性考察结果

批次	圆锥高 H/cm	底部直径 $2R/\text{cm}$	休止角 $\alpha/(\text{^\circ})$
1	2.2	4.6	25.56
2	2	5.6	19.65
3	1.9	4.1	24.86

休止角越小,流动性越好。一般认为 $\alpha \leq 30\text{^\circ}$ 流动性好,从表 8 可知,混合辅料(MCC : 乳糖=1 : 1.5)制得的颗粒流动性好。

2.4.2 成型率的测定

按照章节 1.3.5 中(2)所述方法测定颗粒的成型率,结果见表 9 所示。

表 9 颗粒成型率考察结果

批次	样品量/g	不能通过一号筛与能通过五号筛的总和/g	所占百分比/%
1	10	0.71	7.1
2	10	0.35	3.5
3	10	0.16	1.6

不能通过一号筛和能通过五号筛的颗粒及粉末总和占比越小,颗粒成型性越好。根据表 9 可得,占比均小于 15%,由此说明混合辅料(MCC : 乳糖=1 : 1.5)制得的颗粒成型率好。

2.4.3 溶化性的考察

按照《中国药典》2015 年版附录^[10],颗粒剂项下溶化性检查标准对四补益青颗粒剂进行检查,结果见表 10 所示。

表 10 溶化性结果

批次	样品量/g	溶解速度/min	澄清度
1	10	<5	少量白色异物
2	10	<5	少量白色异物
3	10	<5	少量白色异物

溶解速度越快,澄清度越好,可见异物越少,说明颗粒的溶化性越好。从表 10 可知,混合辅料(MCC : 乳糖=1 : 1.5)制得的颗粒溶解性好。

2.4.4 临界相对湿度的测定

按照章节 1.3.5 中(4)所述方法,配制不同相对湿度饱和溶液,计算吸湿率.以吸湿率为纵坐标,相对湿度为横坐标作图,根据做图法得出各处的临界相对湿度值.结果见表 11 和图 5 所示.

表 11 颗粒 CRH 的测定数据

恒湿溶液	相对湿度/%	颗粒吸湿率/%
54%	28.56	0.68
48%	40.54	0.72
44%	48.54	1.28
溴化钠	57.7	2.39
氯化钠	75.28	6.61
氯化钾	84.26	12.77
硝酸钾	92.48	18.35

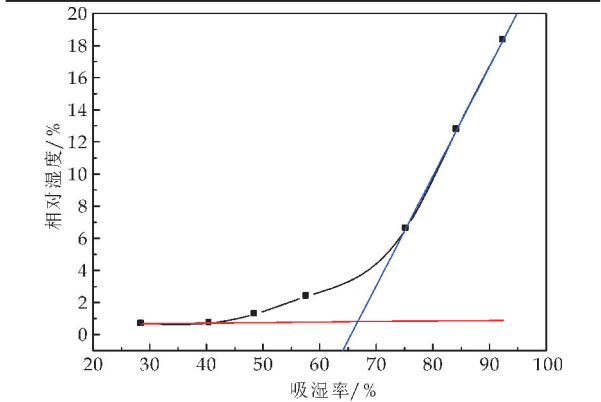


图 5 四补益青颗粒在不同温度下的吸湿率

由图 5 中曲线作切线,切线相交处向横轴做垂线,即得临界相对湿度为 67.68%,而浸膏直接干燥得到的浸膏粉临界相对湿度为 55.55%,前者与后者相对临界相对湿度提高了 12.18%,这说明添加一定量辅料后,颗粒的抗湿性能够得到改善.

3 结论

通过测定吸湿性、成型率等指标确定了四补益青颗粒剂的处方为混合辅料(乳糖:MCC=1.5:1):浸膏=4:1.成型工艺为混合辅料:浸膏=4:1混合均匀,过 14 目筛,60℃干燥,整粒,得到抗湿性强、成型率高的颗粒.综合性能指标考察结果,说明四补益

青颗粒剂符合要求,且制备工艺简单可行.

参考文献

[1] 贺 寅.龙眼多糖制备工艺及其抗氧化活性研究[D].北京:中国农业科学院,2011.

[2] 李 丽,田丽娜,任振兴,等.黄精多糖的结构分析及功能活性研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2015,21(15):231-234.

[3] 杨华杰,龚千锋.黄精炮制研究的进展[J].中国实验方剂学杂志,2017,23(3):216-222.

[4] 徐兵兵,于勇杰,吴 帆,等.黄精多糖研究综述[J].中国野生植物资源,2015,34(4):38-46.

[5] 如克亚·加帕尔,孙玉敬,钟烈州,等.枸杞植物化学成分及其生物活性的研究进展[J].中国食品学报,2013,13(8):161-172.

[6] 范凌云,余 琰,高建德,等.不同辅料对三黄粉吸湿性的影响[J].中成药,2015,37(12):2 764-2 766.

[7] 杨 晶,汤成成,王雅洁,等.辅料和粒径对黄芪浸膏吸湿性影响的研究[J].中国现代应用药学,2017,34(2):235-241.

[8] 刘志刚,李雪玲,李沙沙,等.常见药用辅料对毛冬青总黄酮吸湿性的影响[J].中国实验方剂学杂志,2014,20(1):24-27.

[9] 常美月,石 光,谭美月,等.不同辅料对人参提取物吸湿性影响研究[J].中国民族民间医药,2015,24(4):12-16.

[10] 中华人民共和国国家药典委员会.中华人民共和国药典(第一部)[M].北京:中国医药科技出版社,2015.

[11] 李 茜,蒋宇宇,张 刚,等.太芪培元颗粒的成型工艺优选[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(16):34-36.

[12] 王二丽,郭素华,许 飞.养心安神颗粒成型的工艺研究[J].福建中医药大学学报,2013,23(6):36-41.

[13] 何 萍,黄红英,贾守宇.藏药景天掌参复方颗粒制剂成型工艺的实验研究[J].时珍国医国药,2015,26(12):2 919-2 920.

[14] 宋伯敏,毛跟年,郭 倩.速溶阿胶颗粒的制备工艺研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2011,29(5):31-34.

[15] 戴国梁,朱立静,宗 阳,等.芍药颗粒剂制备工艺及质量标准[J].安徽科技学院学报,2016,30(4):31-34.

[16] 薛志红.参芪养心颗粒制备工艺及质量标准研究[D].合肥:安徽中医药大学,2016.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0058-05

酮肼交联聚丙烯酸酯纸张表面 施胶剂的制备及性能研究

覃蜀迪¹, 沈一丁¹, 朱 科²

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 渭南师范学院 化学与材料学院, 陕西 渭南 714099)

摘 要:采用无皂乳液聚合法,制备得到了一系列阴离子型乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯(AAEM)及己二酸二酰肼(ADH)交联的聚丙烯酸酯微乳液(AAPA),并深入研究了酮肼交联密度对乳液及纸张性能的影响.通过核磁碳谱(C^{13} NMR)及傅里叶红外光谱(FT-IR)证明了所合成的乳液与设计结构相符;采用扫描电镜(SEM)与原子力显微镜(AFM)对施胶纸张的微观结构进行表征,结果显示 AAPA 乳液可在纸张表面和内部进行交联形成致密的网络结构,提高纤维间的结合力和纸张平滑度.当酮肼交联单体 AAEM 含量为 5.28%(摩尔分数,下同),ADH 含量为 3.24%时,表面施胶后的纸张性能相对淀粉施胶纸样有明显提升,干湿强度分别提高 109.09%和 277.49%,耐折度提高了 208%.

关键词:聚丙烯酸酯微乳液;酮肼交联;表面施胶;耐折度
中图分类号:TS727⁺.2 **文献标志码:**A

Study of preparation and properties of ketone-hydrazide crosslinking polyacrylate paper sizing agents

QIN Shu-di¹, SHEN Yi-ding¹, ZHU Ke²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry and Materials, Weinan Normal University, Weinan 714099, China)

Abstract: A series of polyacrylate microemulsion were prepared with anionic acetoacetoxyethyl methacrylate (AAEM) and adipic acid dihydrazide (ADH) crosslinking by Soap-free emulsion polymerization, which can be used to enhance the paper's surface performance as a surface sizing agents. The effect of the amount of AAEM on emulsion and sizing performance of the paper were systematically studied. The results indicated when the molar percentage of AAEM and ADH were 5.28% and 3.24%, respectively, the performance of paper surface sizing has improved significantly compared to starch sizing, wet and dry strength increased by 47.6%, 247.3%, folding endurance increased by 93.3%, and water contact angle also increased significantly. In addition, NMR and FT-IR results showed that: double bond monomer was successfully bonded to the acrylate polymer, and the appearance of hydrazone con-

* 收稿日期:2017-08-30
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2015KJXX-35)
作者简介:覃蜀迪(1989—),男,四川遂宁人,在读博士研究生,研究方向:纸基材料的功能化

firmed the crosslinking reaction of ketone with hydrazine occurs. SEM showed that, the emulsion can crosslinked a dense network structure in the surface and inside the paper to improve the bonding strength between the fibers. Atomic force microscopy showed that: the surface of paper is smooth and showed good hydrophobicity after sizing.

Key words: polyacrylate; ketone-hydrazide crosslinking; paper sizing agents; folding endurance

0 引言

聚丙烯酸酯乳液具有良好的粘合性、成膜性和耐候性等优点^[1-5],同时其以水作为分散介质,符合环境保护的需要而在涂料、粘合剂、油墨等领域的研究取得了长足的进步^[6-8]. 随特种纸张产业的发展,具有高物理强度和优异的纤维结合力的表面施胶剂是纸张化学品研究的重点方向. 聚丙烯酸酯乳液以其成膜性强、分子结构可控等优点,成为了特种纸张表面施胶剂研发的重点领域^[9-11],目前,以聚丙烯酸酯乳液作为纸张表面施胶剂的研究主要从阳离子型聚合物乳液和有机氟硅改性入手^[12,13],而对表面施胶剂交联结构及交联密度的研究较少. 本文采用无皂乳液聚合法,制备了一系列不同阴离子型乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯(AAEM)及己二酸二酰肼(ADH)交联的聚丙烯酸酯微乳液,研究了酮肼交联密度对聚丙烯酸酯乳液及施胶性能相关性的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

(1)主要原料:原纸,木棉混浆纸,定量 90 g/m²,成都金鼎安全印制有限公司;丙烯酸羟丙酯(HPA),天津市化学试剂六厂,CP;偶氮二异丁腈(AIBN),上海山浦化工有限公司,CP;甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯酸丁酯(BA),天津市福晨化学试剂研究所,AR;丙烯酸(AA),天津市福晨化学试剂厂,AR;三乙胺(TEA),天津市致远化学试剂有限公司,AR;异丙醇(IPA),天津市天力化学试剂有限公司,AR;γ-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570),济南铭扬化工有限公司,工业级;乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯(AAEM),长沙晶康新材料科技有限公司,工业级;己二酸二酰肼(ADH),启东市宇林化工厂,CP;淀粉,沁阳市新兴化工有限公司,工业级.

(2)主要仪器:滚式涂布机,型号 K303,英国 RK 公司;核磁共振波谱仪(NMR),型号 ADVANCEⅢ,德国布鲁克公司;傅里叶红外光谱仪

(FTIR),型号 VECTOR-22,德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(SEM),型号 S4800,日本理学公司;抗张强度测试仪,型号 062/969921,瑞典 L&W 公司;电脑测控耐折度仪,型号 DCP-MIT135,四川长江造纸仪器有限责任公司.

1.2 反应型聚丙烯酸酯微乳液的制备

按照表 1 将计量的 AA、HPA、BA、MMA、KH570、AAEM,作为溶剂的 IPA 和引发剂 AIBN 一并加入装有搅拌器、温度计、冷凝回流管的四口烧瓶中,在 80 ℃ 的条件下反应 4 h,然后冷却至室温,滴加入三乙胺,中和 10 min,之后在 3 000 r/min 搅拌下缓慢加入 80 ℃ 去离子水进行分散,在充分搅拌下用三乙胺调节 pH 值为 8~9,然后加入计量的 ADH,搅拌约 30 min 后得到固含量为 25%的聚丙烯酸酯微乳液(AAPA). 其酮肼交联反应过程如图 1 所示.

表 1 聚丙烯酸酯的合成配方 (单位:g)

Sample	AA	MMA	BA	HPA	KH570	AAEM	TEA	AIBN	IPA	ADH
AAPA0	1	15	10	7.5	1	0	1.41	1.035	18	0
AAPA1	1	15	10	7.5	1	1	1.41	1.065	18	0.5
AAPA2	1	15	10	7.5	1	2	1.41	1.095	18	1
AAPA3	1	15	10	7.5	1	3	1.41	1.125	18	1.5
AAPA4	1	15	10	7.5	1	4	1.41	1.155	18	2
AAPA5	1	15	10	7.5	1	5	1.41	1.185	18	2.5

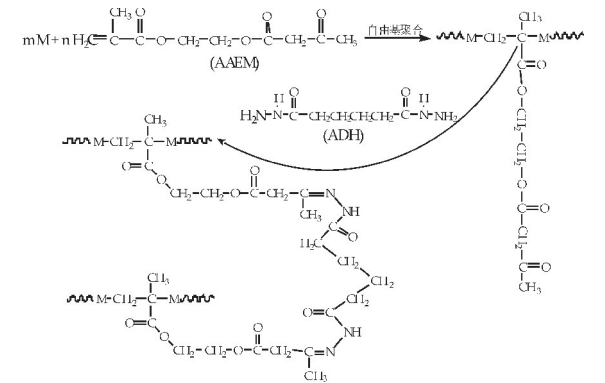


图 1 AAPA 聚丙烯酸酯乳液合成工艺

1.3 胶膜的制备

参考聚合物成膜机理^[14],配制固含量 20%乳液,准确称取 20 g 倒入聚四氟乙烯模板上,室温静置 7 d,自然风干,再放入真空干燥箱于 60 ℃ 下烘 2 h 后,取出放入干燥器中保存待用.

1.4 表面施胶

表面施胶:将 AAPA 乳液配至固含量 10% 的施胶液进行表面施胶.将纸张一端固定在涂布机上,倾倒适量质量分数为 10% 的施胶剂,开动施胶辊,使共聚物溶液均匀涂在纸上,再经压光机压光,烘干.采用 10% 的淀粉溶液作为对比样^[15],施胶工艺同 AAPA 施胶工艺.恒温恒湿平衡 4 h 后进行纸张水接触角、耐折度、干湿强度的测试.

1.5 结构与性能表征

1.5.1 核磁共振分析

以二甲基亚砷(DMSO)为溶剂,以四甲基硅烷(TMS)为内标,测定 AAPA4 共聚物的 C^{13} NMR 谱图.

1.5.2 红外光谱表征

采用涂膜制样,扫描范围为 4 000~5 00 cm^{-1} ,于室温测定.

1.5.3 纸张表面接触角测试

利用接触角测量仪测量在纸张表面上附着的水滴的接触角 θ .

1.6 纸张性能的测试

1.6.1 纸张干湿强度测定

将待测纸张剪成 15 mm×100 mm 样品,按照 GB/T12914-2008 的测定方法进行干湿拉力测定.

1.6.2 耐折度测试

将待测纸样剪成 15 mm×150 mm 样品,按照 GB/T1538-1979 的测定方法,测定值为双折次数.

1.6.3 扫描电镜(SEM)观测

将待测纸张裁成 3 mm×5 mm 样品,粘贴在导电胶带上,喷金处理后进行观察,测试时加速电压选择 5 kV.

2 结果与讨论

2.1 核磁分析

图 2 为 AAPA4 的 C^{13} NMR 图谱.由 C^{13} NMR 图中曲线可知,在 $\delta=120\sim130$ 处没有出峰,这说明共聚物分子链没有未聚合的碳碳双键;化学位移 $\delta=174.57$ 为酯羰基 $-C=O$ 中 C 原子的化学位移, $\delta=63.73$ 为与酯基中的 $C-O$ 相连的 $-CH_2-$ 的 C 原子的化学位移;化学位移 $\delta=164.59$ 为 $-C=N-$ (脞) 中 C 原子的化学位移, $\delta=18.45$ 为与脞基中的 $-C=N$ 相连的 $-CH_2-$ 的 C 原子的化学位移且在 $\delta=195\sim220$ 处没有出现酮碳基的吸收峰,说明酮碳基与脞发生了交联反应; $\delta=29.95$ 为 $-C_4H_9$ 中 $-CH_2-$ 的 C 原子的化学位移, $\delta=21.95$ 为 $-C_4H_9$ 中与 $-CH_3$ 相邻的 $-CH_2-$ 的 C 原子的化

学位移, $\delta=13.40$ 为 $-CH_3$ 的 C 原子的化学位移,这说明共聚物分子链中含有 BA 的 $-COOC_4H_9$ 链段; $\delta=60.17$ 为 $-CH_2CH(OH)CH_3$ 中与 $-OH$ 相连的 $-CH-$ 的 C 原子的化学位移,这说明共聚物分子链中含有 HPA 的 $-COOCH_2CH(OH)-CH_3$ 链段.综合上述分析, C^{13} NMR 图谱证明了无 $C=C$ 的存在,表明了双键单体成功的键接到丙烯酸酯聚合物上,且脞的出现证实了酮碳基与脞发生了交联反应.

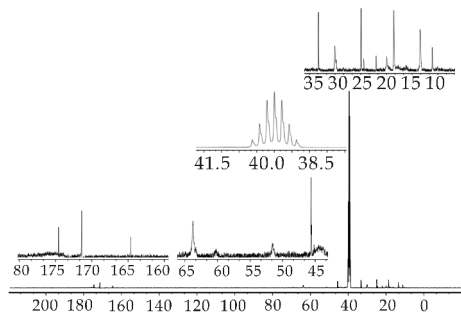


图 2 AAPA4 的 C^{13} NMR 谱图

2.2 红外分析

图 3 为 AAPA 系列聚丙烯酸共聚物的 FTIR 图.由图 3 可知,在波数为 3 287 cm^{-1} 处为 $-OH$ (缔合)和 $-NH$ (缔合)的伸缩振动,在 2 957 cm^{-1} 和 2 873 cm^{-1} 处分别为饱和烷基 $-CH_3$ 中 $C-H$ 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰;位于 1 727 cm^{-1} 、1 451 cm^{-1} 的峰分别为酯基中 $C=O$ 的特征吸收峰和与酯基中的 $C-O$ 相连的 $-CH_2-$ 中的 $C-H$ 键的弯曲振动吸收峰;在 1 237 cm^{-1} 和 1 161 cm^{-1} 处分别为酯基中的 $C-O-C$ 的不对称和对称伸缩振动吸收峰;在 1 531 cm^{-1} 左右出现了酰胺基中 $C-N-H$ 的弯曲振动吸收峰;在 1 665 cm^{-1} 处出现了 $C=N$ (脞)的伸缩振动吸收峰,这说明酮碳基与脞发生了交联反应.同时,在 1 638 cm^{-1} 处均不存在 $C=C$ 键的吸收峰,表明带双键单体均成功的键接到丙烯酸酯聚合物上.

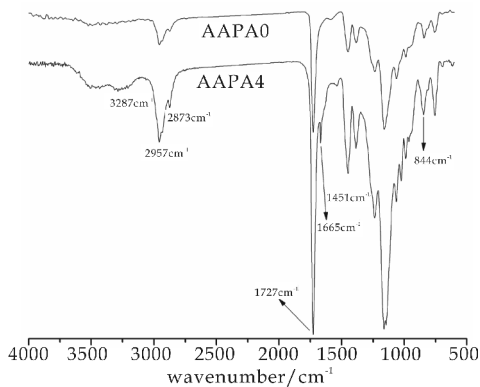


图 3 AAPA 的 FTIR 谱图

2.3 接触角分析

图 4 为不同施胶剂纸张的接触角图. 由图 4 可知, 未经过任何处理的纸张表面粗糙, 接触角为 0° (图 4(a)); 经淀粉液表面施胶处理后纸张粗糙度有所下降, 接触角为 89.05° (图 4(b)); 经未加入酮肼的聚丙烯酸酯微乳液施胶处理后, 纸张表面较为平整光滑, 接触角为 109.13° (图 4(c)); 而经发生酮肼交联反应的聚丙烯酸酯微乳液施胶处理后, 纸张表面平整光滑程度进一步增强, 接触角达到了 122.16° (图 4(d)), 纸张疏水性更好. 这是因为聚丙烯酸酯微乳液上引入的酮羰基与肼发生室温自交联反应脱水生成脘, 可以在纸张表面交联形成较为致密的涂膜结构, 使纸张表面平整光滑, 有效的阻止水分子向纸张内部扩散, 使纸张表现出较好的疏水性.

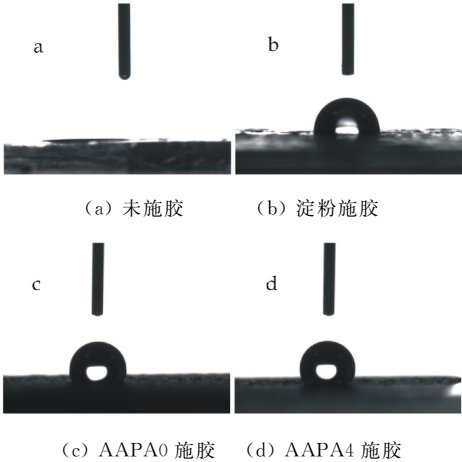


图 4 接触角图像

2.4 施胶剂对纸张干湿强度的影响

图 5 为不同施胶剂时纸张干湿强度曲线图. 由图 5 可知, 空白滤纸干湿强度在淀粉施胶后均有上升, 干强度由 65.23 N 上升到 98.01 N , 湿强度由 15.15 N 上升到 20.17 N , 这是因为淀粉液能够留在纤维上或渗入纸纤维间隙, 在纤维间和纸张表面形成了连续的淀粉薄膜, 提高了纸张的干强度, 并且淀粉多糖结构与纤维表面的羟基形成氢键作用, 减弱了水对纸张的侵蚀作用, 所以湿强度提高. 而经过 AAPA 乳液施胶后纸张干湿强度均明显上升, 在 AAPA4 施胶剂的纸张干湿强度分别达到了最大值 136.39 N 和 57.19 N , 相比原纸分别提高了 109.09% 和 277.49% ; 继续增加酮肼交联密度, 纸张湿强度下滑明显, 降低到 50.17 N , 这是因为 AAEM 中的酮羰基能够与肼发生室温自交联反应, 可以增强纸纤维之间的粘结强度, 使纸张强度上升, 而 AAEM 过多导致涂膜脆性增加, 降低了

纸张强度.

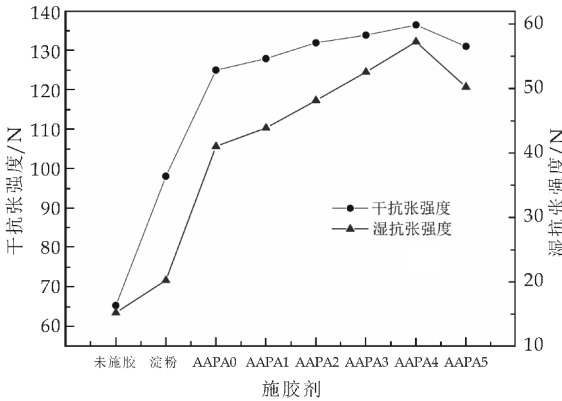


图 5 施胶剂对纸张干湿强度的影响

2.5 施胶剂对纸张耐折度的影响

图 6 为不同施胶剂时纸张耐折度的变化曲线图. 由图 6 可知, 未添加施胶剂时, 纸张的耐折度为 137 次, 采用淀粉施胶时, 纸张耐折度上升到 221, 淀粉中含有较多的羟基, 能在纸张表面形成一层淀粉膜, 且能够渗入纸纤维间隙通过氢键增强纤维间结合力^[16], 而采用 AAPA 施胶液施胶后, 纸张的耐折度相较于淀粉有了明显上升, 在 AAPA3 时, 耐折度达到了 454 次, 相比空白样品提高了 231% , 之后随着 AAEM 用量的增加耐折度有小幅度的下降, 这是因为 AAEM 过多导致酮羰基与肼交联过度, 使得涂膜韧性下降, 脆性增加, 从而降低了纸张的耐折度. 结合纸张干湿强度结果, 考虑 AAPA4 施胶剂具有最佳的施胶效果, 干湿强度分别提高 109.9% 和 277.49% , 耐折度提高了 208% .

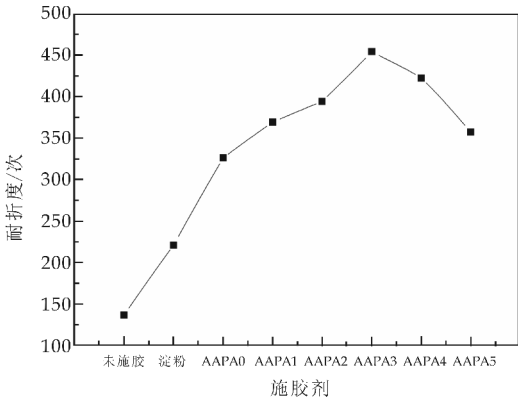


图 6 施胶剂对纸张耐折强度的影响

2.6 扫描电镜分析

图 7 为不同施胶液纸张 SEM 图. 由图 7 可知, 未经过任何处理的滤纸表面松散多孔, 纤维之间只是机械的交织缠绕, 纸张纤维间有明显的孔隙 (图 7(a)); 经淀粉液表面施胶处理后孔隙间距有所减

小(图 7(b));经未加入酮肼的聚丙烯酸酯微乳液施胶处理后,纸纤维之间的结合较致密,孔隙减小较明显(图 7(c));而经发生酮肼交联反应的聚丙烯酸酯微乳液施胶处理后,纤维与纤维几乎无孔隙,乳液在纸张表面形成一层连续致密的膜(图 7(d)).这是因为聚丙烯酸酯微乳液施胶液会渗透在纸层的纤维与纤维之间,其引入聚丙烯酸酯链段上的 AAEM 会通过螯合作用与纸张中的铝、铁等金属阳离子产生螯合作用^[17],可提高纸张纤维间的结合力,促使细小的纤维之间互相粘结成片然后和较粗的纤维贯串起来,而且在成膜物质上引入的酮羰基与肼发生室温自交联反应脱水生成脘,可以在纸张表面或者内部进行交联形成致密的网络结构,增强纸纤维之间的粘结强度,使纸张纤维间几乎无孔隙,形成连续的整体。

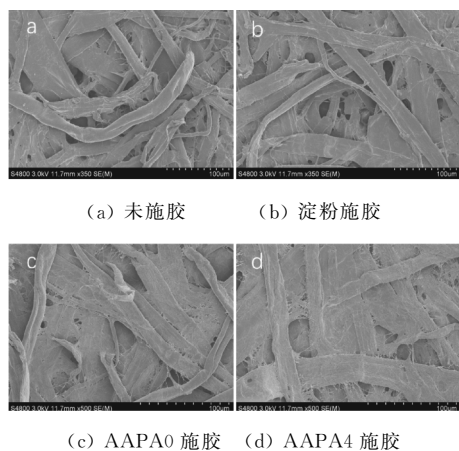


图 7 扫描电镜图像(放大倍数 500)

3 结论

采用无皂乳液聚合法,通过 AAEM 改性聚丙烯酸酯微乳液,研究表明:

(1) C^{13} NMR 图谱和 FTIR 图证明酮羰基与肼发生了交联反应;SEM 说明了聚丙烯酸酯乳液可以在纸张表面交联形成较为致密的涂膜结构,增强纸纤维之间的粘结强度,使纸张表面平整光滑,纤维间几乎无孔隙,有效的阻止水分子向纸张内部扩散,表现出较好的疏水性。

(2) 当交联剂 AAEM 和 ADH 用量分别为 5.28% 和 3.24% (摩尔分数) 时,表面施胶后的纸张性能相对淀粉施胶纸样有明显提升,干湿强度分别提高 109.09% 和 277.49%,耐折度提高了 208%,水接触角亦明显增大。

参考文献

- [1] 郝丽芬,安秋凤,许伟.阳离子氟代聚丙烯酸酯皮革防水剂整理工艺的优化[J].皮革科学与工程,2011,21(4):50-53.
- [2] Yanlian Xu, Qinhui Chen, Weibin Bai. Preparation and properties of raw lacquer/multihydroxyl polyacrylate/organophilic montmorillonite nanocomposites [J]. Polymer Bulletin, 2012, 68(3): 983-992.
- [3] 张启忠,王澍,刘仲,等.聚丙烯酸酯透明防结露涂料的研制[J].涂料工业,2012,42(1):39-42.
- [4] 乔志勇,祝志峰,黄晶泉.酯基结构对聚丙烯酸酯混合浆性能的影响[J].棉纺织技术,2009,37(3):132-134.
- [5] Totolin M I, Neamtu I. Synthesis via low pressure non-equilibrium plasma process and UV aging performance of polyacrylic films[J]. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 2013, 7(3-4): 263-271.
- [6] 龙小柱,王利军,李海洋,等.水性油墨用水性丙烯酸树脂的研制[J].应用化工,2015,44(12):2 293-2 296.
- [7] Zhou J, Chen X, Ma J. Cationic fluorinated polyacrylate emulsifier-free emulsion mediated by poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate)-b-poly(hexafluorobutyl acrylate) trithiocarbonate via ab initio RAFT emulsion polymerization[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 100: 86-93.
- [8] Xing H L, Chen S L. Application and study of reactive polyacrylate microgel in pigment paint of printed fabric [J]. Advanced Materials Research, 2011, 311-313: 1 044-1 048.
- [9] 王青,杨东元,张玉娟,等.含氟乳液纸张表面施胶剂的制备及应用研究[J].中国造纸,2015,34(9):17-20.
- [10] 张俊苗,付永山.聚丙烯酸酯乳液型表面施胶剂的合成与应用[J].造纸科学与技术,2012,31(3):49-52.
- [11] Li J L, Liu Q X, Xu W C, et al. Effect of cationic polyacrylate emulsion properties on paper coating properties [J]. Advanced Materials Research, 2012, 380: 156-159.
- [12] 李晴龙,沈一丁,费贵强,等.有机硅烷改性自交联聚丙烯酸酯微乳液的制备与纸张表面施胶性能[J].造纸科学与技术,2014,33(4):37-41.
- [13] Liu Q X, Xu W C, Yin Y N. Study on surface sizing of cationic polyacrylate emulsion to improve mechanical properties of paper[J]. Applied Mechanics & Materials, 2012, 200: 287-291.
- [14] 夏正斌,涂伟萍,陈焕钦.丙烯酸聚氨酯涂料成膜过程(I)溶剂扩散系数的估算[J].化工学报,2003,54(10):1 442-1 445.
- [15] 刘春景,周金涛,李丹.一种造纸表面施胶用淀粉液的制备方法[P].CN:101886352 A,2010-07-19.
- [16] 章杰,施铁林,李惠均.阳离子淀粉的基本用技术及其在造纸中的应用[J].精细化工,1987,4(6):33-37.
- [17] Boyko V, Lu Y, Richter A, et al. Preparation and characterization of acetoacetoxyethyl methacrylate-based gels [J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2003, 204(16): 2 031-2 039.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0063-05

TiO₂ 纳米管阵列的制备及光催化活性

胡亚微, 王晓芳, 柯 钰

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用阳极氧化法在钛基体上制备 TiO₂ 纳米管阵列,并通过 XRD、SEM 对其结构和形貌进行表征.以有机染料亚甲基蓝为降解对象,研究其可见光下光催化性能,通过紫外-可见漫反射对其机理进行解释.结果表明,此方法制备的 TiO₂ 纳米管阵列在可见光下具有良好的光催化活性,而一般的 TiO₂ 仅在紫外光照射下具有光催化活性.550 ℃ 所制备的 TiO₂ 纳米管阵列在可见光照射 120 min 后,对亚甲基蓝的降解率可达到 52%,这归结为所制备 TiO₂ 纳米管阵列对可见光的吸收,以及高比表面积和高度有序性利于电子的传输,从而获得良好的可见光催化活性.

关键词:二氧化钛; 纳米管阵列; 阳极氧化法; 光催化性
中图分类号:O64; Q132.4⁺1; TB383.1 **文献标志码:** A

Preparation and photocatalytic activity of TiO₂ nanotubular arrays

HU Ya-wei, WANG Xiao-fang, KE Yu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: TiO₂ nanotubular arrays were prepared on Ti substrate through potentiostatic anodization. XRD and SEM were used to characterize the phase and morphology of the TiO₂ nanotubular arrays. The photocatalytic activity of as-prepared TiO₂ nanotubular arrays was evaluated by the degradation of methylene blue aqueous solution under visible light. And the photocatalytic mechanism was explored via the UV-Vis diffuse Reflection. The results display the prepared TiO₂ nanotubular arrays show excellent photocatalytic activity under visible light irradiation ($\lambda > 420$ nm), however, the general TiO₂ has only photocatalytic activity under ultraviolet light irradiation. The degradation rate of methylene blue on the TiO₂ nanotubular arrays prepared at 550 ℃ can reach 52% after visible light irradiation for 120 min. The reason might be attributed to visible light observation of TiO₂ nanotubes, and the high specific surface area and highly orderly which could enhance the electron transmission, which lead to good visible-light photocatalytic activity.

Key words: TiO₂; nanotubular arrays; potentiostatic anodization; photocatalytic activity

0 引言

TiO₂ 是一种新型多功能无机半导体材料, 由于其具有无毒害性、物理和化学性质稳定等优良的特性, 在光电材料、纳米材料、光催化材料以及无机抗菌材料方面都有非常广泛的应用^[1-4]. 与其它形态的纳米 TiO₂ 相比, TiO₂ 纳米管具有更大的比表面积和更强的吸附能力, 而且高度有序的纳米管阵列取向性好, 更易于电子的传输, 减少光生电子-空穴对的复合, 使得 TiO₂ 纳米管在光催化降解有机污染物方面被广泛地研究^[5-9]. 然而, 目前的光催化剂多为粉末, 难以回收, 不利于其重复使用. 因此, 发展易回收的 TiO₂ 纳米管光催化剂成为备受关注的焦点.

此外, 由于 TiO₂ 光催化剂带隙较宽 (3.2 eV), 只能吸收波长小于 387 nm 的紫外辐射, 不能充分利用太阳光. 因此, 为了扩大 TiO₂ 的光谱响应范围, 许多研究是通过掺杂或者与窄带系半导体复合提高其光催化性能. 胡军成等^[10]采用光化学还原法制备了 Au-Ag 共掺杂的 TiO₂ 光催化材料, 由于共掺杂的协同效应, 其紫外可见光谱的吸收带比纯的 TiO₂ 的吸收带明显红移. VanManh Nguyen 等^[11]采用脉冲电沉积法和 SILAR 法制备出 CdS/ZnSe/TiO₂ 三元复合光催化剂, 通过窄带系半导体的共敏化作用, 增加了其可见光下的光谱响应范围. 然而单独研究二氧化钛纳米管可见光下光催化性能的研究相对较少.

近年来, 制备 TiO₂ 纳米管的方法有很多种, 如模板合成法、高温水解法(水热法)和电化学法等^[12,13]. 采用阳极氧化法制备的二氧化钛纳米管直接生长在钛基体上, 结合牢固, 并且制备的二氧化钛纳米管结构有序排列, 使其在光催化方面具有更加优良的特征^[14,15]. 基于此, 本文通过阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列, 并对其可见光下的光催化性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 纳米 TiO₂ 的制备

1.1.1 基片预处理

用蒸馏水冲洗钛箔试样片(纯度 99.5%, 尺寸 1.5 cm×1 cm×0.3 mm), 并用化学抛光液浸泡钛箔试样片 1 min 后, 去离子水清洗, 室温晾干备用. 化学抛光液是体积比为 1:3:10 的 HF、HNO₃ 和蒸馏水的混合溶液^[16].

1.1.2 TiO₂ 纳米管阵列的制备

选用恒压直流阳极氧化法, 以处理后的钛箔试

样片为阳极, Pt 电极为阴极, 0.5 wt% 的 NH₄F 和 2 vol% H₂O 的乙二醇混合液为电解液, 在 40 V 电压下, 两电极间距为 2 cm, 氧化 1 h、3 h 和 5 h. 整个阳极氧化过程在室温(25℃左右)下进行, 且伴随磁力搅拌. 将阳极氧化后的试样用去离子水冲洗、冷风吹干后放于马弗炉中, 以 5℃/min 分别升温至 450℃和 550℃后保温 4 h, 最后随炉冷却至室温, 制得 TiO₂ 纳米管阵列.

1.2 表征和测试

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D/Max-3c 型, Rigaku, 铜靶, 电压 40 kV, 电流 35 mA, 扫描范围: 20°~70°)对样品进行物相与结构分析; 采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F, JEOL, 加速电压 15 kV, 电流 10 μA)对样品进行形貌分析, 采用紫外-可见漫反射光谱仪(Lambda 950, PerkinElmer)测定样品的吸收光谱进行.

使用上海佳鹏科技有限公司生产的 CHX 系列光化学反应仪对样品的光催化性能进行测定, 采用 500 W 的氙灯作为光源, 并安装滤光片以获得 λ>420 nm 范围的光. 光照前, 将制得的样品浸入到 5 mL 5 mg/L 的亚甲基蓝溶液中, 并以商用 P25 粉(德国赛, 其中锐钛矿相占 80%, 金红石相占 20%)作为对比, 在黑暗下静置 30 min 使其达到吸附-脱附平衡. 随后采用紫外-可见分光光度计(UV-2100 型, Shimadzu), 每隔 30 min 光照后测量其吸收曲线并记录其在 λ=664 nm 处的吸光度. 通过 C_t/C₀ 来评价对亚甲基蓝(MB)的光降解程度. C_t 代表时间 t 时 MB 的浓度, C₀ 代表 MB 的初始浓度.

2 结果与讨论

对在 40 V 电压下氧化不同时间得到的样品进行表观分析, 1 h 获得的样品表面成膜差, 几乎没有氧化层形成; 3 h 获得的样品表面形成灰白色膜层, 并且颜色均匀; 5 h 获得的样品表面形成暗灰色膜层, 但在后期试验中该膜层由于较厚易于从基体表面脱落. 因此选择氧化时间为 3 h, 且以下结果分析均为氧化时间为 3 h 所得样品测试所得.

2.1 XRD 分析

图 1 为不同煅烧温度所制备 TiO₂ 纳米管阵列和 p25 粉末的 XRD 图谱. 从图 1 可以看出, 所制备样品的 XRD 谱图中不仅有 TiO₂ 的衍射峰而且含有 Ti 的衍射峰. Ti 的衍射峰来自于钛基体. 450℃所制备样品的 TiO₂ 衍射峰为锐钛矿结构, 与标准数据文件(JCPDS 卡文件, 21-1272)一致. 而 550℃

所得样品 TiO₂ 衍射峰主要为锐钛矿(A)结构,同时在 2θ 为 27.5 °处有个微弱的小峰,表明有少量的金红石相(R)生成(JCPDS 卡文件,21-1276). 商用 P25 的衍射峰主要为锐钛矿结构的 TiO₂ 和少量的金红石结构,与商业提供的数据一致.

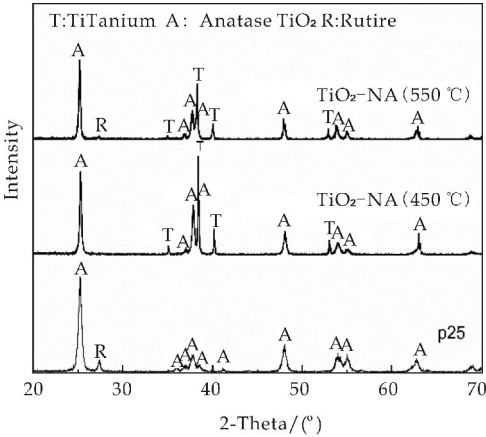


图 1 TiO₂ 纳米管阵列的 XRD 图

2.2 SEM 分析

图 2(a)~(c)为 550 °C 煅烧所得 TiO₂ 纳米管阵列表面和断面 SEM 图.可以观测到所制备的样品是 TiO₂ 纳米管阵列. TiO₂ 纳米管阵列排列整齐,并且管径比较均匀,管径大约为 50 nm 左右,管长约为 6 μm. 图 2(d)为 450 °C 煅烧所得 TiO₂ 纳米管阵列表面 SEM 图,其形貌和 550 °C 所得样品没有显著区别. 商用 P25 粉末的 SEM 图(图 2(e)所示)结果显示 TiO₂ 平均粒径为 30 nm 左右,但团聚比较严重.

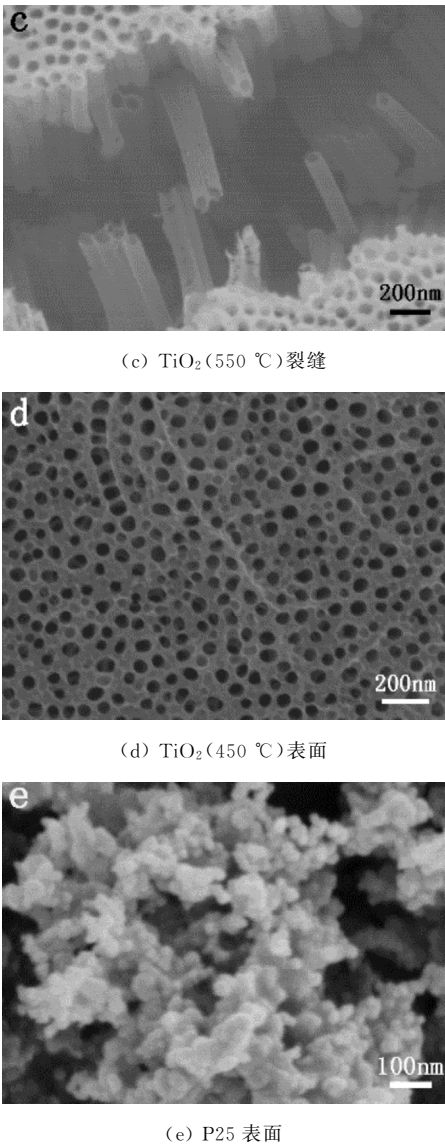
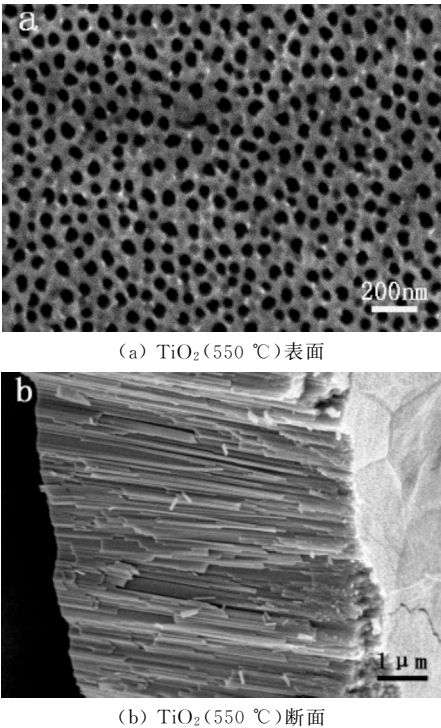


图 2 TiO₂ 纳米管阵列和 P25 的 SEM 照片

2.3 光催化性能分析

图 3 为亚甲基蓝的光催化降解图,其中“—30 min”代表染料在黑暗下静置 30 min 使其达到吸附-脱附平衡. 在没有催化剂的情况下,纯染料在可见光下降解很少(如图 3(a)所示),可以忽略不计;而以商用 P25 TiO₂ 粉末作为光催化剂在可见光下降解染料分子时,黑暗下平衡 30 min 后亚甲基蓝的去除率约 13%,这是由于 P25 TiO₂ 粉末对染料的吸附作用,而在随后的可见光照射下对亚甲基蓝几乎没有降解(如图 3(b)所示),说明 P25 在可见光下几乎没有光催化活性.

而对于在 450 °C 和 550 °C 煅烧所制备的 TiO₂ 纳米管阵列而言,其对亚甲基蓝也具有一定的吸附作用,黑暗下平衡 30 min 后,其对亚甲基蓝的吸附率基本相同,约为 22%,其吸附率明显高于商用 P25 TiO₂ 粉末. 这是因为所制备的 TiO₂ 纳米管阵

列的比表面积大,有利于有机染料的吸附.并随着可见光照射时间的延长,亚甲基蓝在 664 nm 处的吸收峰强度逐渐降低,光照 120 min 后,450 ℃ 所制备的样品对亚甲基蓝的降解率可达 35.8%,550 ℃ 所制备的样品对亚甲基蓝的降解率可达 52%,表明 TiO₂ 纳米管阵列在可见光下具有较好的光催化性能,而且 550 ℃ 所制备的样品的光催化活性优于 450 ℃ 所制备的样品。

同时,将 550 ℃ 所制备的 TiO₂ 纳米管阵列从基体上剥离,研究其光催化活性,结果如图 3(e)所示,光照 120 min 后,剥离得到的纳米管对亚甲基蓝的降解率大约为 36.6%,低于 TiO₂ 纳米管阵列的光催化活性。

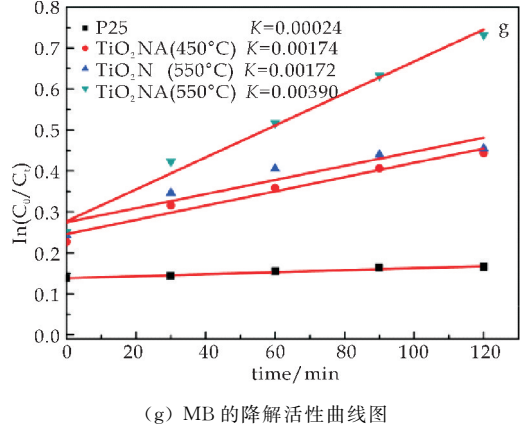
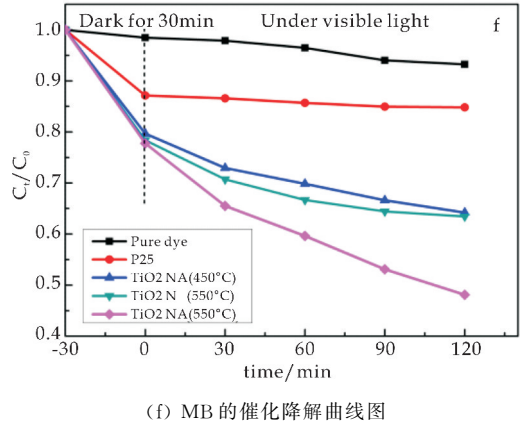
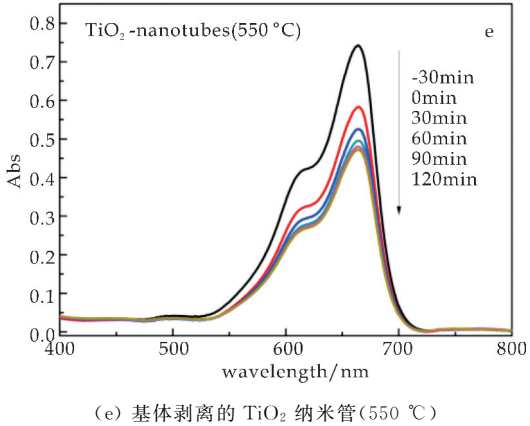
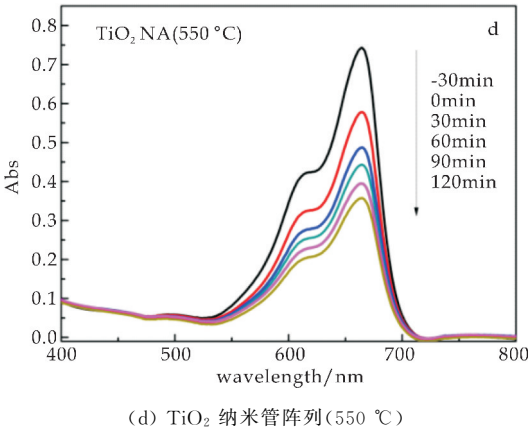
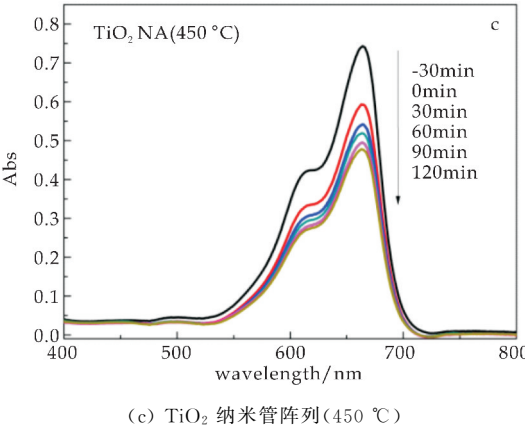
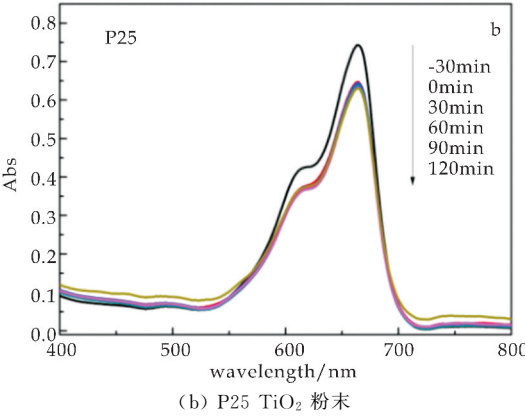
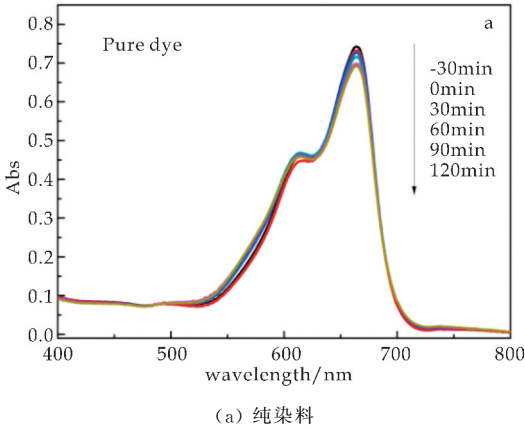


图 3 亚甲基蓝在可见光下的光催化降解曲线图

在非均相光催化时,一般认为光催化降解满足 Langmuir- Hinshelwood 动力学方程,且光催化氧化反应符合一级反应动力学特征,其特征方程为:

$$\ln(C_t/C_0) = -Kt^{[17]} \quad (1)$$

式(1)中: C_0 是亚甲基蓝的起始浓度; C_t 是经过光照时间 t 后亚甲基蓝的浓度; K 是一级反应速率常数,可以用 K 来衡量样品催化性能的强弱.

以 $\ln(C_0/C_t)$ 对 t 做图并进行拟合,发现浓度的对数与时间呈现线性关系,在可见光下 550 ℃ 所制备的 TiO₂ 纳米管阵列降解 MB 的速率是 0.003 90 min⁻¹,剥离基体后的 TiO₂ 纳米管降解速率为 0.001 72 min⁻¹,450 ℃ 所制备的 TiO₂ 纳米管阵列降解 MB 的速率是 0.001 74 min⁻¹,而 P25 TiO₂ 粉末的降解速率只 0.000 24 min⁻¹,550 ℃ 所制备的 TiO₂ 纳米管阵列降解 MB 的速率约为商用 P25 TiO₂ 粉末的 16 倍,明显优于商用 P25 TiO₂ 粉末,而且是剥离基体后 TiO₂ 纳米管降解速率的 2.27 倍,这是由于 TiO₂ 纳米管阵列的高比表面积和高度有序性,更有利于电子的传输,从而减少了电子-空穴对的复合,增加了其可见光光催化活性.

2.4 UV-Vis 结果分析

图 4 是商用 P25 TiO₂ 粉末和 TiO₂ 纳米管阵列的紫外-可见漫反射谱.由图 4 可知,对于商用 P25 TiO₂ 粉末,只对 400 nm 以下的紫外光具有强的吸收,这与 TiO₂ 带隙比较宽(3.2 eV)只能吸收位于紫外区的光相一致.而用本实验方法制备 TiO₂ 纳米管阵列其吸收边有明显的红移,在可见光区有吸收.450 ℃ 和 550 ℃ 所得样品的吸收边分别为 480 nm 和 511 nm,根据公式 $E_g = 1240/\lambda$ 可以估算出其禁带宽度分别为 2.58 eV 和 2.42 eV,这也是 550 ℃ 所得样品比 450 ℃ 所得样品可见光催化活性高的原因.

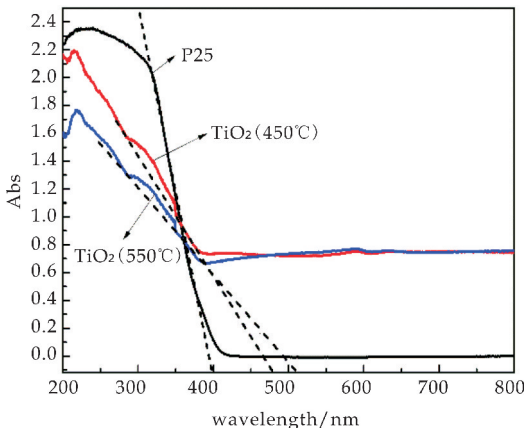


图 4 TiO₂ 纳米管阵列和 P25 的紫外-可见漫反射谱

由于二氧化钛的表面形貌会影响其对光线的捕获能力和对不同波长的吸收^[18],所制备的 TiO₂

纳米管阵列能够吸收可见光,产生电子-空穴对,光生电子与空穴对迅速向 TiO₂ 半导体粒子表面迁移扩散,与表面吸附的粒子(OH⁻、O₂、有机物等)发生一系列反应,进而生成羟基自由基(·OH)等强氧化自由基将有机物彻底氧化降解,矿化为无机小分子^[19].而且本方法制备的 TiO₂ 纳米管阵列高度有序利于电子的传输,从而减少了电子-空穴对的复合,具有较高的可见光催化活性.

3 结论

采用阳极氧化法制备出管径均匀且高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列.该方法制备的 TiO₂ 纳米管阵列在可见光下具有良好的光催化活性,可见光照 120 min 后,550 ℃ 所制备的 TiO₂ 纳米管阵列对亚甲基蓝的降解率可达到 52%,降解速率约为商用 P25 TiO₂ 粉末的 16 倍,而且是该样品剥离基体后的 TiO₂ 纳米管降解速率的 2.27 倍,表明 TiO₂ 纳米管阵列的高比表面积和高度有序性更有利于电子传输,减少电子-空穴对的复合,增加其可见光光催化活性.

参考文献

[1] Han S, Jing S, Chen S. Fabrication of TiO₂ nanotube arrays by rectified alternating current anodization[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(1): 23-29.

[2] Wang M, Sun L, Lin Z, et al. p-n Heterojunction photoelectrodes composed of Cu₂O-loaded TiO₂ Nanotube arrays with enhanced photoelectrochemical and photoelectron catalytic activities[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(4): 1 211-1 220.

[3] Borbón Nuñez H A, Dominguez D, Muñoz Muñoz F, et al. Fabrication of hollow TiO₂ nanotubes through atomic layer deposition and MWCNT templates[J]. Powder Technology, 2016, 308: 249-257.

[4] 张丽娜, 计亚军, 吴大辉, 等. 阳极氧化法制备有序 TiO₂ 纳米管阵列材料的研究进展[J]. 机械工程材料, 2015, 39(9): 1-5.

[5] Zhou D, Chen Z, Yang Q, et al. In-situ construction of all-solid-state Z-scheme g-C₃N₄/TiO₂ nanotube arrays photocatalyst with visible-light-induced properties[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2016, 157: 399-405.

[6] Nguyen V, Li W, Pham V, et al. A CdS/ZnSe/TiO₂ nanotube array and its visible light photocatalytic activities[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 462: 389-396.

[7] 邓安平, 黄应平, 方艳芬, 等. TiO₂ 纳米管的制备和光催化降解有毒有机污染物[J]. 环境化学, 2009, 28(2): 202-205.

[8] Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and applications[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(13): 2 904-2 939.

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0068-06

高铝玻璃高透蒙砂的制备工艺研究

李运涛, 李林林, 白 文, 刘存海

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:对高铝玻璃高透蒙砂的制备工艺进行了研究,确定了蒙砂液的配比(质量比/g)为 $\text{NaF} : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 5.5 : 1.5 : 1.6 : 9.3 : 0.2$,选择了蒙砂最优工艺条件为 $\text{pH} = 2.5$,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$,蒙砂时间为 9 min .利用表面粗糙度测量仪、光泽度仪和透光率测定仪对蒙砂玻璃的光学性能进行测定,并对蒙砂玻璃表面形貌进行了 SEM、AFM 和 EDS 分析.结果表明,透光率为 95.9% ,光泽度为 86.9 Gs ,粗糙度为 $0.08\text{ }\mu\text{m}$;蒙砂后玻璃表面超微晶粒子的粒径大小合理,粒度分布均匀.这为高透蒙砂玻璃的制备提供了行之有效的方法.

关键词:蒙砂玻璃; 蒙砂液; 透光率; 光泽度; 粗糙度

中图分类号:TQ171 **文献标志码:**A

Study on the preparation process of high-transmittance frosting of high alumina glass

LI Yun-tao, LI Lin-lin, BAI Wei, LIU Cun-hai

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The composition and ratio of frosting solution are established through studying on the preparation process of high transmittance frosting of high alumina glass. The optimal performances are $\text{NaF} : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 5.5 : 1.5 : 1.6 : 9.3 : 0.2$. The best optimum process conditions was obtained: $\text{pH} = 2.5$, temperature $25\text{ }^\circ\text{C}$, frosting time 9 min . After optical capability of agent glass were characterized by surf-test, gloss meter and light transmittance tester. The surface morphology of the frosting glass was characterized by SEM, AFM and EDS. The following results showed transmittance is 95.9% , gloss is 86.9 Gs as well as roughness is $0.08\text{ }\mu\text{m}$. The particle size distribution of ultra-crystalline particle on the surface of the frosting glass is reasonable and uniform. It provides effective production way for the high transmittance frosting glass.

Key words: frosting glass; frosting solution; transmittance; gloss; roughness

* 收稿日期:2017-07-20

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2015JM205P)

作者简介:李运涛(1965—),男,陕西西安人,教授,硕士生导师,研究方向:轻化工助剂

0 引言

在玻璃制造行业和玻璃加工行业中,光电显示玻璃由于其应用的广泛性,而形成了一个国际性范围的产业链^[1].无论是电视光显玻璃^[2]、电脑光显玻璃^[3]、航天航海导航光显屏、车载导航仪^[4],还是手机光显玻璃、精密仪器光显屏^[5],都是由玻璃加工行业完成.在玻璃加工中应用尤为广泛的是高铝玻璃,由于氧化铝含量高,化学稳定性好,化学强化具有优良的力学性能,尤其在抗压、硬度、韧性和抗划伤等方面表现突出,制成的触摸屏盖板玻璃^[3]广泛应用于手机、电脑、数码相机和光学镜头等行业领域.

随着玻璃产品的不断应用和更新,同时带来了大量的光污染,解决了光学玻璃材料的光污染问题,已是科学界关注的热点^[6].减免和消除光污染的方法主要有:①物理抛磨法^[7];②喷沙法^[8];③激光法;④化学蒙砂法等方法^[9,10].这些方法虽然均具有减免光污染的优点,但就其生产的产品质量均一性、蒙砂粒度等方面,仍然存在着一一定的问题.

本研究通过选择合适的蒙砂液配方以及温度、反应时间等条件,制备高透蒙砂玻璃,运用不同的测试手段对其光学性能和表面形貌进行了表征,对玻璃表面的蜂窝形貌进行分析,解释了蒙砂玻璃防眩光的原理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂与材料:氟化钠,AR,天津华达化工有限公司;硫酸铵,AR,天津华达化工有限公司;硫酸钠,AR,天津华达化工有限公司;四硼酸钠,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;浓硫酸,AR,天津市耀华化学试剂有限责任公司;高铝玻璃基片,玻璃基片组成为 SiO₂、Al₂O₃、MgO、Na₂O、K₂O、CaO、BaO 等,厚度为 0.82 mm,尺寸大小为 300 mm×300 mm,深圳金鸿桦烨电子有限公司.

(2)主要仪器:S-4800 型环境扫描电子显微镜,日本日立公司;CQ-60G 光泽度仪,深圳市成企鑫科技有限公司;SJ-210 表面粗糙度测量仪,日本三丰公司;X 射线能谱仪,EDAX 公司;WGT-S 透光率测定仪,上海仪电物理光学仪器有限公司;SPI3800N/SPA400 原子力显微镜,日本精工.

1.2 实验方法

1.2.1 蒙砂液各成分用量的确定

蒙砂时间和温度一定的条件下,以氟化钠(A)、硫酸铵(B)、硫酸钠(C)、水(D)和四硼酸钠(E)为蒙砂液设计的影响因素,进行单因素实验.在单因素实验基础之上设计 L₁₆(5⁴)的正交试验,对蒙砂液各组分配比进行优化,得出蒙砂液的最优配比.单因素水平如表 1 所示.

表 1 因素水平表

水平	因素				
	A/g	B/g	C/g	D/g	E/g
1	5.4	1.2	1.4	9.1	0.1
2	5.5	1.3	1.5	9.2	0.2
3	5.6	1.4	1.6	9.3	0.3
4	5.7	1.5	1.7	9.4	0.4

1.2.2 蒙砂工艺

(1)玻璃蒙砂工艺流程

玻璃样品清洗→干燥→预处理→蒙砂→工件清洗→干燥→仪器测试→成品.

(2)实验步骤

将玻璃样品放入乙醇、丙酮溶液分别浸泡 5 min,将玻璃表面吸附的灰尘和油脂等清洗干净,再将玻璃放入超声清洗机中超声处理 10 min,然后用去离子水清洗,烘干.最后得到表面清洁的玻璃基片.

把氟化钠、硫酸铵、硫酸钠、四硼酸钠和水,按一定的比例混合,配成蒙砂液,然后用恒温磁力搅拌器将溶液搅拌均匀,在 25 ℃熟化 8 h 后使用.

1.3 蒙砂样品的结构表征与性能测试

1.3.1 结构表征

采用扫描电子显微镜观察蒙砂前后玻璃表面形貌;采用原子力显微镜观察蒙砂前后玻璃表面形貌;通过 X 射线能谱仪分析蒙砂前后玻璃表面元素含量变化情况.

1.3.2 性能测试

采用光泽度仪测定蒙砂后玻璃的表面光泽度;采用表面粗糙度测仪测定蒙砂后玻璃的表面粗糙度;采用紫外可见分光光度计,在 580 nm 波长处,以未蒙砂玻璃样品作为对照,测定蒙砂玻璃的透光率.

2 结果与讨论

2.1 蒙砂液最佳配比的确定

表 2 是蒙砂液配比的正交试验结果.由表 2 可知,蒙砂液最优组合为 A₂B₄C₃D₃E₂,即蒙砂液最佳配比(质量比/g)为 NaF:(NH₄)₂SO₄:Na₂SO₄:H₂O:Na₂B₄O₇·10H₂O=5.5:1.5:1.6:9.3:0.2.

表 2 蒙砂液配比的正交试验结果表

序号	1(A)	2(B)	3(C)	4(D)	5(E)	透光率/%
1	1	1	1	1	1	93
2	1	2	2	2	2	88
3	1	3	3	3	3	85
4	1	4	4	4	4	88
5	2	1	2	3	4	87
6	2	2	1	4	3	89
7	2	3	4	1	2	84
8	2	4	3	2	1	85
9	3	1	3	4	2	87
10	3	2		3	1	89
11	3	3	1	2	4	88
12	3	4	2	1	3	85
13	4	1	4	2	3	87
14	4	2	3	1	4	85
15	4	3	2	4	1	84
16	4	4	1	3	2	83
K ₁	88.5	89	88.5	87.2	88	
K ₂	86.2	88.4	86.35	87.5	85.7	
K ₃	87.3	85.5	87.5	87.3	87	
K ₄	86.5	85	87.5	87.3	87.5	
k	2.3	3.5	2.5	1.3	2.3	

2.2 最佳蒙砂工艺参数的确定

根据晶体保护层理论^[11-13],为了使玻璃获得较高的透光率,必须找到玻璃蚀刻过程中晶体生长的最佳条件,除了对起主要作用的反应物进行控制以外,蒙砂温度、时间和蒙砂液 pH 等工艺条件对蒙砂效果起着至关重要的影响,因此也要有一定的控制.

2.2.1 不同蒙砂时间对蒙砂玻璃透光率的影响

在一定蒙砂液 pH 和蒙砂温度条件下,对高铝玻璃进行蒙砂处理,以蒙砂后玻璃透光率对蒙砂时间作图,结果如图 1 所示.

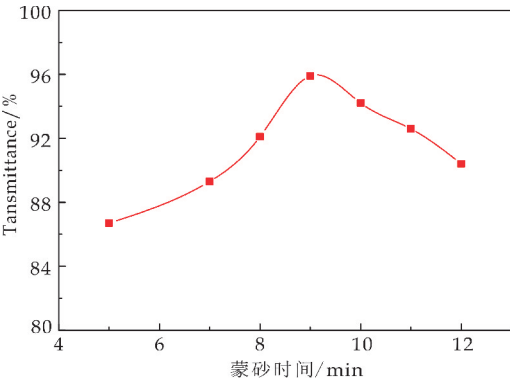


图 1 蒙砂时间对透光率的影响

由图 1 可知,玻璃的透光率随着时间的变化整体呈现先增大后降低的趋势.当蒙砂时间为 9 min 时,玻璃的透光率达到最高,为 95.9%,而随着蒙砂时间的延长,蒙砂玻璃的透光率逐渐降低,是由于溶解度很低的氟硅酸盐晶体覆盖在玻璃表面,阻止蒙砂液对玻璃的进一步侵蚀,从而导致蒙砂玻璃透光率降低.

2.2.2 不同蒙砂温度对蒙砂玻璃透光率的影响

在蒙砂时间 9 min 和一定蒙砂液 pH,不同蒙砂温度条件下,对高铝玻璃进行蒙砂处理,以蒙砂后玻璃透光率对蒙砂时间作图,结果如图 2 所示.

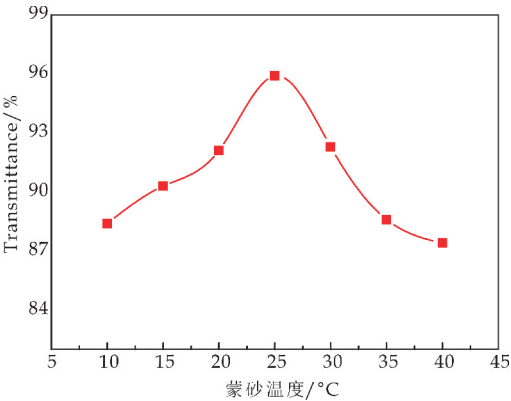


图 2 蒙砂温度对透光率的影响

由图 2 可知,玻璃的透光率随温度的变化呈先增高后降低又增高的趋势.在蒙砂温度为 25 °C 时,蒙砂玻璃的透光率达到最高,为 95.9%.分析其原因,随着温度的不断升高,蒙砂速率逐渐加快,当温度为 25 °C 时,玻璃表面超微晶粒子基本形成,均匀分布于玻璃表面,此刻透光率最高.但是随着温度的进一步提高,覆盖在玻璃表面超微晶粒子被溶解,使得玻璃原有的表面形状被破坏,原来的玻璃形貌被蚀刻变浅,因此对光的捕捉效果变差,透光率降低.

2.2.3 不同蒙砂液 pH 对蒙砂玻璃透光率的影响

在温度为 25 °C 和时间 9 min 条件下,探讨不同 pH 对蒙砂玻璃透光率的影响,以蒙砂后玻璃的透光率对蒙砂液 pH 作图,结果如图 3 所示.

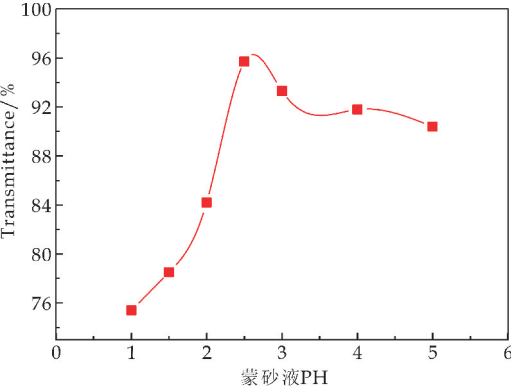


图 3 蒙砂液 pH 对透光率的影响

由图 3 可知,透光率随 pH 的变化整体呈现先增大后减小的趋势.当 pH=2.5 时,蒙砂玻璃的透光率最大,为 95.7%,蒙砂效果良好.分析原因,当 pH<2.5 时,HF 浓度过大,蒙砂反应速率较大,大量超微晶粒子在玻璃表面生成并堆积,导致玻璃表

面均一性变差,此时玻璃透光率较低;当 $\text{pH}=2.5$ 时,透光率达到最高,为 95.7%;当 $\text{pH}>2.5$ 时,溶液产生的 HF 浓度逐渐减小,玻璃受蒙砂程度不断降低,蒙砂效果变差,从而导致玻璃的透光率降低;故选 $\text{pH}=2.5$ 时为最佳的蒙砂液 pH 值。

综上所述,本文选择蒙砂时间 9 min,温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=2.5$ 作为玻璃蒙砂的最优工艺条件。

2.3 蒙砂时间对玻璃表面光泽度与粗糙度的影响

在 $\text{pH}=2.5$ 和温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,以最优蒙砂液配比对高铝玻璃基片进行蒙砂处理,观察不同蒙砂时间对玻璃表面光泽度与粗糙度的影响,结果如图 4 所示。

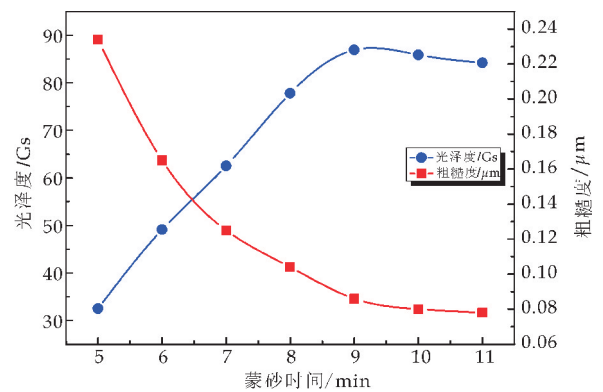


图 4 蒙砂时间对光泽度和粗糙度的影响

从图 4 可知,蒙砂处理后玻璃的光泽度随着时间的变化整体呈现先增大后减小趋势,而蒙砂后玻璃的表面粗糙度随着时间的变化整体呈现减小趋势。蒙砂时间为 9 min 时,玻璃的光泽度达到最高,为 86.9 Gs;粗糙度基本不变,为 $0.08\text{ }\mu\text{m}$,达到高透蒙砂玻璃对光泽度与粗糙度的要求。

结合 2.2 所述,可知光蒙砂玻璃的透光率越大,蒙砂玻璃表面粗糙度越低,光泽度越高。

2.4 蒙砂温度对玻璃表面光泽度与粗糙度的影响

在 $\text{pH}=2.5$ 和时间为 9 min 的条件下,以最优蒙砂液配比对玻璃基片进行蒙砂处理,观察不同蒙砂温度对玻璃表面光泽度与粗糙度的影响,结果如图 5 所示。

从图 5 可知,蒙砂处理后玻璃表面光泽度随着温度的变化整体呈现先增大后减小趋势,而粗糙度随着温度的变化整体呈现减小趋势。在蒙温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,玻璃的光泽度最高,为 85.1 Gs;玻璃的粗糙度基本不变,为 $0.08\text{ }\mu\text{m}$,达到高透蒙砂玻璃对光泽度与粗糙度的要求。

结合章节 2.2 所述,可知蒙砂玻璃的透光率越大,玻璃表面光泽度越高,粗糙度越低。

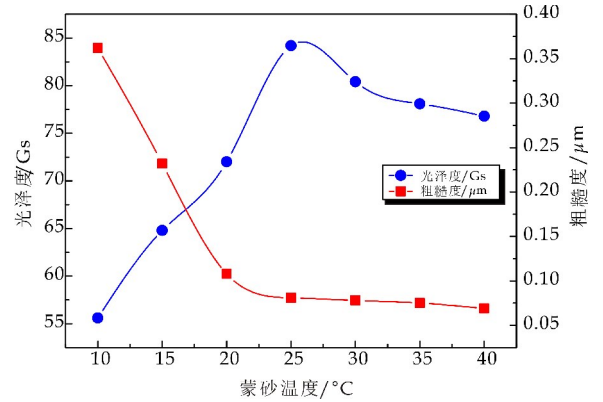


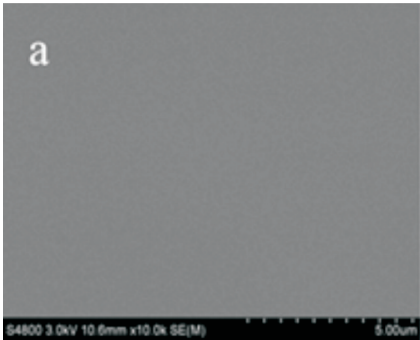
图 5 蒙砂温度对光泽度和粗糙度的影响

2.5 蒙砂玻璃表面分析

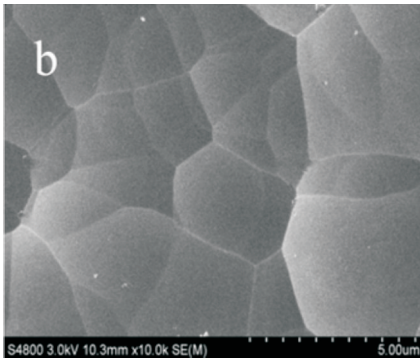
为了更清楚的了解蒙砂处理后玻璃的表面变化对光学性能的影响以及对蒙砂效果的评价,在 $\text{pH}=2.5$,温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,蒙砂时间 9 min 条件下,以最优蒙砂液配比对高铝玻璃基板进行蒙砂处理,对蒙砂玻璃表面进行了 SEM、AFM 和 EDS 分析。

2.5.1 SEM 分析

图 6(a)、(b)分别为蒙砂前后玻璃理片的表面 SEM 图。由图 6(b)可以看出,蒙砂处理后的玻璃样品表面生成大量超微晶粒子(氟硅酸盐晶体),晶粒尺寸较小,分布均匀,凹坑和裂纹不明显,玻璃表面平整,蒙砂样品表面均一性较高。



(a) 未蒙砂玻璃基片的 SEM 图

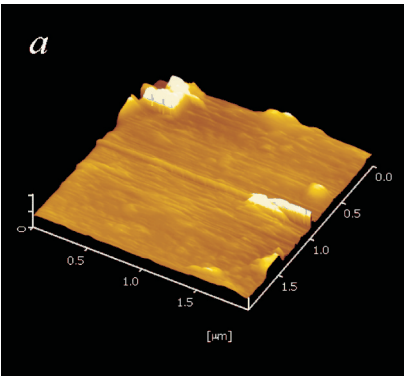


(b) 蒙砂玻璃基片的 SEM 图

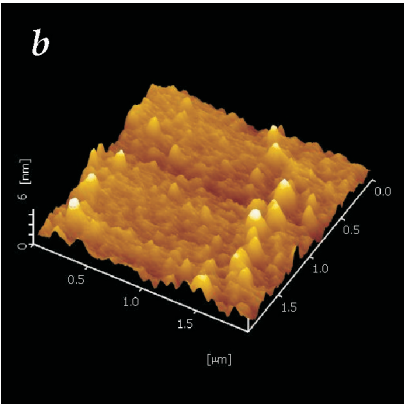
图 6 蒙砂前后玻璃的 SEM 图

2.5.2 AFM 分析

图 7(a)、(b)分别为未蒙砂玻璃基片和蒙砂玻璃的表面 AFM 图片. 从图 7(b)可以看出,玻璃表面经过蒙砂后,形成了许多大小不一凹坑,也是显微镜照片中的蜂窝状形貌的原始形态. 而这些凹坑的旁边有许多微小的形状不同的凸起或者凹坑,当光照时,光在玻璃表面的这些蜂窝状孔洞中被捕捉,而无法被反射出来导致了反射率的降低,而光通过在玻璃蜂窝状峰之间的反射和折射,最终透过玻璃,从而大大提高了玻璃的透光率. 这就是蒙砂玻璃高透过率形成的主要原因. 同时,也为蒙砂玻璃防眩效果的形成提供了最基本的形貌特征^[14],为解决光污染问题提供了有效途径.



(a) 未蒙砂玻璃基片的 AFM 图



(b) 蒙砂玻璃基片的 AFM 图

图 7 蒙砂前后玻璃的 AFM 图

2.5.3 EDS 分析

分别对蒙砂前后的玻璃基片进行 X 射线能谱分析,得到未蒙砂玻璃表面各元素含量比(摩尔百分比/%)为 Si : O : Na : Mg : K : Al = 29.69 : 45.52 : 9.62 : 4.41 : 3.61 : 7.16,蒙砂玻璃表面各元素含量比(摩尔百分比/%)为 Si : O : Na : Mg : K : Al = 29.17 : 45.86 : 9.83 : 4.30 : 3.72 : 7.13,可知蒙砂前后玻璃表面个元素含量基本无变化. 再结合蒙砂前后玻璃基片的 EDS 谱图进行分析,如图 8 和图 9 所示.

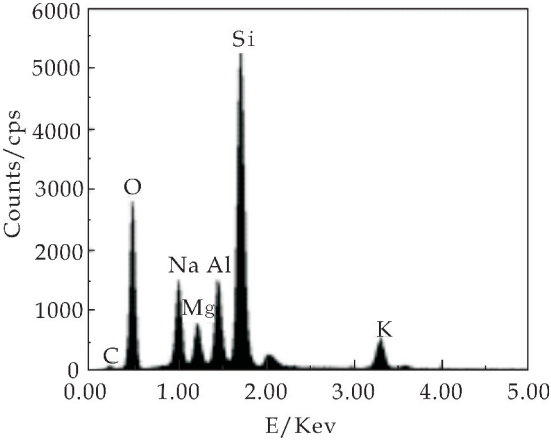


图 8 未蒙砂玻璃基片的 EDS 谱图

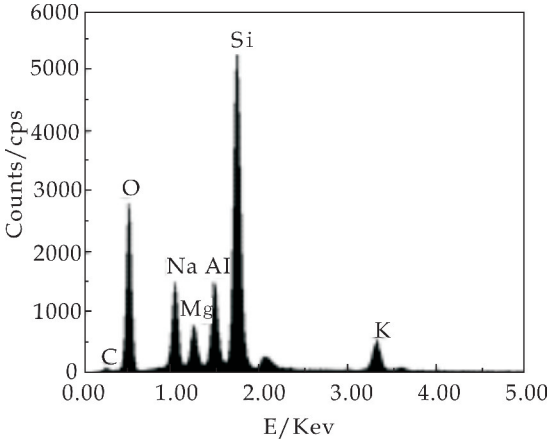


图 9 蒙砂玻璃基片的 EDS 谱图

从图 8 和图 9 可以看出,蒙砂前后样品后样品的谱图非常相似,基体 Si 的量稍有波动, O/Si 比例近似为 1/2,结构基本无任何改变,说明玻璃的蒙砂效果较良好,无新元素引入,不会对高铝玻璃原有的优良性能造成影响.

3 结论

(1)采用单因素实验和正交试验确定了玻璃蒙砂液的最佳配比(质量比/g)为: NaF : (NH₄)₂SO₄ : Na₂SO₄ : H₂O : Na₂B₄O₇ · 10H₂O=5.5 : 1.5 : 1.6 : 9.3 : 0.2.

(2)以最佳配比配置蒙砂液对玻璃进行蒙砂,然后通过研究各种工艺条件对玻璃透光率的影响. 结果表明,要得到高透蒙砂玻璃,选择的最佳蒙砂工艺条件为:蒙砂液 pH=2.5,蒙砂温度 25 ℃,时间 9 min.

(3)利用不同测试手段蒙砂产品进行了表征,获得蒙砂玻璃的透光率为 95.9%,光泽度为 86.9 Gs,粗糙度为 0.08 μm;SEM 显示蒙砂玻璃表面平整度高,均一性好;EDS 测试表明,蒙砂前后玻璃表面所含元素基本无变化,无新元素引入,达到预

期要求;通过 AFM 分析,进一步解释了蒙砂玻璃防眩光,可解决光污染问题的原因。

参考文献

[1] 王琦,樊进军.两种高铝玻璃化学钢化性能分析[J].玻璃,2013,40(6):47-48.
[2] 周含宜.高清显示面板玻璃固结磨料抛光机理与工艺[D].南京:南京航空航天大学,2014.
[3] 陈福,刘心明,武丽华,等.超薄高铝电子玻璃的成形方法[J].玻璃,2016,43(10):12-15.
[4] 王承遇,陶瑛.玻璃表面处理技术[M].5版.北京:化学工业出版社,2004.
[5] 马俊,石新勇.中玻新材创新工艺减少建筑玻璃光污染[J].玻璃,2013,40(7):57-59.
[6] 刘红伟,赵华利.防眩光玻璃组件生产与应用的研究[J].电子制作,2015,14(5):246.
[7] 罗春炼.高透过防眩玻璃的制备与性能研究[D].上海:东华大学,2009.

[8] 王青,李建民,代娇.化学蚀刻法制备高透射比防眩玻璃[J].化工新型材料,2013,41(10):53-55.
[9] 李运涛,牛俊丽,许淑婧,等.高铝玻璃减薄优化工艺研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2017,35(3):86-89.
[10] 罗春炼,韩文爵,王海风.提高防眩玻璃透过率的主要影响因素[J].化工新型材料,2008,36(12):89-91.
[11] 李运涛,许淑婧,谌建初,等.蒙砂玻璃的研制与吸光效应的表征[J].西北师范大学学报(自然科学版),2016,52(4):68-71.
[12] 韩伟军,韩文爵,罗春炼.无反射蒙砂玻璃[J].玻璃,2014,41(12):46-51.
[13] Barboux P, Laghzizil A, Bessoles Y, et al. Paradoxical crystalline morphology of frosted glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 345-346: 137-141.
[14] 胡沛然,韩文爵,王海风,等. Na₂SiF₆ 和 ZnCl₂ 对玻璃防眩光效果的影响研究[J].化工新型材料,2009,37(11):84-86.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 51 页)

[13] Fan J, Huang Y, Zhang H. Extraction of flavonoids from fresh sea buckthorn leaves by microwave-assisted extraction[J]. China Brewing, 2009, 8(2): 135-137.
[14] 吴亮亮,石雪萍,张卫明.花椒总黄酮测定方法研究[J].食品工业科技,2010,31(10):372-374.
[15] GB/T 15038-2006,中华人民共和国国家标准[S].
[16] 毛绍春,李竹英,李聪.酸果蔓中 SOD 酶的提取及活性测定[J].食品与机械,2007,23(1):62-63,68.
[17] 冯淑环,殷丽君,王佳.沙棘黄酮及其转化研究最新进展[J].食品工业科技,2010,31(2):351-354,358.
[18] 王海佳.紫外分光光度法研究维生素 C 的稳定性及蔬果汁中含量的测定[D].太原:山西医科大学,2015.

[19] 徐怀德.天然产物提取工艺学[M].1版.北京:中国轻工业出版社,2006.
[20] 热孜耶·喀日,米丽班·霍家艾合买提,许铭强,等.响应面法优化马血中 SOD 超声波提取工艺研究[J].食品工业科技,2013,34(2):249-251.
[21] 卢鑫,张琳.柿叶黄酮超声辅助提取工艺及其抗氧化性研究[J].食品研究与开发,2016,37(23):99-103.
[22] 董发明,白喜婷.响应面法优化超声提取杜仲雄花中黄酮类化合物的工艺参数[J].食品科学,2008,29(8):227-231.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 67 页)

[9] 苏钰丰. TiO₂ 纳米管阵列表面修饰及光催化降解有机污染物研究[D]. 厦门:厦门大学,2016.
[10] 胡军成,陈盛焕,刘勇,等. Au-Ag 共掺杂 TiO₂ 纳米片的制备及其光催化性能[J]. 中南民族大学学报(自然科学版),2010,29(3):1-5.
[11] Nguyen V, Li W, Pham V, et al. A CdS/ZnSe/TiO₂ nanotube array and its visible light photocatalytic activities[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 462: 389-396.
[12] 王亚云,邵谦. TiO₂ 纳米管制备修饰及应用研究进展[J]. 新技术新工艺,2013(9):69-73.
[13] Pang Y L, Lim S, Ong H C, et al. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂ based nanotubes photocatalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 481: 127-142.
[14] Samran B, Krongkitsiri P, Pimmongkol S, et al. Preparation and microstructure of titania (TiO₂) nanotube arrays by anodization method[J]. Advanced Materials Research, 2013, 802: 104-108.

[15] Lan S. Progress on fabrication, modification and applications of titania nanotube arrays[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(11): 1 841-1 850.
[16] Fan X, Fan J, Hu X, et al. Preparation and characterization of Ag deposited and Fe doped TiO₂ nanotube arrays for photocatalytic hydrogen production by water splitting[J]. Ceramics International, 2014, 40(10): 15 907-15 917.
[17] 徐小勇,施卫国,胡学兵,等.氮掺杂二氧化钛光催化降解亚甲基蓝的动力学研究[J].硅酸盐通报,2009,28(2):332-335.
[18] 张飞白.二氧化钛纳米管的制备及光催化降解亚甲基蓝的研究[D].天津:南开大学,2009.
[19] 章丹,徐斌,朱培娟,等. TiO₂ 光催化降解亚甲基蓝机理的研究[J].华东师范大学(自然科学版),2013(5):35-42.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2018)01-0074-04

掺铁二氧化钛纳米材料的制备及其表征

费贵强¹, 袁玉杰¹, 常 薇², 王海花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. 西安工程大学 环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048)

摘 要:通过静电纺丝法,以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、甲醇/乙酸(质量比为 37/3)、钛酸丁酯和不同浓度的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体制备了 Fe/TiO_2 光催化剂,经 500 °C 煅烧 3 h,得到纳米纤维状 Fe/TiO_2 。采用 FT-IR、SEM、XRD、BET 对样品进行表征,并分析样品对亚甲基蓝的光催化降解性能。结果表明, Fe/TiO_2 中不含有机物,微观结构为纳米纤维状,适量铁可以增加其结晶度,与纯 TiO_2 相比,比表面积增加了 11.33 m^2/g ;掺铁可以改善 TiO_2 的光催化性;当铁掺杂浓度为 2% 时,光催化剂对亚甲基蓝的降解效率可达 99%。

关键词:静电纺丝; 二氧化钛; 光催化; 亚甲基蓝

中图分类号:TQ031

文献标志码:A

Preparation and characterization of Fe/TiO_2 nanometer material

FEI Gui-qiang¹, YUAN Yu-jie¹, CHANG Wei², WANG Hai-hua¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The Fe/TiO_2 photocatalysts were synthesized via electrospinning method with polyvinylpyrrolidone (PVP), methanol/acetic acid (theratio of mass is 37/3), butyl titanate and iron of different concentrations. The internal form of Fe/TiO_2 have become nanofibers after annealed at 500 °C for 3 h. The sample were characterized by the Fourier transformed infrared (FT-IR), X-ray diffractometry (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and BET. In addition, the efficiency of Fe/TiO_2 photocatalysts on degradation of methylene blue was analyzed. The results indicate that sample had no organic materials and their microstructure were nanofibers, the degree of crystallinity of sample could be improved with proper concentration of Fe, their specific area increased by 11.33 m^2/g ; Fe-doped could improve the activity of TiO_2 photocatalyst; When concentration of Fe is 2%, the photocatalysts have a 99% degradation effect on MB.

Key words: electrospinning; Fe/TiO_2 ; photocatalytic; methylene blue

* 收稿日期:2017-09-23

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2015KJXX-35); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(2011JSS057)

作者简介:费贵强(1980—),男,江苏盐城人,教授,博士,研究方向,功能性高分子助剂的合成及结构表征

0 引言

全球水环境污染日渐严重, 对水污染的治理迫在眉睫^[1]. 光催化技术是 21 世纪一种理想的环境污染治理方法^[2,3]. TiO_2 半导体以其化学性质稳定、成本低、无毒、无二次污染等优点被广泛应用^[4]. TiO_2 在紫外光照作用下产生氧化能力极强的羟基自由基, 可将有机物氧化降解达到环境治理目的^[5]. 但 TiO_2 禁带宽度较宽, 对太阳光的利用率仅为 5%, 光生电子-空穴复合几率高, 量子效率低^[6]. 研究发现, 掺杂能隙较窄的半导体于 TiO_2 中所得的复合光催化剂, 其比表面积、孔体积和孔径都会增大, 从而提高其光催化效率^[7-9].

刘红等^[10]利用微乳液法制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合催化剂, 滕乐天等^[11]利用静电纺丝法制备了 TiO_2/NiO 复合中空催化剂, 均具有较强的催化性能. 静电纺丝技术广泛应用于催化剂制备领域中, 该技术基于高压静电场下导电流体产生高速喷射的原理发展而来, 其基本过程是: 聚合物溶液或熔体在几千至几万伏的高压静电场下克服表面张力而产生带电喷射流, 溶液或熔体射流在喷射过程中干燥, 并保持一定电荷量, 最终落在接收板上形成纤维^[12].

本文采用静电纺丝法制备了 Fe/TiO_2 光催化剂, 探究掺杂不同浓度的 Fe 对催化剂性能及结构的影响, 光催化剂对亚甲基蓝的催化效果显著, 为光催化材料的制备及应用提供参考.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1) 主要试剂: 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K90, CP)、钛酸丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, AR)、甲醇(AR)、乙酸(AR)、六水合氯化铁(AR), 均购自国药集团化学试剂有限公司.

(2) 主要仪器: 扫描电子显微镜(Quanta-450-FEG+X-MAX50), 英国牛津 FEI 公司; X 射线衍射仪(Cu 靶, 波长 0.154 nm, 40 KV, 40 mA), 日本理学公司; 比表面积分析仪(Micromertics), 美国麦克仪器公司; 傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet 5700), 美国热电公司; 荧光分光光度计(RF-5301PC), 上海精密科学仪器有限公司; 光催化反应仪(BL-GHX-V), 西安比朗生物科技有限公司; 马弗炉, 杭州卓驰仪器有限公司.

1.2 样品的制备

磁力搅拌下, 将 4.25 g 钛酸丁酯与 50 mL 甲

醇/乙酸(质量比为 37/3)溶剂相溶, 再加入 3.0 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 搅拌 30 min, 分成 5 份备用. 将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水, 分别制成浓度为 0、0.5%、1.0%、2.0%、3.0% 的铁溶液, 将不同浓度的铁溶液加入前述钛溶液中, 搅拌均匀, 即得到电纺前体溶液. 将已配置的溶液加入到电纺装置的喷管中. 管口距接收板 12 cm, 电压 12 kV. 溶液在高压静电场的作用下制成复合材料, 置于干燥器中常温干燥 24 h, 取出后放入马弗炉内 500 °C 煅烧 3 h. 制得不同铁含量的 Fe/TiO_2 纳米光催化剂, 分别记作 FT_0 、 $\text{FT}_{0.5}$ 、 FT_1 、 FT_2 、 FT_3 .

1.3 光催化性能测试

取 35 mg 样品加入 50 mL, 初始浓度为 2×10^{-5} mol/L 亚甲基蓝(MB)溶液中, 暗室搅拌 1 h, 使催化剂充分吸附染料, 达到脱吸附平衡. 然后打开氙灯光源(500 W)进行光照, 用冷却水夹套保持水温在 25 °C. 每隔 1 h 定时取样, 反应 6 h. 反应结束后, 离心, 取上清液. 用紫外可见分光光度计在 $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$ 处测定其吸光度, 计算降解率 η :

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: A_0 与 A 分别为光照前和光照一定时间后反应液的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 Fe/TiO_2 FT-IR 图. 其中, a 曲线为 FT_2 样品经 500 °C 煅烧得到纳米光催化剂的红外光谱图; b 曲线为未经煅烧的 FT_0 的红外光谱图.

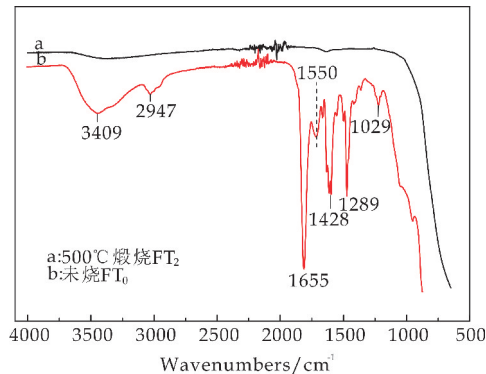


图 1 Fe/TiO_2 的 FT-IR 图

由 b 曲线可以看出, 在 3409 cm^{-1} 处出现的吸收峰为样品有机物中的 O—H 伸缩振动吸收带; 在 2947 cm^{-1} 处出现了 C—H 的伸缩振动吸收峰; 在 1655 cm^{-1} 处出现的吸收峰为 C=O 键的伸缩振动; 在 1550 cm^{-1} 处出现了 C—N 键的伸缩振动吸收峰; 在 1428 cm^{-1} 和 1289 cm^{-1} 处均出现了 C

—H 键的弯曲振动吸收峰. 但 a 曲线中吸收峰全部消失, 对比两条曲线可知, 经煅烧后, 样品中有机物全部被氧化分解, 所得产品为不含有机物的 FT₂ 光催化剂.

2.2 SEM 分析

图 2 为 TiO₂ 和 Fe/TiO₂ 光催化剂在不同处理条件下的 SEM 图. 其中, 图 2(a) 为未煅烧的 FT₀ 样品放大 80 000 倍时所得图像, 可以看出样品成纤维束状, 粗细分布均匀, 表面光滑; 图 2(b) 为 500 °C 煅烧 3 h 得到的 FT₀ 样品的 SEM 图, 图中显示样品依然成纤维状, 与煅烧前相比, 纤维直径有所减小; 图 2(c) 为 500 °C 煅烧 3 h 得到的 FT₂ 样品的 SEM 图, 可以看出样品呈短棒状, 出现团聚现象; 图 2(d) 为 500 °C 煅烧 3 h 得到的 FT₃ 样品的 SEM 图, 依然呈短棒状, 团聚现象更加明显, 但整体呈疏松多孔状, 表明铁的引入, 引起了 TiO₂ 微观结构的改变.

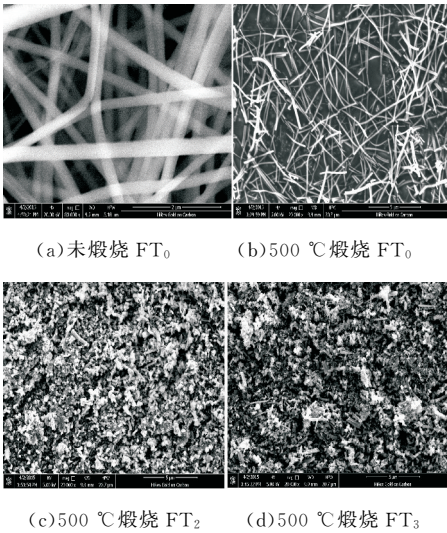


图 2 Fe/TiO₂ SEM 图

2.3 XRD 分析

图 3 为不同铁掺杂量的 Fe/TiO₂ 样品的 XRD 图. 从图 3 可以看出, 样品在 $2\theta=25.3^\circ$ 、 37.8° 、 48.1° 、 54.2° 、 55.0° 、 62.7° 、 70.3° 、 75.1° 处出现 8 个衍射峰, 分别与锐钛矿相 TiO₂ 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(220)、(215) 的晶面相吻合. 在 $2\theta=68.8^\circ$ 处出现的衍射峰, 与金红石相 TiO₂ 的 (301) 的晶面相吻合. 说明样品是以锐钛矿相为主的混合晶型存在. 由图 3 还可以看出, 在 $2\theta=62.7^\circ$ 和 75.1° 时, 衍射峰的强度随着掺铁量的增加先减小后增大, 说明金红石相的生成会受掺铁量的影响, 但是衍射峰位置没有变化, 也没有新的衍射峰形成, 这可能是因为 Fe³⁺ 与 Ti⁴⁺

半径非常接近, 从而进入 TiO₂ 晶格取代 Ti⁴⁺ 所致^[13,14].

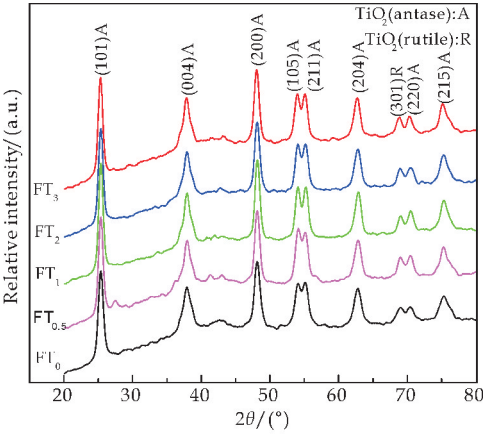


图 3 Fe/TiO₂ XRD 图

2.4 BET 分析

图 4 为 FT₀ 和 FT₂ 样品的氮吸附-脱附等温线. 从图 4 可以看出, 纯 TiO₂ 和 Fe/TiO₂ 纳米光催化剂均为 IV 型等温线, 表明具有介孔特征. FT₂ 样品在相对压力为 0.5~0.75 时存在一个滞后环, 与 FT₀ 出现滞后环的相对压力区域相比向小角度偏移, 表明 FT₂ 样品孔径变大. 在较高 P/P₀ 区, 吸附质发生毛细管凝聚现象, 等温线迅速上升. 通过 BET 模型计算出样品的比表面积、BJH 模型计算出的孔径与孔体积如表 1 所示, 从表中可以看出掺铁后, 样品的比表面积增加了 11.33 m²/g、孔径增加了 3.05 nm, 孔体积增大了 0.12 cm³/g, 较大的比表面积可促进光催化反应的进行^[15].

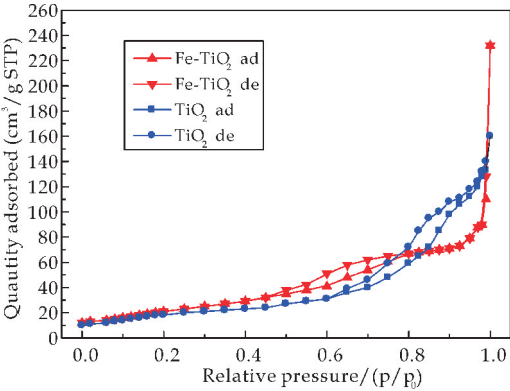


图 4 Fe/TiO₂ 氮吸附-脱附等温线

表 1 Fe/TiO₂ 纳米光催化剂孔结构数据

样品	TiO ₂	Fe/TiO ₂
BET 表面积/(m ² /g)	66.315 9	77.650 4
孔体积/(cm ³ /g)	0.245 9	0.360 4
BJH 孔径/nm	12.56	15.61

2.5 荧光光谱分析

半导体的荧光光谱是由于光生电子-空穴对的

再复合引起的,荧光强度越低,光生载流子的复合率越小^[16].

图 5 为 Fe/TiO₂ 的荧光光谱图,在波长为 388 nm 附近出现不同强度的荧光吸收峰,掺铁量从 0 到 2%,荧光强度逐渐减弱,光生载流子的复合率变小;掺铁量从 2%到 3%,荧光强度增强,但强度均小于 FT₀,这可能是由于 Fe³⁺ 半径与 Ti⁴⁺ 相近,能级与 TiO₂ 的价带和导带都比较接近,铁掺杂使 TiO₂ 同时具有浅势和深势俘获阱,Fe³⁺ 可同时作为电子和空穴的捕获中心,促进光生电子和空穴的分离,抑制其复合,从而提高催化剂的光催化性能;但过量的铁掺杂,会成为电子-空穴复合中心,争夺表面空穴和羟基,增大载流子向表面迁移几率,降低量子能效,并且占据催化剂表面活性点位,降低有效比表面积减弱 TiO₂ 吸收的入射光强度,最终影响光催化性能^[17].

根据表征结果显示,掺铁量为 FT₂ 的荧光强度最弱,光生电子和空穴复合机率最小,更有利于光催化性能的提高,这一结果与光催化性能试验结果相符.

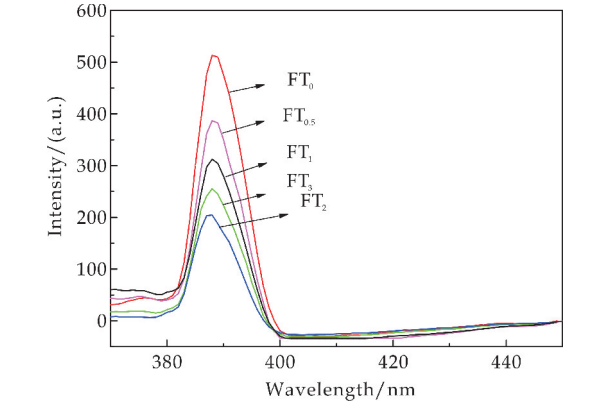


图 5 Fe/TiO₂ 荧光光谱图

2.6 光催化性能分析

图 6 为不同铁含量的 Fe/TiO₂ 光催化剂对亚甲基蓝(MB)的光催化效率曲线.在图 6 中,在暗室 1 h 为催化剂对亚甲基蓝的吸附过程,可以看出铁含量对吸附过程几乎没有影响,且最大吸附效率仅有 18%.而在光催化降解过程中,随着光照时间的延长,光催化降解效率逐渐增大.

在光照 6 h 时,从 FT₀ 到 FT₂,光催化降解效率随掺铁量的增大而逐渐增大,当铁含量为 2% 时,降解效率可达到 99%,说明铁的改性修饰 TiO₂ 纳米纤维的光催化性能有了极大的提高;从 FT₂ 到 FT₃,催化降解效率反而下降,此时过量的铁降低了量子能效,占据了催化剂表面活性点位,

降低了催化效率,该现象与章节 2.5 中所述荧光光谱分析结果一致.掺铁量的最佳值为 2% 时 Fe/TiO₂ 纳米光催化剂的光催化降解性能最好,降解效率可达到 99%.

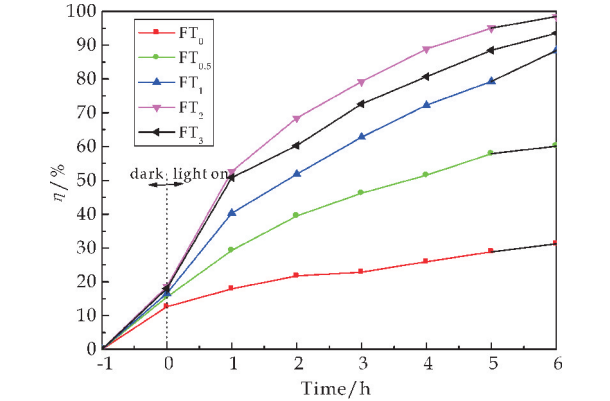


图 6 Fe/TiO₂ 对 MB 的降解效率图

3 结论

(1)以 FeCl₃ · H₂O 为铁源,钛酸丁酯为钛源,采用静电纺丝法制备了 Fe/TiO₂ 纳米光催化剂,探究了不同铁浓度对光催化剂催化效率的影响.

(2)Fe/TiO₂ 纳米光催化剂经煅烧后有机物消失,且样品以锐钛矿相为主的混合晶型存在.而金红石相的生成会受掺铁量的影响,但是衍射峰的位置没有变化,也没有新的衍射峰形成.

(3)铁的掺杂引起光催化剂的比表面积增加 11.33 m²/g,孔体积、孔径也均增大,从而降低了样品的光生电子-空穴复合几率,提高了其光催化性能.

(4)本法所制得的 Fe/ TiO₂ 光催化剂,在氙灯光源(500 W)照射下,FT₂ 对 MB 的光催化降解效率最优,6 h 降解率为 99%.

参考文献

[1] 马乐宽,王金南,王 东. 国家水污染防治“十二五”战略与政策框架[J]. 中国环境科学,2013,33(2):377-383.
[2] Takayuki H, Keiko S, Isao K. Preparation and photocatalytic properties of composite CdS nanoparticles-titanium dioxide particles[J]. ColloidInterface Science, 2001, 244 (2):262-265.
[3] Fang J H, Lu X M, Zhang X F, et al. CdSe/TiO₂ nanocrystalline solar cells[J]. Supramolocula Science, 2001, 5 (5-6):709-711.

(下转第 89 页)

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0078-07

粉煤灰/煤矸石纤维保温材料的制备工艺

苏秀霞, 钱 进

(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)

摘 要:以粉煤灰/煤矸石纤维为原料,聚乙烯醇与二氧化硅复合物(PVA-SiO₂)为黏合剂,制备出一种无机纤维防火保温材料.研究了保温材料的使用温度范围,并以总燃烧值、失重率及导热系数为评价标准,采用单因素法探究了保温材料最适宜的工艺条件.结果表明,黏合剂最佳工艺条件为:黏合剂配比介于 4 : 1~5 : 1 之间,黏合剂体积分数为 25 %~40 %,浸胶时间段为 15~20 min,浸胶温度为 15 ℃~35 ℃.该条件下,所制得的保温材料总燃烧值小于 3 MJ/kg,失重率小于 20 %,符合国家建材 A 级标准,其导热系数在 0.027 左右,有很好的保温性能.

关键词:保温材料; 防火性能; 粉煤灰/煤矸石纤维; PVA-SiO₂

中图分类号:TS722 **文献标志码:**A

Preparation process of thermal insulation material based on fly ash/coal gangue fiber

SU Xiu-xia, QIAN Jin

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:We prepared a fireproof thermal insulation wallboard based on fly ash/coal gangue fiber as raw materials and PVA-SiO₂ composite as adhesive. Test and analyse this material based on PCS,loss weight and thermal conductivity as evaluation. Getting the best process parameter to prepared the wallboard by using experiment of single factor. The result showed that the best process parameter is:PVA/Na₂SiO₃ (m₁ : m₂) kept from 4 : 1 to 5 : 1,Concentration of adhesive ranged from 25 % to 40 %,Dipping time is 15 minutes,temperature of dipping is about 15 ℃ to 35 ℃. Finally,we could get the thermal insulation wallboard with properties of fireproof ranged A and good thermal insualtion,its thermal conductivity is about 0.027.

Key words:thermal insulation material; fireproof; fly ash/coal gangue fiber; PVA-SiO₂

* 收稿日期:2017-10-08
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2014K10-20)
作者简介:苏秀霞(1964—),女,陕西礼泉人,教授,研究方向:无机纤维改性

0 引言

目前,建筑上所用的保温材料主要分为三类:有机材料、无机材料及复合材料.其中,有机保温材料主要有聚氨酯泡沫、发泡橡胶及聚苯乙烯板.这些材料虽具有优异的绝热性能,却也存在易燃的缺陷.因此,国家在 2012 年出台了新规定:建筑外墙保温材料需采用防火性能达到 A 级的建筑材料,如今的建筑外墙保温材料多使用无机保温材料^[1-3].

岩棉与粉煤灰/煤矸石纤维^[4,5]都属于无机纤维.不同的是,粉煤灰/煤矸石纤维是以燃煤、洗煤时产生的固体废弃物为原料,经高温熔融喷丝而得,而岩棉则是以玄武岩,白云石为主要原料,经高温熔融喷丝而得.两者皆具有不燃、质轻、导热系数低等优势.岩棉板因其优异的性能被用于建筑外墙保温材料,其具体做法是利用热固性树脂将岩棉粘成型,再进行加热固化,所得材料防火性能达到 A 级,导热系数为 0.039^[6-8].根据马丽萍等^[9]所做的岩棉板生产生命周期的评价,在将玄武岩等不可再生资源消耗忽略不计的前提下,岩棉板生产过程中的能耗和酚醛树脂的消耗都是不容忽视的,且该过程中的能源消耗及温室气体的排放均会对环境造成影响.

本实验以粉煤灰/煤矸石纤维为原料,以溶胶-凝胶法^[10-12]制备的 PVA-SiO₂ 复合物作为黏合剂,将黏合剂与纤维结合,制备出防火保温材料.与岩棉板相比,该保温材料的防火性能和导热系数与岩棉板不相上下,且该产品的原料为固体废弃物,黏合剂成本低廉,在合成及使用过程中不会产生有害物质,在整个制备过程中也不会产生大量能耗.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:硅酸钠,天津市福晨化学试剂厂;聚乙烯醇 088-20,中国石化集团四川维尼伦厂;柠檬酸,天津市百世化工有限公司;粉煤灰/煤矸石纤维,河南济源金港特纤科技有限公司.

(2)主要仪器:自动量热仪(TJHW-2000B),河南鹤壁市天键电子科技有限公司;环境扫描电子显微镜(美国 FEI),株式会社日立制作所;导热系数测试仪(YBF-3),杭州大华仪器制造有限公司;箱式电阻炉(KSW),上海科恒实业发展有限公司.

1.2 黏合剂的制备

配制 12% 的 PVA 溶液 30 mL,分别称取一定量的 Na₂SiO₃,以 30 mL 水溶解,以柠檬酸调节其 pH 值至 11.将所制的 Na₂SiO₃ 水溶液于 60 °C 下

逐滴加入 PVA 水溶液中,边滴加边搅拌,20 min 滴完,再持续搅拌 40 min,至溶液 PH 值为 8 左右,即得到 PVA-SiO₂ 黏合剂.

1.3 保温材料的制备

称取 6 g 纤维置于 1 000 mL 水中,快速搅拌使其分散均匀.待其分散均匀后,将其倒入模具中,滤去多余水分,再在模具内灌入一定浓度的胶黏剂,使纤维完全浸在胶液内.一定时间后,抽去模具中多余胶液,将纤维板取出干燥,即可得到保温材料.

1.4 分析测试与表征

1.4.1 黏合剂燃烧性能测试

将所得黏合剂成膜,称取 0.1 g 的样品膜置于电阻炉内灼烧 30 min,计算其残炭率(w),残炭率(w)的计算公式见式(1):

$$w = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: m_1 为燃烧前物质的质量; m_2 为燃烧后物质的质量.

1.4.2 产品燃烧性能测试

根据 GB/T 14402-2007《建筑材料及制品的燃烧性能燃烧值的测定》,利用自动量热仪对所制产品的燃烧值进行检测.称取 0.9~1.0 g 的保温材料,置于研钵内研碎至碎片大小不超过 0.2 mm,将样品放入氧弹内进行燃烧测试,燃烧温度为 1 200 °C.记录样品总燃烧值(PCS),失重率(Δm),失重率(Δm)的计算公式见式(2):

$$\Delta m = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: m_1 为燃烧前物质的质量; m_2 为燃烧后物质的质量.

1.4.3 产品导热系数测试

根据国标 GB/T 10294-2008《绝热材料稳态热阻及有关特性的测定》,将产品制成直径为 130 mm,高度为 8 mm 的试样,利用平板导热仪测定产品导热系数.

1.4.4 扫描电镜分析(SEM)

将黏合剂成膜后,利用扫描电子显微镜观测原始膜与 400 °C 灼烧半小时后残炭的表面形貌.

将黏合剂配比 $m(\text{PVA}) : m(\text{Na}_2\text{SiO}_3)$ 为 5 : 1 的原始产品与 400 °C 灼烧半小时后的产品制成测试样片,利用扫描电子显微镜观测其表面形貌.

环境扫描技术可在高真空、低真空和环境真空条件下对各种样品进行观察和分析,可通过二次电子信号进行表面形貌观察.本研究对样品做真空镀金处理,然后采用美国 FEI 公司 Q45 型环境扫描电子显微镜对其微观表面结构进行观察.

2 结果与讨论

2.1 黏合剂比对黏合剂稳定性的影响

由于粉煤灰/煤矸石纤维属硅酸铝纤维,不耐酸碱,因此使用的黏合剂应以中性为宜.保持 PVA 含量不变,制备不同 Na_2SiO_3 含量的中性黏合剂,其结果如表 1 所示.

表 1 黏合剂比对黏合剂稳定性的影响

编号	$m(\text{PVA}) : m(\text{Na}_2\text{SiO}_3)$	现象
1	3.0 : 1	有沉淀
2	3.5 : 1	有沉淀
3	4.0 : 1	无沉淀
4	4.5 : 1	无沉淀
5	5.0 : 1	无沉淀
6	5.5 : 1	无沉淀
7	6.0 : 1	无沉淀

从表 1 可以看出,当 $m(\text{PVA}) : m(\text{Na}_2\text{SiO}_3) < 4 : 1$ 时,所制黏合剂易出现白色沉淀,当 $m(\text{PVA}) : m(\text{Na}_2\text{SiO}_3) \geq 4 : 1$,则不会有沉淀出现.

这是因为在黏合剂的制备过程中会同时发生两种反应:一种是 H_2SiO_3 中的 $\text{Si}-\text{OH}$ 与 PVA 中的 $\text{C}-\text{OH}$ 发生反应结合在一起,另一种是 $\text{Si}-\text{OH}$ 自行水解形成硅胶.若 Na_2SiO_3 浓度低,硅酸水解时生成的硅胶颗粒小,所制黏合剂均匀且较为稳定.若 Na_2SiO_3 浓度过高,硅酸自行水解产生的硅胶颗粒过大,黏合剂容易出现相分离现象.因此,在制备黏合剂时,所选取的黏合剂配比 $m(\text{PVA}) : m(\text{Na}_2\text{SiO}_3) \geq 4 : 1$.

2.2 黏合剂燃烧性能分析

选取黏合剂配比 $m(\text{PVA}) : m(\text{Na}_2\text{SiO}_3)$ 为 4 : 1 的黏合剂,将其制成膜.称取一定量的样品膜,置于电阻炉内,分别在 200 ℃、250 ℃、300 ℃、400 ℃、500 ℃和 550 ℃下进行灼烧,计算灼烧后黏合剂的残炭率,其结果如表 2 所示.

表 2 不同温度灼烧后黏合剂的残炭率

编号	温度/℃	W/%
1	200	84.27
2	250	76.23
3	300	48.12
4	400	31.78
5	500	21.98
6	550	19.96

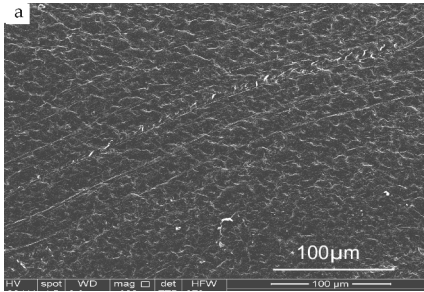
从表 2 可以看出,在温度达到 200 ℃时,样品膜的残炭率为 84%,这是由于样品膜未完全干燥,还存在水分,在温度升至 200 ℃时,膜内水分蒸发,造成质量损失.在温度达到 250 ℃时,残炭率降至 76%,这是由于样品膜内存在未反应的 $\text{C}-\text{OH}$ 与

$\text{Si}-\text{OH}$,当温度高于 200 ℃时,膜内残余的 $\text{C}-\text{OH}$ 与 $\text{Si}-\text{OH}$ 可能还会继续进行缩聚脱水的反应,引起质量损失.当温度达到 300 ℃时,残炭率大幅度降低,低至 48%,这是由于黏合剂中的 PVA 开始发生分解,PVA 的支链与主链在 300 ℃时开始发生分解和断裂,大分子断裂成小分子,但 SiO_2 的存在会阻止其继续分解.在温度到达 400 ℃时,残炭率降至 32%.当温度高于 500 ℃时,残炭率低至 20%,此时,黏合剂内的 PVA 已完全分解,仅余 SiO_2 [13-15].

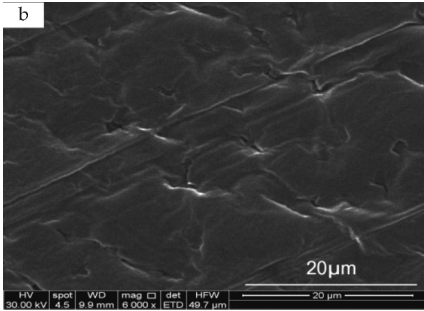
根据实验结果可以看出,当温度低于 300 ℃时,黏合剂可以稳定存在.当温度达到 300 ℃时,黏合剂中的 PVA 开始分解,黏合剂内的 SiO_2 会阻止其分解.当温度到达 500 ℃,黏合剂中 PVA 会完全分解,黏合剂也失去作用.

2.3 黏合剂残炭分析

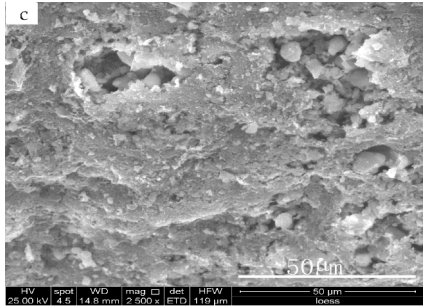
将黏合剂成膜后置于 400 ℃下进行灼烧,观测原始膜及灼烧后残炭的表面形貌,研究其结构.其结果如图 1 所示.



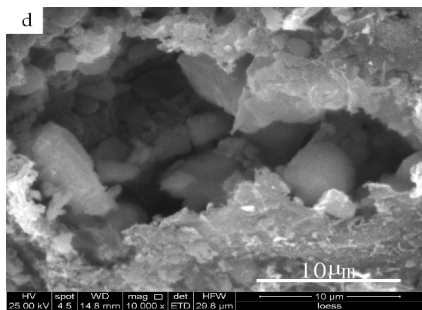
(a) 原始膜放大倍数 500×



(b) 原始膜放大倍数 2 500×



(c) 400 ℃灼烧后残炭放大倍数 1 000×



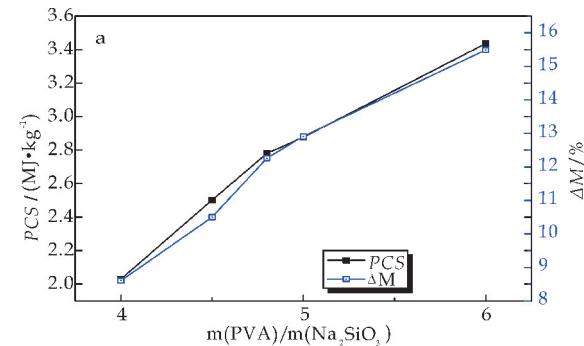
(d)400 °C 灼烧后残炭放大倍数 5 000×

图 1 黏合剂灼烧前后的表面形貌图

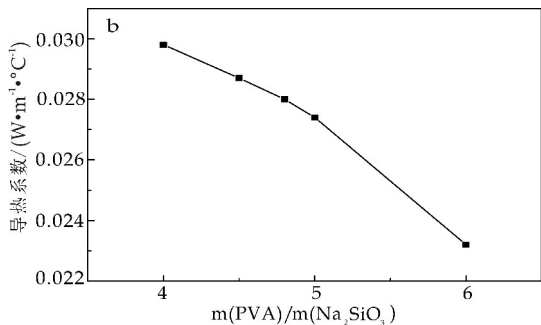
图 1(a)为 100 μm 下原始膜的表面形貌,图 1(b)为 20 μm 下原始膜的表面形貌.从图 1(a)、1(b)中可以看出,SiO₂ 网络以 PVA 为枝,呈半网络互穿态,两组分分散均匀,无相分离现象;图 1(c)为 50 μm 下经 400 °C 灼烧后残炭的表面形貌,图 1(d)为 10 μm 下经灼烧后残炭的表面形貌.从图 1(c)、1(d)可以看出,经灼烧后的残炭,形成球状炭粒的聚集体,炭层紧致坚硬.这是因为黏合剂中含有 SiO₂,在黏合剂燃烧时,SiO₂ 会从中剥离出来,形成白色的球状小颗粒,黏合剂内部就形成了球状聚集体的结构.这种紧密的结构,能够有效阻止火焰的蔓延、氧气的传播以及内部可燃气体的溢出^[16].

2.4 黏合剂配比对产品耐火性能及保温性能的影响

保持其他工艺条件不变,黏合剂配比 $m(\text{PVA}) : m(\text{Na}_2\text{SiO}_3)$ 分别为 6 : 1、5 : 1、4.8 : 1、4.5 : 1 和 4 : 1 时,测试黏合剂配比对产品总燃烧值、失重率及导热系数的影响,其结果如图 2 所示.



(a)不同黏合剂配比下产品燃烧性能



(b)不同黏合剂配比下产品导热系数

图 2 黏合剂配比对产品性能的影响

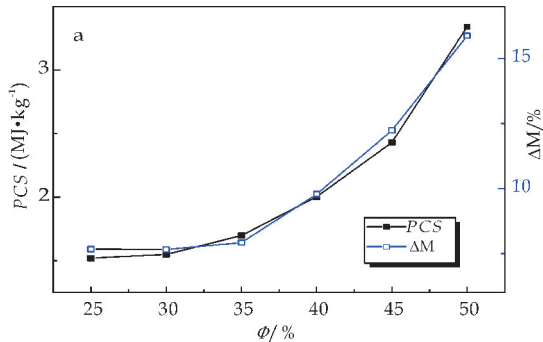
图 2(a)为黏合剂配比对产品耐火性能的影响曲线图,从图中可以看出,随着 PVA 含量增大,产品的总燃烧值及失重率均呈现逐渐上升趋势.这是由于黏合剂中的 PVA 为易燃物,PVA 含量越大,材料耐火性能越差.

图 2(b)为黏合剂配比对产品导热系数的影响曲线图,从图中可以看出随 PVA 含量增大,产品的导热系数呈现下降趋势.由此可知,纤维表面 PVA 含量越多,导热系数越小,即保温性能越好.

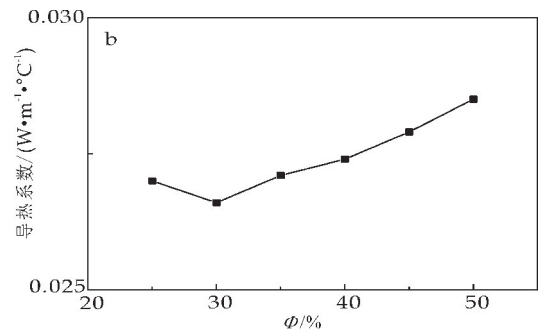
综合两组实验结果可以发现,黏合剂配比 4 : 1 < $m(\text{PVA}) : m(\text{Na}_2\text{SiO}_3)$ < 5 : 1 为最适宜配比.在该配比下,所制产品的总燃烧值小于 3 MJ/kg,失重率小于 20%,符合 GB 8624-2012《建筑材料及制品燃烧性能分级》中 A 级标准,导热系数介于 0.027~0.03 之间,有很好的保温性能.

2.5 黏合剂用量对产品耐火性能和保温性能的影响

保持其他工艺条件不变,黏合剂体积分数分别为 25%、30%、35%、40%、45% 和 50% 时,测试不同黏合剂用量对产品总燃烧值、失重率和导热系数的影响,其结果如图 3 所示.



(a)不同黏合剂用量下产品燃烧性能



(b)不同黏合剂用量下产品导热系数

图 3 黏合剂用量对产品性能的影响

图 3(a)为黏合剂用量对产品耐火性能的影响曲线图.从图中可以看出,随着黏合剂用量增大,产品的总燃烧值和失重率均呈现先平缓后上升的趋势.这是因为黏合剂中存在易燃组分,黏合剂用量大,产品中易燃组分含量高,产品耐火性能变差.

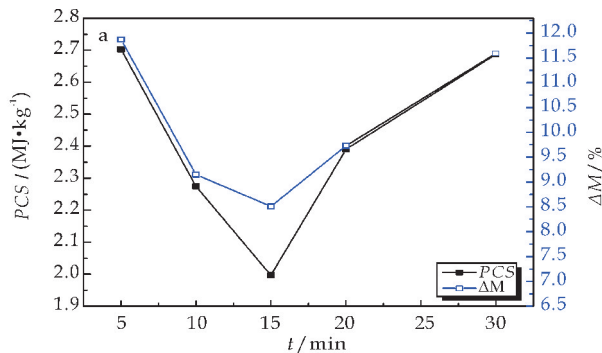
图 3(b)为黏合剂用量对产品导热系数的影响

曲线图。从图中可以看出,随黏合剂用量增大,产品的导热系数呈现先平缓后上升的趋势,在黏合剂浓度小于 40% 时,材料的导热系数在 0.027 附近波动。这是因为随黏合剂用量的增大,纤维与纤维间的作用力越来越强,这使得纤维与纤维间的空隙变小,纤维板中空气层体积缩小,导致产品的保温性能下降。

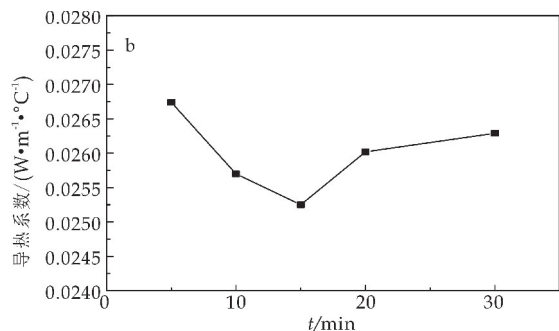
根据两组测试结果可以发现,黏合剂体积分数为 25%~40% 为最适宜的用量。若浓度小于 25% 时,黏合剂附着量少,纤维间作用力过小,产品力学性能差,所制产品会出现开胶现象。若浓度大于 40% 时,黏合剂附着量大,纤维间作用力过强,纤维板中空气层体积缩小,产品保温性能下降。因此黏合剂用量控制在 25%~40% 时最适宜。

2.6 浸胶时间对产品耐火性能及保温性能的影响

保持其余工艺条件不变,浸胶时间分别为 5 min、15 min、20 min、25 min 和 30 min 时,测试浸胶时间对产品的总燃烧值、失重率和导热系数的影响,其结果如图 4 所示。



(a) 不同浸胶时间下产品的燃烧性能



(b) 不同浸胶时间下产品导热系数

图 4 浸胶时间对产品性能的影响

图 4(a) 为纤维浸胶时间对产品耐火性能的影响曲线图,从图中可以看出,随浸胶时间的延长,产品的总燃烧值及失重率均呈现先下降后上升的趋势,在第 15 min 时出现了最低值。

图 4(b) 为浸胶时间对产品导热系数的影响曲线图,从图中可以看出,产品的导热系数随浸胶时

间的延长呈现先下降后上升的趋势,同样在第 15 min 时达到最低值。

这是由于黏合剂在纤维表面的吸附过程,可能同时存在物理过程与化学过程。物理过程为黏合剂中的 PVA 通过氢键附着在纤维表面。化学过程则存在两种可能:纤维的主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 ,当纤维浸入水中时, SiO_2 与 Al_2O_3 中带负电的氧原子可能会吸附水分子中带正电的氢原子,而出现 $\text{Si}-\text{OH}$ 和 $\text{Al}-\text{OH}$ 。当纤维浸在黏合剂中时,黏合剂中的 $\text{Si}-\text{OH}$ 有可能会同纤维中的 $\text{Si}-\text{OH}$ 发生反应,形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$,也有可能同纤维中的 $\text{Al}-\text{OH}$ 发生反应形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ ^[17]。化学过程的存在,也会使黏合剂附着在纤维表面。

根据两组测试结果,可以推测出,在浸胶过程的初始阶段,黏合剂的附着方式可能是以物理方式为主,黏合剂中的 PVA 附着在了纤维表面,与 PVA 相连的 SiO_2 被排斥在外侧,PVA 会以纤维为枝在纤维间成膜。此时纤维板内有机物含量高,纤维间空隙小,纤维板内空气层体积小,致使产品的耐火性能差,保温效果低。

随着时间的推移,黏合剂开始与纤维发生化学反应。在 SiO_2 以化学方式附着在纤维表面时,会使以物理方式附着在纤维表面的 PVA 数量减少,部分与 SiO_2 相连的 PVA 会包裹在纤维表面形成包覆膜,而不是在纤维间成膜。此时的纤维板内有机物含量逐渐降低,纤维间作用力慢慢减小,纤维板内空气层体积逐渐变大,产品的总燃烧值和导热系数逐渐减小,一直到第 15 min 时,产品的耐火性能及保温性能达到了最优。

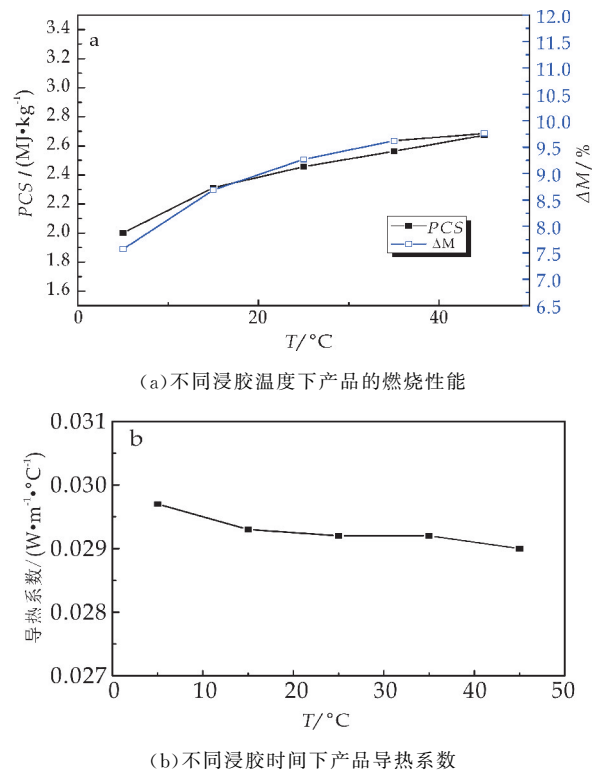
在浸胶时间超过 15 min 后,物理方式可能再次成为主要附着方式,这使得纤维表面的有机组分含量又开始增大,纤维间作用力增强,纤维间的空隙缩小,纤维板内空气层体积缩小,产品的耐火性能又开始变差,保温效果也开始降低。

由于 15 min 时,纤维表面已附着了大量的 SiO_2 ,PVA 虽会以物理方式再次附着于纤维表面,但其附着量会大大降低。因此,在浸胶 15 min 后,产品的总燃烧值呈现逐渐减缓的上升趋势,在浸胶 20 min 后,产品的导热系数在 0.026 附近波动,基本无变化。综合考虑,浸胶时间段为 15~20 min 时最适宜。

2.7 浸胶温度对产品耐火性能和保温性能的影响

保持其余工艺条件不变,浸胶时温度分别为 5℃、15℃、25℃、35℃ 和 45℃,测试浸胶温度对产品的总燃烧值、失重率和导热系数的影响,其结

果如图 5 所示。



(a)不同浸胶温度下产品的燃烧性能

(b)不同浸胶温度下产品导热系数

图 5 浸胶温度对保温材料性能的影响

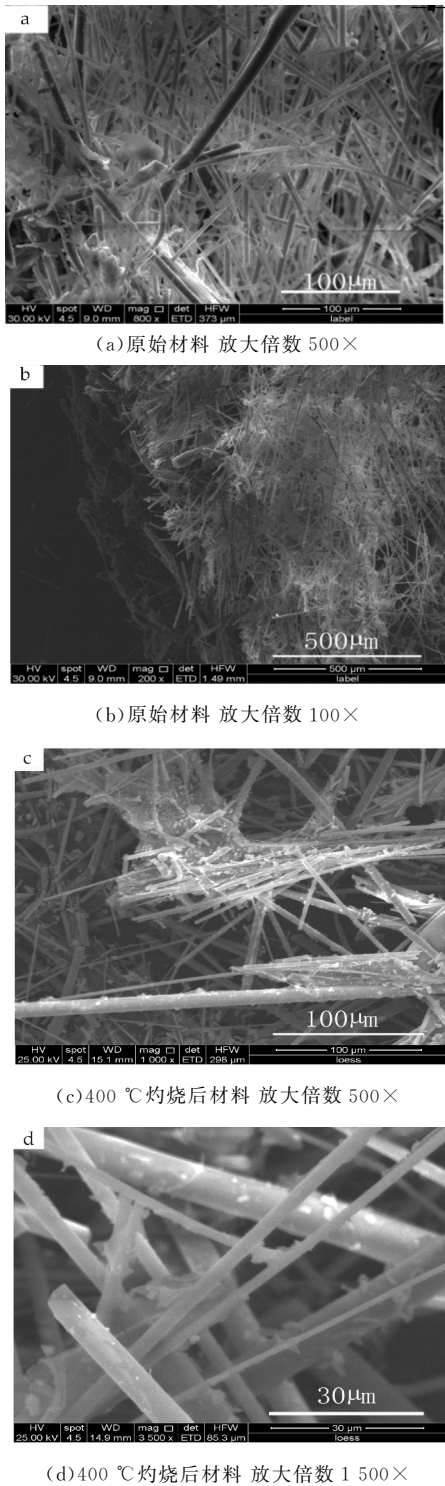
图 5(a)为浸胶温度对产品耐火性能的影响曲线图。从图中可以看出,随着浸胶温度升高,产品的总燃烧值及失重率均呈现缓慢上升趋势。在 15 °C~35 °C 时,产品的耐火性能基本不受温度影响。

图 5(b)为浸胶温度对产品导热系数的影响曲线图。从图可以看出,导热系数随温度升高呈现先下降再平缓后又下降的趋势,在 15 °C~35 °C 时,产品的保温性能基本不受温度影响。

这是因为黏合剂为高分子聚合物,在低温时,黏合剂黏度高,浸胶时黏合剂无法充分渗入纤维板内,使纤维表面的黏合剂附着不均匀,外层纤维附着量多,内部纤维附着量少,外层纤维之间作用力增强,会压缩内部纤维之间的空隙,使产品内部空气层体积减小,这使得所得产品的燃烧值小而导热系数大。而随温度升高,黏合剂黏度逐渐降低,胶液能充分渗入纤维板内,纤维表面的黏合剂附着均匀,虽然燃烧值增大但产品导热系数小。结合两组测试结果,可以发现在浸胶温度为 15 °C~35 °C,保温材料性能基本不受温度影响,因此,室温可作为最适宜的浸胶温度。

2.8 保温板内部结构形貌图

为了解保温材料的内部结构,我们分别观察了黏合剂配比为 5:1 的保温材料燃烧前后表面形貌图,其结果如图 6 所示。



(a)原始材料 放大倍数 500×

(b)原始材料 放大倍数 100×

(c)400 °C 灼烧后材料 放大倍数 500×

(d)400 °C 灼烧后材料 放大倍数 1 500×

图 6 保温材料灼烧前后的表面形貌图

图 6(a)为 100 μm 下保温材料的表面形貌图,图 6(b)为 500 μm 下保温材料的表面形貌图。从图 6(a)、(b)可以看出,保温材料内部的每根纤维上均附着了一层白色物质,而纤维与纤维之间并非整齐排列紧密相连,而是相互交织,黏结在了一起,中间存在空气层。

粉煤灰/煤矸石纤维表面不存在大量活性基团,纤维与纤维之间的作用力很小,经浸胶处理后

的纤维表面均附着了有机物,增强了纤维间的作用力,材料中空气层的存在也可提升材料的保温性能.

图 6(c)为 $100\ \mu\text{m}$ 下经 $400\ ^\circ\text{C}$ 灼烧后保温材料的表面形貌图,图 6(d)为 $30\ \mu\text{m}$ 下经 $400\ ^\circ\text{C}$ 灼烧后保温材料的表面形貌图.从图 6(c)、(d)可以看出,经 $400\ ^\circ\text{C}$ 灼烧后的纤维未发生形变,表面仍附着有黏合剂,纤维呈相互交织状态,以黏合剂黏结,并未出现开散现象.可以看出,黏合剂配比 $m(\text{PVA}):m(\text{Na}_2\text{SiO}_3)$ 为 $5:1$ 时的保温材料经 $400\ ^\circ\text{C}$ 灼烧后,仍具有保温效果.

如今的建筑物主要以钢筋混凝土作为主要材料.在温度达到 $300\ ^\circ\text{C}\sim 400\ ^\circ\text{C}$ 时,钢筋混凝土会迅速降低强度,产生爆裂,若持续保持在该温度下,则整个建筑将面临倒塌的危险.但本材料在该温度下不会开散,依然具有保温效果.

3 结论

(1)根据国标 GB 8624-2012《建筑材料及制品燃烧性能分级》,保温材料最适宜工艺条件为:黏合剂配比 $m(\text{PVA}):m(\text{Na}_2\text{SiO}_3)$ 介于 $4:1\sim 5:1$,浸胶时间段为 $15\sim 20\ \text{min}$,浸胶时黏合剂的体积分数为 $25\%\sim 40\%$,浸胶温度为 $15\ ^\circ\text{C}\sim 35\ ^\circ\text{C}$.在该条件下,所制保温材料总燃烧值不超过 $3\ \text{MJ/kg}$,失重率小于 20% ,燃烧性能基本可以达到 A 级建材标准,其导热系数为 0.027 .

(2)保温材料中纤维以相互交织形式相连,中间存在空气层.因此黏合剂浓度、浸胶浓度、浸胶时间及浸胶温度均会影响到该保温材料的耐火性能和保温性能.

(3)保温材料经 $400\ ^\circ\text{C}$ 灼烧后,纤维表面仍附着有黏合剂,纤维呈相互交织状态,以黏合剂黏结,并未出现开散现象,仍具有保温效果.

参考文献

- [1] 倪文,晋宜,杨海龙,等.国内外保温材料现状及发展趋势[C]//2006年保温材料技术交流会论文集汇编.无锡:中国硅酸盐学会,2006:101-110.
- [2] 胡永腾,黄振利,张磊磊.外墙外保温系统期待新的突破[J].21世纪建筑材料居业,2011(8):53-55.
- [3] 郭朋飞,贾一鸣,周俊杰,等.新型外墙保温系统研究[J].建筑技术,2014,45(4):310-312.
- [4] 吕檬夷,苏秀霞,郑小鹏.无机纤维在造纸工业中的应用[J].纸和造纸,2014,23(8):60-63.
- [5] 苏秀霞,郭雯,吕檬夷.粉煤灰/煤矸石纤维的表面改性及其对纸张性能的影响[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(6):29-32.
- [6] 夏辉.岩棉板在外墙保温中的应用[J].山西建筑,2012,38(25):229-230.
- [7] 张铁楠.岩棉板的生产和应用[J].辽宁建材,2011(10):42-43.
- [8] 孙诗兵,陈超,田英良,等.矿岩棉生产及其在建筑保温中的应用[J].墙材革新与建筑节能,2011(8):48-49.
- [9] 马丽萍,蒋荃,赵春芝.我国典型岩棉板生产生命周期评价研究[J].武汉理工大学学报,2013,35(2):43-47.
- [10] 王锦涛,李嘉丽,张业松,等.PVA-SiO₂ 复合物改性棉纤维及其吸油性能[J].功能高分子学报,2016,29(1):98-102.
- [11] 刘品华,李照刚,杨芬,等.半IPN技术复合聚乙烯醇-水玻璃的研究[J].企业技术开发,2003(16):10-12.
- [12] 宋秋生,史铁钧,王华林,等.PVA/SiO₂ 杂化纤维的制备与表征[J].高分子材料科学与工程,2007,25(6):216-219.
- [13] 张梦娟,费旭,田晶,等.网络互穿的固相微萃取聚乙烯醇复合涂层的制备[J].高等学校化学学报,2013,34(3):698-702.
- [14] 孙慧.阻燃PVA/SiO₂ 复合纤维的制备与性能研究[D].青岛:青岛大学,2008.
- [15] 全凤玉,夏延致,纪全,等.聚乙烯醇/二氧化硅互穿网络膜的研究[J].精细化工,2008,25(10):937-939,944.
- [16] 孙慧,全凤玉,纪全,等.阻燃PVA/SiO₂ 复合膜的研究[J].化工新型材料,2008,36(2):28-29,41.
- [17] 何静,林志君,张力,等.SiO₂ 对 Al₂O₃ 凝胶纤维相变的影响[J].功能材料,2013,44(7):926-931.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0085-05

超声波协同混凝剂投加技术处理生活污水

宋诗稳, 刘冉彤, 王 倩, 王天孝, 汪晓珊

(延安大学 石油工程与环境工程学院, 陕西 延安 716000)

摘 要:利用超声的空化效应、超声机械振动效应及自由基效应,以增大污水中有机物的比表面积、加快热运动,使有机组分与混凝剂充分碰撞,从而提高共沉淀速率,实现超声波协同药剂投加技术处理生活污水.本文探讨了超声波处理时间、污水 pH、混凝剂种类及投加量对污水处理效果的影响.实验表明:采用超声波协同混凝剂投加处理生活污水,在超声波处理时间为 800 s、聚合氯化铝投加量为 0.4 g/L、污水 pH 为 7.0 的条件下,先用超声波处理后投加聚合氯化铝对 COD、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的处理效果最佳,去除率分别为 72.46%、59.95%,在最佳实验条件下,本法对总磷和悬浮物也有一定的去除效果.

关键词:超声波; 混凝剂; 生活污水; COD; $\text{NH}_4^+\text{-N}$

中图分类号:O657.1 **文献标志码:**A

Treatment of domestic sewage by ultrasound-coagulant synergy method

SONG Shi-wen, LIU Ran-tong, WANG Qian, WANG Tian-xiao, WANG Xiao-shan

(College of Petroleum and Environmental Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract:In this study, the ultrasound-coagulant synergy method was used in improving the synergetic treatment efficiency of organic pollutants in wastewater. With the cavitation effect, mechanical vibration effect and free radical effect of ultrasound, the specific surface area of organic matters in sewage was increased, the thermal movement was speed up, and the unit and the coagulant were fully collided to improve the co precipitation rate. The effects of ultrasonic time, sewage pH, coagulant type and dosage on the treatment efficiency of sewage COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ were discussed. The results show that, the ultrasonic treatment time is 800 s, the dosage of polyaluminium chloride is 0.4 g/L, sewage pH is 7.0, and ultrasonic is used after the treatment of polyaluminium chloride, the ultrasound-coagulant synergy method achieve the best treatment effect, the removal efficiency of COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ are 72.46% and 59.95%, respectively. Under the optimum conditions, this method also has effect on total phosphorus and suspended solids.

Key words:ultrasonic; coagulant; domestic sewage; COD; $\text{NH}_4^+\text{-N}$

* 收稿日期:2017-08-24

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1865); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201610719021)

作者简介:宋诗稳(1984—),女,辽宁抚顺人,实验师,研究方向:电分析化学

0 引言

生活污水的有效处理途径是先以物理化学技术提高其生物降解性,再采用生物法进行深度处理.通常采用的预处理技术包括物理化学吸附、萃取、超声波处理、氧化还原、化学混凝等^[1].研究表明,超声波单独作用或与其他技术结合均可加快废水中有机物的反应速率,与传统的物理法和生物法相比,具有效率高、操作简单、对环境不会造成二次污染等特点^[2,3].超声波利用其空化作用产生的局部高温、高压使结合力强的化学键断裂^[4,5].另外,局部溶液形成的高温高压会使水分子裂解成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{H}$ 自由基,其中的强氧化性自由基 $\cdot\text{OH}$ 可显著降低废水的 COD 和色度^[6-8],而达到处理废水中有机物的目的.

由于微粒的布朗运动、胶体颗粒间的静电斥力和胶体的表面作用,污水中的悬浮物及胶体物质处于稳定状态.向水中投加混凝剂后,因吸附架桥作用、沉淀物网捕作用使胶体颗粒脱稳,在布朗运动造成的颗粒异向絮凝作用下,聚集为具有明显沉降性能的絮凝体.超声波的机械作用可增大污水中有机物的比表面积、加快热运动,使有机组分与混凝剂充分碰撞而提高胶体与杂质颗粒物互相凝聚的共沉淀速率与絮凝效果^[9],改善有机物的去除效果.

基于此,本文将超声波与化学混凝两种处理方法相结合,研究声化学协同混凝剂投加技术预处理生活污水的有效性.通过对实验影响因素及水质指标的测定探讨其可行性.

1 实验部分

1.1 研究对象

生活污水于 2017 年 5 月取自延安市污水处理厂进水泵房,水样加硫酸调节至 $\text{pH}<2.0$,于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存(原水水质见表 1).室内实验在延安大学石油工程与环境工程学院环境监测实验室进行.

表 1 原水水质

项目	COD /(mg/L)	NH_4^+-N /(mg/L)	悬浮物 /(mg/L)	总磷 /(mg/L)	pH	浊度 NTU
1	435	37.80	360	6.43	6.32	35.64
2	432	37.45	368	6.47	6.28	35.67
3	433	38.16	363	6.40	6.05	35.64
平均值	433	37.80	364	6.43	6.22	35.64

1.2 实验试剂与仪器

(1)主要试剂:重铬酸钾、邻菲罗啉、硫酸亚铁铵、硫酸银、硫酸亚铁、硫酸汞、硫酸铝钾、钼酸铵、

硫酸锌、酒石酸钾钠、碘化钾、二氯化汞、酒石酸锑钾、抗坏血酸、磷酸二氢钾、六水合氯化铁(FC)、聚合氯化铝(PAC)等,均为分析纯;实验用水为去离子水.

(2)主要仪器:超声波清洗仪(昆山禾创超声仪器有限公司, KH5200B 型)、六联电动搅拌器(国华电器有限公司, JJ-4)、浊度仪(美国 Hanna, HI 93703-11).

1.3 实验方法

化学需氧量的测定采用快速密闭消解法,氨氮的测定采用纳氏试剂法,总磷的测定采用钼锑抗分光光度法,悬浮固体的测定采用重量法, pH 测定采用 pH S-3C 精密 pH 计.

1.4 超声波协同混凝剂处理生活污水实验

单独超声波处理:取 6 份 200 mL 生活污水水样,超声处理时间分别为 200 s、400 s、600 s、800 s、1 000 s、1 200 s,处理后测定水样 COD 和 NH_4^+-N 值.

单独投加混凝剂处理:取两组 200 mL 生活污水水样,每组 6 个,依次分别加 1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、16.00 mL 混凝剂,一组加入 10 g/L 氯化铁,一组加入 10 g/L 聚合氯化铝,在 400 r/min 下搅拌 1 min, 200 r/min 下搅拌 15 min, 80 r/min 下搅拌 15 min,静置 30 min 后测定两组水样中 COD、 NH_4^+-N 及浊度值,确定每升生活污水中两种混凝剂的最佳投药量.

在最佳投药量下以 5% HCl 和 5% NaOH 调节各水样的 pH 分别为 2.5、4.0、5.5、7.0、8.5、10.0,搅拌均匀后测定 COD、 NH_4^+-N 及浊度值,确定最佳 pH.

最佳实验条件下超声波协同混凝剂投加处理顺序的影响:取两份 200 mL 水样,调节水样 pH 为 7.0,测定先加入 PAC 后超声波处理 800 s 与先超声波处理 800 s 后加入 PAC 对 COD 和 NH_4^+-N 去除效果的影响(污水中 PAC 浓度为 0.4 g/L).

所有实验均为 3 组平行样,并做去离子水的空白样.

2 结果与讨论

2.1 最佳超声波处理时间

超声波处理时间对生活污水 COD 和 NH_4^+-N 的去除效果如图 1 所示.由图 1 可知,当处理时间为 800 s 时, COD 和 NH_4^+-N 的去除效果均达到最

佳,去除率分别为 30.72%和 52.27%。

分析原因在于,超声波的机械作用使溶液中大分子有机聚合物多相体系中的空化泡破灭,产生很大的瞬时速度^[10],形成强烈的振动,这种强烈的振动能使大分子碳键发生断裂,使其分解为简单的小分子有机物以被重铬酸钾氧化,从而使 COD 的去除效果逐渐变好。超声处理时间超过 800 s 后,COD 的去除率有所降低,这是因为此时液体中的有机物普遍发生了高级氧化反应以及等离子化学反应,被分解为水和二氧化碳等简单小分子化合物^[11],因此 COD 的去除率又有所降低。

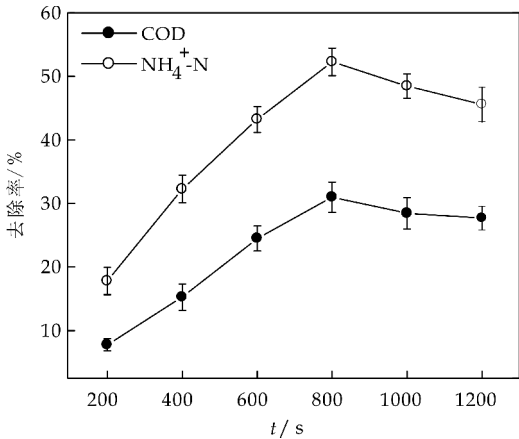


图 1 超声处理时间对 COD 和 NH₄⁺-N 去除率的影响(只超声处理,不投加混凝剂)

对于 NH₄⁺-N 而言,超声波使污水中有机物发生高温热解反应、超声机械作用和自由基氧化还原反应^[12],其次,由于热效应使水样的温度逐渐升高,使 NH₄⁺-N 的溶解度不断减小,因此 NH₄⁺-N 的去除效果逐渐变好。但是,随着超声波处理时间的延长,溶液中·OH 自由基浓度增大,而生活污水中的 NH₄⁺-N 主要以铵离子以及游离态氨状态存在,此时大浓度的·OH 自由基会把生活污水中的铵离子转化为游离态氨逸出^[13,14],当水样中大部分铵离子转化为游离态氨时,NH₄⁺-N 的去除效果即达到最佳,所以随着超声波处理时间的延长,NH₄⁺-N 去除率逐渐趋于平稳。

2.2 投加混凝剂处理生活污水的最佳条件

2.2.1 最佳混凝剂种类及投加量

PAC 及 FC 投加量对 COD 去除效果的影响见图 2。由图 2 可知,当 PAC 浓度为 0.4 g/L、FC 浓度为 0.6 g/L 时,COD 的去除率最高,分别为 45.26%与 37.68%。原因在于,混凝剂投加量不足时,水中杂质与混凝剂不能充分接触,导致其中一部分杂质未被絮凝,因此不能凝聚形成大的絮凝体

而沉降^[15];当混凝剂投加过量时,粒子表面吸附活性点变少,使架桥作用变得困难^[16]。PAC 因官能团较多、吸附架桥能力较强、分子量高、稳定性较好,因此对生活污水的絮凝效果优于 FC^[17]。另外,由图 3 可知,投加混凝剂对 NH₄⁺-N 的去除率影响较小。

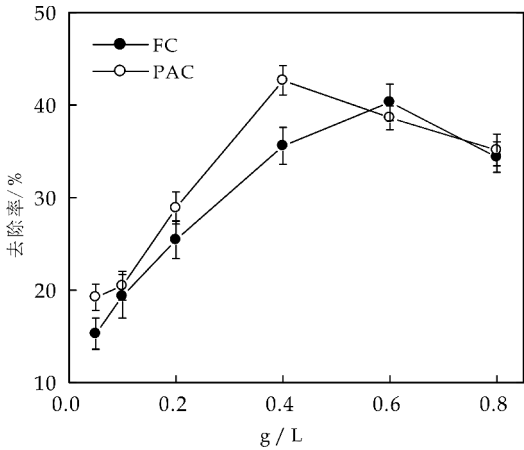


图 2 混凝剂投加量对 COD 去除率的影响(污水取样量:200 mL,不超声处理)

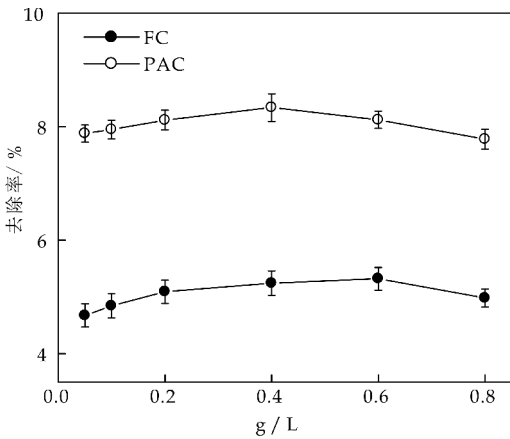


图 3 混凝剂投加量对 NH₄⁺-N 去除率的影响(污水取样量:200 mL,不超声处理)

2.2.2 pH 值对生活污水处理效果的影响

实验考察了 FC 投加量为 0.6 g/L、PAC 投加量为 0.4 g/L 时,pH 对 COD 和 NH₄⁺-N 去除效果的影响,其结果如图 4~5 所示。铝盐和铁盐混凝剂投入水中后,水解产物受到水体 pH 的影响,会不断产生 H⁺,从而导致污水 pH 降低,污水的 pH 直接影响水解产物的存在形态。因此,要使 pH 保持在合适的范围内,水中应有足够的碱性物质与 H⁺ 中和。天然水都含有一定碱度,对 pH 有一定缓冲作用。当水中碱度不足或混凝剂投量大、pH 下降较多时,不仅超出了混凝剂的最佳作用范围,甚至影响混凝剂的继续水解。基于此,本文选择 pH 为 7.0 处理生活污水。

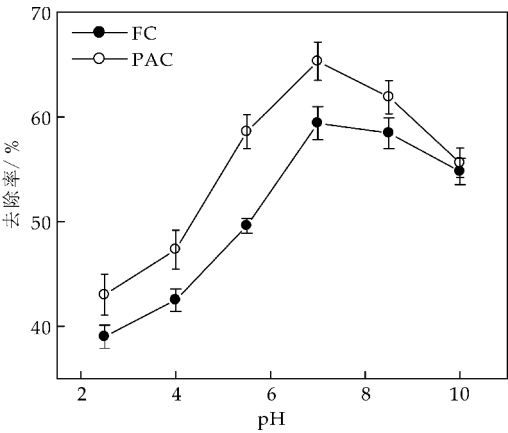


图 4 pH 对 COD 去除率的影响(FC 与 PAC 投加量:0.6 g/L 与 0.4 g/L,不超声处理)

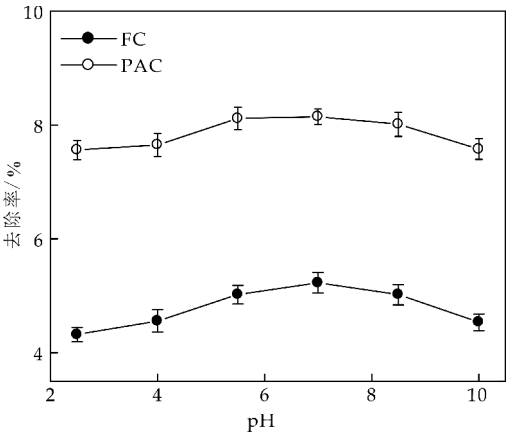


图 5 pH 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率的影响(FC 与 PAC 投加量:0.6 g/L 与 0.4 g/L,不超声处理)

2.2.3 混凝剂种类及投加量、pH 对生活污水浊度的影响

图 6 考察了以浊度评价混凝剂种类以及投加量对生活污水的影响. 由图 6 可知,两种混凝剂均使污水的浊度先变小后稍有增大. 当 200 mL 生活污水中 FC 浓度为 0.6 g/L,PAC 浓度为 0.4 g/L 时,污水浊度最小,分别为 3.95 NTU 与 0.89 NTU.

最佳混凝剂投加量下 pH 对生活污水浊度的影响如图 7 所示. 当 pH 为 7.0 时,两种混凝剂的处理效果均达到最好,FC、PAC 处理后的污水最小浊度分别为 1.02 NTU、0.7 NTU. 通过浊度实验可知,pH 为 7.0 时混凝效果最佳,且污水浊度值越小,COD 值越低.

2.3 超声波协同混凝剂处理-混凝剂投加与超声处理顺序对混凝效果的影响

超声波协同投加混凝剂处理时,混凝剂投加顺序对污水中 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果的影响见表 2. 可以发现,先用超声波处理后投加混凝剂的去除效果较好,COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率分别为 72.46% 与 59.95%,均高于单独施加超声波及单独投

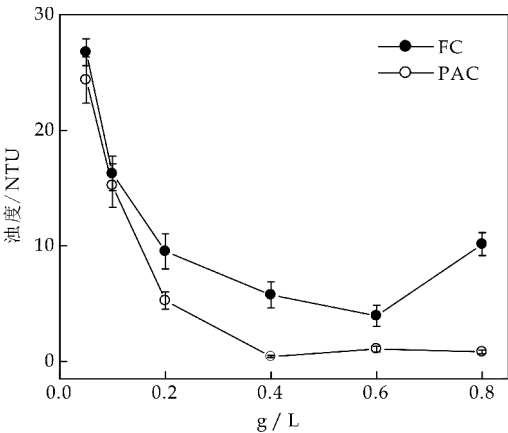


图 6 混凝剂投加量对污水浊度的影响 (污水取样量:200 mL,不超声处理)

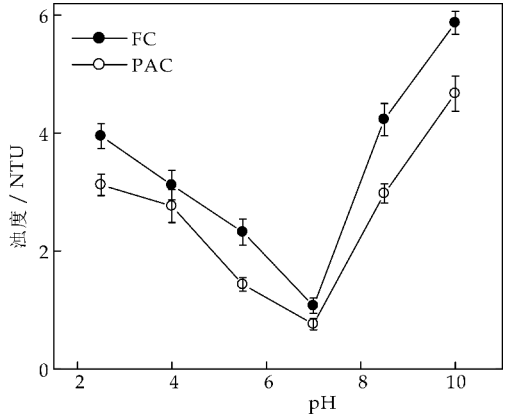


图 7 pH 对污水浊度的影响(污水中 FC、PAC 浓度:0.6 g/L 与 0.4 g/L,不超声处理)

加混凝剂的处理效果. 原因在于,投加混凝剂后,污水中的细微杂质颗粒物被絮凝而互相凝聚,但经过超声作用后会使得絮凝在一起的颗粒物被击碎,絮凝效果变差,颗粒物难以沉降. 而先超声处理后投加混凝剂,超声波的机械作用增大了污水中有机物的比表面积、加快了热运动,使有机组分与混凝剂充分碰撞,提高了共沉淀的速率,使絮凝效果更好,进一步提高了有机物的去除效果^[9]. 在最佳条件下,超声波协同药剂处理技术对总磷和悬浮物的去除率分别为 20.35% 与 40.16%.

表 2 混凝剂投加与超声波处理顺序对 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率的影响

作用方式	COD 去除率/%	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率/%
先超声处理后投加 PAC	72.46	59.95
先投加 PAC 后超声处理	60.12	50.18

注:水样 200 mL、超声波处理时间 800 s、混凝剂 PAC 浓度 0.4 g/L、pH=7.0

3 结论

实验结果表明,采用超声波协同混凝剂投加处理生活污水时,先超声波处理后投加混凝剂效果较好,且聚合氯化铝的效果优于氯化铁. 最佳条件为:

超声波处理时间为 800 s、聚合氯化铝投加量为 0.4 g/L、pH 为 7.0。在此条件下,COD 和 NH_4^+-N 去除率分别为 72.46% 和 59.95%,污水最小浊度为 0.7 NTU,总磷和悬浮物的去除率分别为 20.35% 与 40.16%。

参考文献

[1] Rajasulochana P,Preethy V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water-A comprehensive review[J]. Resource-Efficient Technologies,2016,2(4):175-184.

[2] Ambashta R D,Sillanpaa M. Water purification using magnetic assistance:A review[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,180:38-49.

[3] Naddeo V,Borea L,Belgiomo V. Sonochemical control of fouling formation in membrane ultrafiltration of wastewater: Effect of ultrasonic frequency[J]. Journal of Water Process Engineering,2015,8(3):92- 97.

[4] Mischopoulou M,Naidis P,Kalamaras S,et al. Effect of ultrasonic and ozonation pretreatment on methane production potential of raw molasses wastewater[J]. Renewable Energy,2016,96(B):1 078-1 085.

[5] Mahdi G,Rezvan A,Rohollah R. Optimization of ultrasonic waves application in municipal wastewater sludge treatment using response surface method[J]. Journal of Cleaner Production,2017,150:361-370.

[6] Bagal M V,Gogate P R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and fenton chemistry: A review [J]. Ultrasonics Sono-chemistry,

2014,21(1):1-14.

[7] 董殿波. 超声降解染料废水研究进展[J]. 染料与染色, 2016,53(5):57-61.

[8] 张格红,赵平歌,廖志鹏,等. 超声强化铋掺杂氧化铜降解偶氮染料废水[J]. 环境化学,2016,35(3):526-532.

[9] 聂国庆,吴耀国,李 想,等. 超声技术在水处理中主要影响因素的研究进展[J]. 水处理技术,2008,34(3):11-14, 87.

[10] Hou S X,Luo J J,He B,et al. The treatment of radioactive wastewater by ultrasonic standing wave method[J]. Journal of Hazardous Materials,2014,274:41-45.

[11] 余丽胜,李晓霞,焦洲洲,等. 超声协同 Fenton 法处理有机废水的研究进展[J]. 化工环保,2017,37(1):38-42.

[12] 姚吉伦,周振庞,治 邦,等. 超声波耦合工艺在水处理中的研究进展[J]. 当代化工,2016,45(11):2 660-2 665.

[13] 刘香兰,刘桂兰,肖广全. 超声波联合混凝法处理制药废水的研究[J]. 中国农学通报,2012,28(29):190-194.

[14] 冯俊生,许晓锋,赵丽华. 纳米复合脱氮剂/气动超声吹脱高浓度氨氮废水[J]. 环境工程学报,2015,9(1):177-182.

[15] Sekiguchi K,Kudo T,Sankoda K. Combined sonochemical and short-wavelength UV degradation of hydrophobic perfluorinated compounds[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2017,39:87-92.

[16] 冯颜颜,黄廷林,李 诚. 不同混凝剂水处理效果及其对超滤膜影响的试验研究[J]. 水处理技术,2013,39(1):118-121.

[17] 陈 灿,曾祥专,卢欢亮. 混凝捕捉协同处理酸性含铈废水试验研究[J]. 给水排水,2016,42(7):67-70.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 77 页)

[4] Choopun S,Vispute R D,Yang W,et al. Realization of band gap above 5.0 eV in metastable cubic-phzse $\text{Mgx Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy films[J]. Appl. Phys. Lett., 2002 , 80 (9): 1 529-1 531.

[5] S Madhugiri,B Sun,PG Smirniotis,et al. Electrospun mesoporous titanium dioxide fibers[J]. Microporous & Mesoporous Materials,2004,69(1):77-83.

[6] Qiu S,Xu S W,Ma F. The photocatalytic efficiency of the metal doped TiO_2 with ceramic foam as catalyst carrier [J]. Powder Technol,2011,210:83-86.

[7] 钟 敏,韦之豪,司平占,等. 掺铁二氧化钛纳米晶的制备及其光催化性能[J]. 硅酸盐学报,2010,38(1):69-73.

[8] 蔡河山,刘国光,吕文英,等. 钛掺杂提高 TiO_2 纳米晶光催化活性的光谱性能机制研究[J]. 中国稀土学报,2007,25(1):16-21.

[9] Tian Z,Yuan S L,Yin S Y,et al. Synthesis and magnetic properties of vanadium doped anatase TiO_2 nanoparticles [J]. J Magn Magn Mater,2008,320:L5-L9.

[10] 刘 红,陈仕祥,彭秀达,等. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合光催化剂的制备及其表征[J]. 武汉科技大学学报,2012,35(6):452-455.

[11] 滕乐天,赵 康,王红珍,等. 静电纺丝技术制备 TiO_2/NiO 复合中空纳米纤维及光催化性能[J]. 人工晶体学报,2014,43(12):3 175-3 179.

[12] 郭 杰,徐 熠,蔡志江. 静电纺丝制备二氧化钛复合纳米纤维的研究进展[J]. 高分子通报,2015(4):45-50.

[13] Lei J F,Li X P,Li W S. Photocatalytic degradation of methyl orange on arrayed porous iron-doped anatase TiO_2 [J]. Solid State Electron Chem,2012,16(2):625-632.

[14] Wang Q Q,Xu S H,Shen F L. Reparation and characterization of TiO_2 photocatalysts co-doped with iron(III) and lanthanum for the degradation of organic pollutants [J]. Applied Surface Science,2011,257(17):7 671-7 677.

[15] 高 濂,郑 珊,张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用 [M]. 北京:化学工业出版社,2002.

[16] 徐 鹏,李佑稷,刘 晨,等. 银掺杂介孔二氧化钛的制备及可见光催化性能[J]. 硅酸盐学报,2014,42(9):1 195-1 202.

[17] 蔡邦宏. 铁掺杂对二氧化钛结构和光催化性能的影响 [J]. 云南大学学报(自然科学版),2005,27(S1):274-280.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0090-06

致密储层动态渗透率预测模型

董满仓¹, 柴汝宽², 辛 晶², 陈映赫², 黄建树²

(1. 延长油田股份有限公司, 陕西 延安 716000; 2. 中国石油大学(北京) 石油工程教育部重点实验室, 北京 102249)

摘 要:为准确描述致密油藏开发过程中渗透率的动态变化规律. 本文首先分析总结致密储层渗透率的 3 个主要影响——有效应力、温度和含水饱和度, 并建立了以有效应力、温度和含水饱和度为输入层, 渗透率为输出层, 人工蜂群算法优化的 BP 神经网络渗透率预测模型. 利用不同条件下的渗透率数据建立仿真数据样本进行训练, 训练结果的最大绝对误差为 $0.063\ 47\times10^{-3}\ \mu\text{m}^2$, 最大相对误差为 4.382%, 平均相对误差 1.069%. 说明人工蜂群算法优化 BP 神经网络模型很好的描述致密储层渗透率和各个影响因素之间的内在规律. 常规 BP 神经网络渗透率模型训练结果平均相对误差达 10.699%. 说明较之常规 BP 神经网络, 改进的 BP 神经网络预测精度及稳定性均有较大提升. 综上, 人工蜂群算法优化的 BP 神经网络模型能较好应用于低渗透致密储层渗透率预测.

关键词:致密储层; 人工蜂群算法; BP 神经网络; 混合神经网络; 渗透率预测模型

中图分类号:TE319 **文献标志码:**A

Study on prediction of dynamic permeability based on improved BP neural network

DONG Man-cang¹, CHAI Ru-kuan², XIN Jing², CHEN Ying-he², HUANG Jian-shu²

(1. Yanchang Oilfield Limited-Liability Company, Yan'an 716000, China; 2. MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: In the development of the low permeability tight reservoir, the permeability is influenced by so many factors, the common permeability model that based on single variable has trouble in accurately describing the permeability. In this paper, the main factors affecting permeability of the low permeability reservoir are analyzed, including effective stress, temperature and water saturation. And then we establish a BP neural network permeability prediction model optimized by the artificial bee colony algorithm, in which effective stress, temperature and water saturation are input layer nodes, permeability is output layer node. The permeability of different conditions is used to establish learning samples for training and predicting. Result shows that the maximum absolute error of the training results is $0.063\ 47\times10^{-3}\ \mu\text{m}^2$, the maximum relative error is 4.382% and the average relative error is 1.069%. It shows

* 收稿日期:2017-09-18
基金项目:国家重大科技专项项目(2017ZX05032004-002)
作者简介:董满仓(1978—),男,陕西延安人,高级工程师,研究方向:油气地质开发

that the BP neural network model optimized by artificial bee colony algorithm, in other words, the hybrid neural network can accurately describe the internal relations and laws between the permeability and various influence factors. Whereas, the average relative error of the conventional BP neural network permeability model is 10.699%. Obviously, the hybrid neural network is more accurate and stable than the conventional BP neural network. In one word, the hybrid neural network has a wonderful adaptability to the permeability prediction of low permeability tight reservoirs.

Key words: tight reservoir; artificial bee colony algorithm; back propagation neural network; hybrid neural network; permeability prediction model

0 引言

随着鄂尔多盆地等低渗致密油藏开发,其特殊的物性变化规律逐渐引起注意.其中以渗透率最为重要,储层状态不断改变,渗透率受到温度、有效应力和含水饱和度等多种因素的影响呈现非线性变化趋势.基于此,国内外学者^[1-9]进行了一系列的研究.李卫东^[1]、焦春艳^[2]等,实验验证致密储层开发中有效应力的增加引起孔隙、喉道变形,造成储层渗透率下降.贺玉龙^[4]、刘向君^[5]等分析致密储层渗透率随温度的变化规律并建立相应函数关系.曾平^[7]、游利军^[8]等基于实验研究含水饱和度对储层渗透率的影响.有效应力、温度和含水饱和度等多种因素相互耦合导致渗透率的变化趋于随机性和模糊性,而现有产能模型^[9,10]中渗透率要么取定值要么基于单一变量并不能真实表征渗透率的变化,导致产能模型存在较大误差,更为准确的渗透率预测方法有待建立.

BP神经网络具有很强的非线性动态处理能力,常用于解决实际生活中高度非线性、复杂性及模糊性的问题^[11].但在实际应用中BP神经网络模型存在易陷入局部极值,收敛速度慢,网络结构的不确定性等问题^[12].目前主要利用一些智能优化算法来优化BP神经网络^[13-15].其中,Karaboga^[16]于2005年提出人工蜂群算法能够较好优化BP神经网络.利用人工蜂群算法获取最优个体对BP神经网络的初始权值和阈值进行优化,能够较大程度的改善BP神经网络模型预测的准确性,具有较高的实用价值^[17,18].

为准确描述致密油藏开发过程中渗透率动态变化规律,本文首先分析总结了致密储层渗透率的三个主要影响因素:有效应力、温度和含水饱和度.然后,将有效应力、温度和含水饱和度作为输入层,渗透率作为输出层,建立BP神经网络预测模型并利用人工蜂群算法优化BP神经网络初始权值和

阈值,训练模型并进行预测.基于文献[7]中的研究数据,应用人工蜂群算法优化BP神经网络的致密油藏渗透率预测模型的实用性和准确性.本文模型可以应用于产能模型构建及数值模拟中渗透率表征,具有良好的应用前景.

1 致密储层渗透率影响因素

致密砂岩储层物性整体较差,储集空间以剩余原生粒间孔隙和溶蚀孔隙为主,孔隙结构类型属小孔-微细喉道型,储层颗粒粒度细小,杂基和胶结物含量高,储层压实和胶结作用强,岩石致密孔隙度、渗透率低.同时,致密储层的特殊物性条件造成渗透率影响因素极为复杂,除了沉积环境、孔喉结构等还受到开发过程中各种因素的影响,其中以温度、有效应力和含水饱和度三者为主.

1.1 有效应力对致密储层渗透率的影响

当储层温度和含水饱和度一定时,有效应力对于致密储层渗透率的影响机理为^[2,3]:

(1)随着有效应力的增大,致密储层进一步被压实,孔隙、喉道受压变形,流体渗流通道越来越小,渗透率越来越低.尤其是致密储层中喉道的受力闭合,导致渗透率大幅度的降低.

(2)当储层被压缩到一定程度以后,岩石颗粒受力趋于平衡,有效应力对孔隙、喉道的压缩效应逐渐变小,孔隙、喉道大小趋于稳定,储层渗透率也趋于稳定.

1.2 温度对致密储层渗透率的影响

当储层有效应力和含水饱和度保持不变时,温度变化(本文数据涉及最高实验温度为60℃,远低于门槛温度,不足以出现高温下岩样受热开裂导致渗透率剧增的现象)对低渗致密油藏渗透率影响机理为^[4-6]:

(1)随着温度的升高,岩石骨架颗粒受热膨胀,直接压缩孔隙、喉道,造成流体渗流通道减小,储层

渗透率下降。此外,不同矿物热膨胀系数不同导致岩石颗粒膨胀的非均质性极易造成流体渗流通道迂曲度的增加,极大增加渗流阻力,进而影响渗透率。

(2)随着温度升高,岩石的刚度和强度均降低,屈服应力降低,使岩石易在应力作用下产生形变,压缩流体渗流通道,降低储层的渗透能力。

(3)随着温度升高,致密储层中黏土矿物的分散加剧,分散后黏土颗粒堵塞孔隙、喉道造成渗透率的下降。

1.3 含水饱和度对致密储层渗透率的影响

当储层有效应力和温度一定时,含水饱和度对致密储层渗透率的影响机理为^[7-9]:

(1)随着含水饱和度的增加,水分子进入岩石颗粒间孔隙润滑颗粒,软化岩石使岩石的抗压强度降低导致岩石更易受力变形,进而易引起储层岩石渗透率的降低。

(2)含水饱和度的增加,加速岩石中黏土矿物(伊利石)的水化分散速率,分散后黏土微粒随着流体运移堵塞孔隙、喉道,降低储层渗透率;同时,水的注入易导致岩石中黏土矿物(蒙皂石)吸水膨胀,压缩流体渗流通道,降低储层渗透率。

2 人工蜂群算法优化 BP 神经网络

2.1 BP 神经网络结构

BP 神经网络是指基于误差反向传播算法(Back Propagation,简称 BP 算法)的多层前向神经网络,无需获取输入与输出之间的函数关系,通过从样本数据中提取各输入与输出的隐式非线性对应关系实现高度的非线性映射^[11,12]。本文应用 Matlab 软件编写程序,采用 3 层 BP 神经网络,输入层为有效应力、温度和含水饱和度,输出层为储层渗透率。同时,利用人工蜂群算法优化 BP 神经网络的权值和阈值,建立人工蜂群算法优化 BP 神经网络的渗透率预测模型。BP 神经网络结构,如图 1 所示。

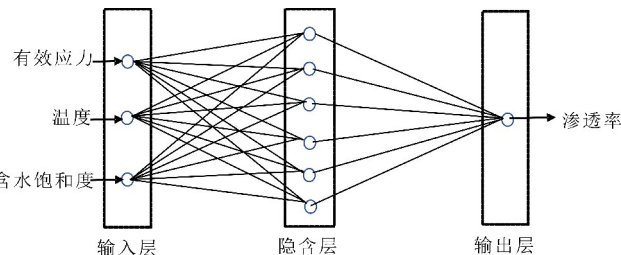


图 1 渗透率预测模型神经网络结构图

2.2 人工蜂群算法原理

在人工蜂群算法^[17]中,将蜂群分为引领蜂、跟随蜂和侦察蜂 3 类,其中引领蜂和跟随蜂各占蜂群的一半,数量等于蜜源的数量,且每个蜜源同一时间内只有一只引领蜂采蜜。人工蜂群算法生成 N 个解决方案(食物源位置), N 同样代表群体的大小,每个解决方案由式(1) 计算:

$$X_i^j = X_{\min}^j + (X_{\max}^j - X_{\min}^j) \times \text{rand}(0,1) \quad (1)$$

式(1)中: X_i^j 为某个优化问题可能的解决方案; $j=(1,2,\cdots,D)$;max 和 min 分别为 $1,2,\cdots,N$ 中除了元素 i 的最大和最小元素。rand(0,1)为 $[0,1]$ 区间随机数。对于每一个食物源位置来说, X_{ij} ($i=1,2,\cdots,N$), ($j=1,2,\cdots,D$)为一个 D 维向量。初始化完成后,假设重复周期是 MCN 。寻找新的食物源并且测试适应度,引领蜂或跟随蜂会根据食物源及适应度的情况更改在记忆中的位置信息。适应度的计算公式如下所示:

$$\text{fit}_i = \begin{cases} 1/(1+f_i), & f_i \geq 0 \\ 1+abs(f_i), & f_i < 0 \end{cases} \quad (2)$$

式(2)中: f_i 是解决方案 i 的目标函数。若新食物源的适应度大于前一个食物源,则蜜蜂会存储新的食物源位置信息,并且遗忘旧的食物源位置信息。反之,蜜蜂会保持记忆旧的食物源位置信息。当所有的引领蜂完成搜索过程后,在舞蹈区和跟随蜂分享食物源的蜂蜜量和位置信息。跟随蜂评价所有引领蜂带来的食物源信息并且根据适应度值得大小确定一个食物源。概率函数值 P_i 为:

$$P_i = \frac{\text{fit}_i}{\sum_{i=1}^N \text{fit}_i} \quad (3)$$

式(3)中: fit_i 为位置 i 的适应度值,与食物源的花蜜量成正比。为了从旧的食物源位置中选择一个食物源位置,引领蜂和跟随蜂计算新食物源位置,如式(4)所示。

$$V_{ij} = X_{ij} + \varphi_{ij} \times (X_{ij} - X_{kj}) \quad (4)$$

式(4)中:随机产生 $k=\{1,2,\cdots,N\}$ 和 $j=\{1,2,\cdots,D\}$ 。 φ_{ij} 为 $[-1,1]$ 中的随机数。随着 $X_{ij}-X_{kj}$ 值的增加,在位置 X_{ij} 周围的搜索也会增加。随着搜索位置越来越接近最优解,步骤自适应降低。

2.3 人工蜂群算法优化 BP 神经网络基本思路

人工蜂群算法在多变量函数问题上具有较强优化能力,所以笔者选用人工蜂群算法优化 BP 神经网络,以建立更加稳定和准确的改进的 BP 神经网络。基本思路:在 BP 神经网络初始化阶段,把 BP 神经网络的权值和阈值即有效应力、温度和含水饱和对渗透率的影响程度作为人工蜂群算法的优化目标,选取 BP 神经网络的误差作为人工蜂群算法的适应度来评价和优选 BP 神经网络的权值和阈值。当人工蜂群算法迭代运行到最大迭代次数

时,选择适应度最佳的一组权值和阈值用于 BP 神经网络训练^[18],如图 2 所示.改进的 BP 神经网络将人工蜂群算法和 BP 神经网络二者的优点相结合,更加准确的应用于致密储层渗透率动态模型的建立.

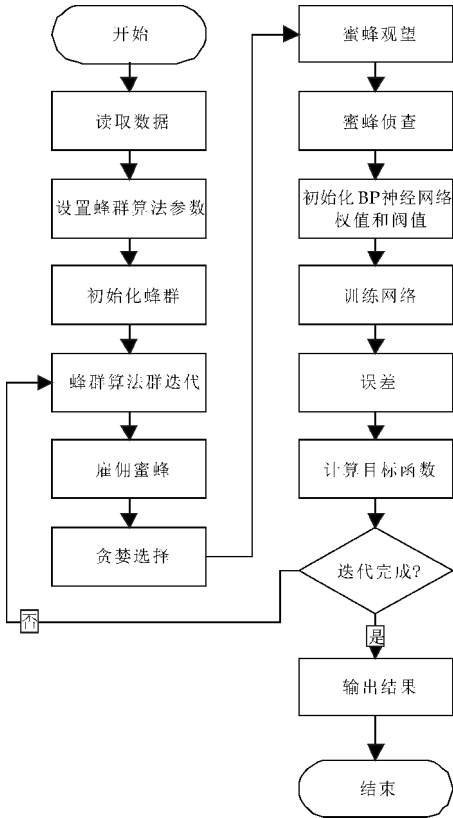


图 2 基于人工蜂群优化的 BP 神经网络算法流程

3 实例验证

3.1 样本数据

基于前文研究,考虑有效应力、温度和含水饱和度对低渗致密储层渗透率的影响,选取文献[7]中分别对应不同的有效应力、温度和含水饱和度的 26 组实验数据建立学习样本(表 1).为检验模型的精度,最后 4 个数据作为检验样本不参加学习.

表 1 致密油藏渗透率学习样本基础数据

编号	有效应力 /MPa	含水饱和度 /%	温度 /℃	渗透率 /(10 ⁻² μm ²)
1	10	0	20	2.525
2	20	0	20	1.424
3	30	0	20	0.992
4	5	0	40	4.312
5	10	0	40	2.256
6	20	0	40	1.355
7	5	0	60	3.622
8	20	0	60	1.212
9	30	0	60	0.895
10	10	30	20	1.112
11	20	30	20	0.587

续表 1

编号	有效应力 /MPa	含水饱和度 /%	温度 /℃	渗透率 /(10 ⁻² μm ²)
12	30	30	20	0.397
13	5	30	40	1.622
14	10	30	40	0.871
15	5	30	60	0.825
16	20	30	60	0.197
17	30	30	60	0.152
18	10	48	20	0.429
19	20	48	20	0.105
20	5	48	40	0.754
21	15	48	40	0.158
22	5	48	60	0.329
检验	10	0	60	1.941
检验	30	0	40	0.942
检验	5	30	20	2.178
检验	10	48	40	0.261

3.2 样本训练及预测结果

将表 1 中 1-22 样本数据作为学习输入,渗透率作为目标输出进行学习训练,最后 4 组数据用于检验预测模型的准确性.训练和预测结果如表 2 所示:人工蜂群算法优化的 BP 神经网络模型训练结果的最大绝对误差为 0.063 47×10⁻³ μm²,最大相对误差为 4.382%.验证结果最大绝对误差为 0.013 37×10⁻³ μm²,最大相对误差为 2.245%.说明基于人工蜂群算法优化的 BP 神经网络模型能够很好的描述致密储层岩石渗透率与有效应力、温度和含水饱和度等影响因素之间的内在联系与规律,即模型能够较好应用于致密储层渗透率预测.

表 2 人工蜂群算法优化 BP 神经网络
预测结果与实测值对比

编号	实际值 /(10 ⁻² μm ²)	预测值 /(10 ⁻² μm ²)	绝对误差 /(10 ⁻² μm ²)	相对误差 /%
1	2.525	2.506 4	-0.018 60	-0.738
2	1.424	1.418 2	-0.005 83	-0.410
3	0.992	0.989 8	-0.002 17	-0.219
4	4.312	4.248 5	-0.063 47	-1.472
5	2.256	2.238 6	-0.017 42	-0.772
6	1.355	1.396 6	0.041 61	3.071
7	3.622	3.606 3	-0.015 68	-0.433
8	1.212	1.248 7	0.036 72	3.030
9	0.895	0.880 9	-0.014 06	-1.571
10	1.112	1.120 2	0.008 27	0.744
11	0.587	0.578 0	-0.008 93	-1.521
12	0.397	0.399 3	0.002 31	0.583
13	1.622	1.567 5	-0.054 45	-3.357
14	0.871	0.832 8	-0.038 17	-4.382
15	0.825	0.848 6	0.023 55	2.855
16	0.197	0.196 4	-0.000 58	-0.295
17	0.152	0.152 8	0.000 79	0.522
18	0.429	0.432 1	0.003 10	0.723

续表 2

编号	实际值 /(10 ⁻² μm ²)	预测值 /(10 ⁻² μm ²)	绝对误差 /(10 ⁻² μm ²)	相对误差 /%
19	0.105	0.106 3	0.001 34	1.274
20	0.754	0.740 9	-0.013 06	-1.732
21	0.158	0.157 7	-0.000 25	-0.159
22	0.329	0.324 7	-0.004 31	-1.310
检验	1.941	1.943 8	0.002 81	0.145
检验	0.942	0.955 4	0.013 37	1.419
检验	2.178	2.165 6	-0.012 43	-0.571
检验	0.261	0.255 1	-0.005 86	-2.245

3.3 验证结果与分析

基于未训练的原始实验数据^[7],应用人工蜂群算法优化的 BP 神经网络渗透率模型进行渗透率预测与实际值相对比验证模型的准确性并分析各影响因素的作用机理.

图 3 为储层温度和含水饱和度一定时,改变储层有效应力得到的致密储层渗透率-有效应力关系曲线.随着有效应力的增加,渗透率逐渐下降,但下降速率逐渐减小.因为随着有效应力的增大,致密储层被进一步压实,孔隙、喉道受压变形,流体渗流通道逐渐变小,渗透率逐渐降低.但当储层被压缩到一定程度,岩石颗粒受力趋于平衡,有效应力对孔隙、喉道的压缩效应逐渐变小,孔隙、喉道大小趋于稳定,储层渗透率趋于稳定.如图 3 可知,预测结果较好地贴合了实测值.

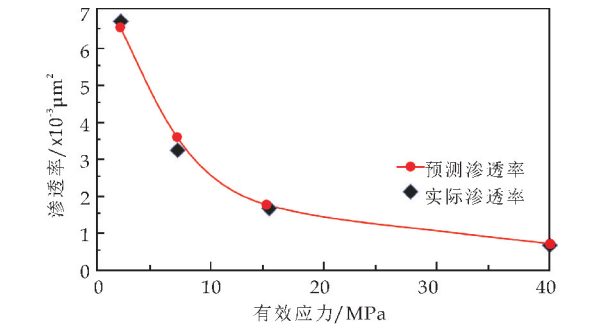


图 3 有效应力-渗透率曲线

图 4 为储层有效应力和含水饱和度一定时,改变储层温度得到的致密储层渗透率-温度关系曲线.随着温度的升高,致密储层渗透率逐渐降低.因为随着温度的升高,岩石骨架颗粒受热膨胀,直接压缩孔隙、喉道,造成流体渗流通道减小,储层渗透率下降.此外,不同矿物热膨胀系数不同导致岩石颗粒膨胀的非均质性极易造成流体渗流通道迂曲度的增加,增加渗流阻力.

图 5 为储层温度一定时,改变储层含水饱和度得到的致密储层渗透率-有效应力关系曲线.随着含水饱和度的增加,渗透率逐渐下降.因为随着含

水饱和度的增加,岩石中黏土矿物(伊利石)的水化分散速率增加,分散后黏土微粒随着流体运移堵塞孔隙、喉道,造成储层渗透率的降低;同时,水的注入易导致岩石中黏土矿物(蒙皂石)吸水膨胀,压缩流体渗流通道,引起储层渗透率的降低.由图 5 可知,预测结果较好地贴合了实测值.

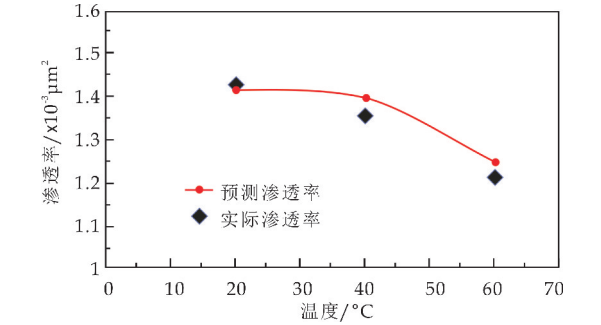


图 4 温度-渗透率曲线

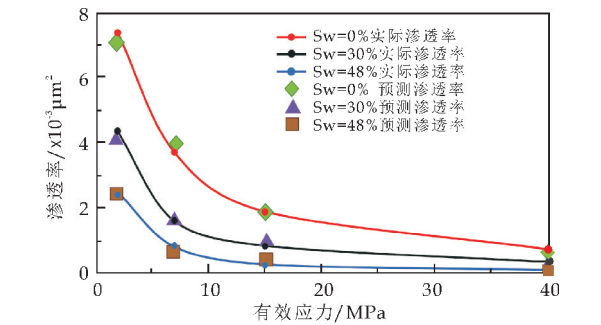


图 5 不同含水饱和度下渗透率变化曲线

3.4 与常规 BP 神经网络结果对比

基于表 1 样本数据,应用常规 BP 神经网络模型进行学习训练.由图 6 可知,人工蜂群算法优化 BP 网络模型的训练误差相对稳定,最大相对误差 4.382%,平均相对误差 1.069%,较之常规 BP 神经模型的最大相对误差 24.703%,平均误差 10.699%,训练结果精度和稳定性均有较大改善.所以,人工蜂群算法能够合理的优化 BP 神经网络的权值和阈值.即人工蜂群算法和 BP 神经网络组成的改进的 BP 神经网络模型对低渗致密油藏渗透率预测具有较好的适应性.

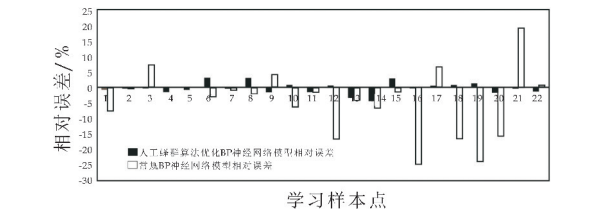


图 6 改进、常规 BP 神经网络模型
相对误差对比图

4 结论

(1)分析总结了有效应力、温度和含水饱和度对致密储层渗透率的影响,并建立了以有效应力、温度和含水饱和度为输入层,渗透率为输出层并应用人工蜂群算法优化 BP 神经网络权值和阈值的渗透率预测模型.

(2)人工蜂群算法优化的 BP 神经网络模型所得训练结果的最大绝对误差为 $0.063\ 47\times 10^{-3}\ \mu\text{m}^2$,最大相对误差为 4.382%,预测值接近实测值.说明该改进的 BP 神经网络模型能够较为准确描述致密储层渗透率与温度、有效压力和含水饱和度等因素之间的内在联系.

(3)常规 BP 模型训练结果的最大相对误差 24.703%,平均误差 10.699%,远大于人工蜂群算法优化的 BP 神经网络模型,说明人工蜂群算法优化的 BP 神经网络相比于常规 BP 神经网络预测精度及稳定性均有较大提升,该改进的 BP 神经网络模型对鄂尔多斯盆地等特殊低渗致密储层的渗透率预测具有较好的适应性.

参考文献

[1] 李卫东,吴亚芳,马哲,等.考虑渗透率变化的低渗透油藏非达西渗流模型[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(2):111-115.

[2] 焦春艳,何顺利,谢全,等.超致密砂岩储层应力敏感性试验[J].石油学报,2011,32(3):489-494.

[3] 肖文联,李闽,赵金洲,等.致密砂岩渗透率应力敏感性试验研究[J].岩土力学,2010,31(3):775-779.

[4] 贺玉龙,杨立中.温度和有效应力对砂岩渗透率的影响机理研究[J].岩石力学与工程学报,2005,24(14):2 420-2 427.

[5] 刘向君,高涵,梁利喜.温度围压对致密砂岩孔隙度和渗透率的影响研究[J].岩石力学与工程学报,2011,30(S2):

3 771-3 778.

[6] 梁冰,高红梅,兰永伟.岩石渗透率与温度关系的理论分析和试验研究[J].岩石力学与工程学报,2005,24(12):2 009-2 012.

[7] 曾平,赵金洲,李治平,等.温度、有效应力和含水饱和度对致密砂岩渗透率影响的实验研究[J].天然气地球科学,2005,16(1):31-34.

[8] 游利军,康毅力,陈一健,等.含水饱和度和有效应力对致密砂岩有效渗透率的影响[J].天然气工业,2004,24(12):105-107.

[9] 方思冬,战剑飞,黄世军,等.致密油藏多角度裂缝压裂水平井产能计算方法[J].油气地质与采收率,2015,22(3):84-89.

[10] Civan F,Rai C S,Sondergeld C H. Shale-gas permeability and diffusivity inferred by improved formulation of relevant retention and transport mechanisms[J]. Transport in Porous Media,2011,86(3):925-944.

[11] 陈桦,程云艳. BP 神经网络算法的改进及在 Matlab 中的实现[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2004,22(2):45-47.

[12] 程玥. BP 神经网络的算法改进与应用研究[D]. 重庆:重庆大学,2011.

[13] 田冷,何顺利,顾岱鸿,等.改进 BP 神经网络模型在长庆气田产能预测中的应用[J].石油天然气学报,2008,30(5):106-109.

[14] 尹光志,李铭辉,李文璞,等.基于改进 BP 神经网络的煤体瓦斯渗透率预测模型[J].煤炭学报,2013,38(7):1 179-1 184.

[15] 江文荣,张科.径向基函数神经网络在孔隙度预测中的应用[J].中国海上油气,2008,20(5):305-307.

[16] Karaboga D. An idea based on honey bee swarm for numerical optimization [D]. Kayseri: Erciyes University, 2005.

[17] 王艳娇.人工蜂群算法的研究与应用[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2013.

[18] 秦全德,程适,李丽,等.人工蜂群算法研究综述[J].智能系统学报,2014,9(2):127-135.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2018)01-0096-06

碱金属电荷补偿剂对 $K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8:xEu^{3+}$ 发光材料性能的影响

樊国栋, 胡荣玲, 邱小云, 田子存

(陕西科技大学 化学与化工学院 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:采用高温固相法制备了 $K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8:xEu^{3+}$ ($x=0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12$) 红色荧光粉, XRD 和 SEM 分析了其晶相结构和形貌, 并对其发光性能、CIE1931 色坐标以及不同碱金属离子电荷补偿剂对发光性能的影响等进行了研究. 结果表明, $K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8:xEu^{3+}$ 具有单一相结构, 空间构型为 $\bar{I}42d$, 样品形貌不规则, 发射光谱为一系列的尖峰, 在主峰 $\lambda_{em}=594\text{ nm}$ 处, 具有很强的红光发射和较窄的发射带, 色坐标显示样品为发色纯度较高的橙红色光. 加入电荷补偿剂 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+ 均提高了 $KBa_{0.8}BP_2O_8:0.1Eu^{3+}$ 的发光强度, 其中半径最小的 Li^+ 比 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+ 更易进入主基质晶格中, 因此 Li^+ 的增强效果最为明显. 由此可见 $K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8:xEu^{3+}$ 是一种具有巨大发展潜力的红色荧光粉.

关键词:发光材料; 硼磷酸盐; Eu^{3+} ; 电荷补偿剂

中图分类号:O482.31

文献标志码:A

Effects of alkali metal charge compensator on properties of $K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8:xEu^{3+}$ luminescent materials

FAN Guo-dong, HU Rong-ling, QIU Xiao-yun, TIAN Zi-cun

(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)

Abstract: Red phosphor $K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8:xEu^{3+}$ ($x=0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12$) was prepared by a high temperature solid-state method. Crystalline structure and morphology as well as photoluminescence properties were investigated by various characterization methods including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopic (SEM). The luminescent properties, CIE1931 color coordinates, and the effects of different alkali metal ion charge compensators on the luminescent properties were also investigated. The results show that: $K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8:xEu^{3+}$ has a single phase structure and space configuration is $\bar{I}42d$, luminescence properties of strong and narrow emission bands, irregular morphology, color purity of orange light. Addition of charge compensating agents Li^+ , Na^+ , K^+ and Cs^+ enhanced the lu-

* 收稿日期:2017-10-03

基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(2016GY-142); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(14JS015)

作者简介:樊国栋(1964—),男,山西永济人,教授,博士,研究方向:光致发光材料

minescence intensity of $KBa_{0.8}BP_2O_8:0.1Eu^{3+}$, the smallest radius of Li^+ more easily into the host lattice, Therefore, the enhancement effect of Li^+ is most obvious. Thus it can be seen that $K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8:xEu^{3+}$ is a red phosphor with great potential for development.

Key words: luminescent material; boron phosphate; Eu^{3+} ; charge compensation agent

0 引言

硼酸盐和磷酸盐是十分重要的光学功能材料, 如可作为闪烁晶体的 $LuBO_3:Ce^{3+}$ 和 $Rb_3Lu(PO_4)_2:Ce^{3+}$, 可作为非线性光学材料的 $LBO(LiB_3O_5)$ 、 $BBO(\beta-BaB_2O_4)$ 和 $KDP(KH_2PO_4)$, 以及可作为激光材料的 $YAl_3(BO_3)$ 和 LnP_2O_{14} 等, 均已成功或正步入商业化, 展现了其巨大的经济和社会效益. 硼酸盐和磷酸盐在光学方面有如此广泛的应用主要是由于硼氧基团和磷氧基团的存在^[1], 因此硼磷酸盐正在成为新型发光材料的优选目标.

国内外研究者已经合成的硼磷酸盐发光材料包括 $SrCo_2BPO_7$ ^[2]、 Ba_3BPO_7 、 $Ba_3BP_3O_{12}$ ^[3]、 $Na_3B_6PO_{13}$ ^[4]、 $Ba_3[BP_3O_{12}]$ ^[5] 等化合物. 例如, Blasse 等^[6]报道了在还原条件下制备的 $MBPO_5:Eu^{2+}$ ($M=Ca, Sr, Ba$) 具备良好的紫外激发发光性能; Karthikeyani 等^[7]报道了 $SrBPO_5:Eu^{2+}$ 具有 X 射线存储性质; Liang 等^[8]研究了在紫外和真空紫外激发条件下 $MBPO_5:RE$ ($RE=Eu^{3+}, Ce^{3+}, Sm^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}$) ($M=Ca, Ba$) 的发光性能.

近些年来, Eu^{2+} 激活的 $MSrBP_2O_8$ ($M=K, Na, Ba$), $KMBP_2O_8$ ($M=Sr, Ba, Ca$)^[9] 等发光材料的报道较多, 但以 Eu^{3+} 为激活剂的硼磷酸盐极少. 有研究者发现 $KMBP_2O_8$ ($M=Sr, Ba, Ca$) 晶体中 Eu^{3+} 占据的格位对称性按 Ca, Sr, Ba 顺序逐渐增加^[10]. 红色荧光粉在调制色温和改善显色性等方面起着重要的作用, 但是和其他颜色的荧光粉相比, 高效红色荧光粉的发展相对滞后, 且传统方法制备的白光 LED 由于缺乏优质红荧光粉或者无红荧光粉的原因, 导致白光 LED 在红色区域通常会产生产生低的显色指数和不理想的颜色晕染^[11]. 通过加入红色荧光粉, 大大改善流明输出, 使得颜色晕染问题得到解决.

因此, 红色荧光粉的质量在提高白色光共混物的显色性能中起着最重要的作用. 本文制备了系列 $K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8:xEu^{3+}$ 红色荧光粉, 并对其晶相、形貌、发光性能以及电荷补偿剂 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+ 的影响等进行了研究.

1 实验部分

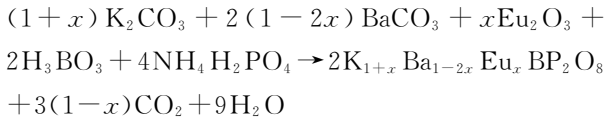
1.1 实验试剂和仪器

(1) 主要试剂: 碳酸钾, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 碳酸钡, AR, 天津市天力化学试剂有限公司; 磷酸二氢铵, GR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 硼酸, AR, 天津市福晨化学试剂厂; 氧化铕, 4N, 国药集团化学试剂有限公司.

(2) 主要仪器: 电子天平, 鹤壁市仪表厂有限责任公司; 玛瑙研钵, 西安市拉卡仪器设备有限公司; 刚玉坩埚, 西安市拉卡仪器设备有限公司; 马弗炉, 鹤壁市丰泰仪器仪表有限公司; 荧光光谱仪, 法国 HORIBA Fluoromax-4; 扫描电镜, 日本日立 S-4800; X 射线粉末衍射仪, 日本 Rigaku D/Max 2200.

1.2 样品的制备

根据所制备化合物 $K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8:xEu^{3+}$ ($x=0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12$) 的化学式, 按照不同元素化学计量比精确称量一定量的 K_2CO_3 (AR), $BaCO_3$ (AR), $NH_4H_2PO_4$ (AR), H_3BO_3 (AR) 和 Eu_2O_3 (99.99%) 原料, 置于玛瑙研钵中研磨 30 min 使其混合均匀. 之后将原料转移至氧化铝材质的坩埚中, 在马弗炉中 400 °C 预烧 3 h, 继续升温至 900 °C 保温反应 5 h, 待炉温降至室温后, 取出反应产物, 在玛瑙研钵仔细研磨得到最终样品. 合成此样品的化学反应方程式如下:



1.3 样品表征

物相分析; 微观形貌分析; 荧光激发与发射特性分析.

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 是不同量 Eu^{3+} 掺杂样品 $K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8:xEu^{3+}$ ($x=0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12$) 的 XRD 谱图, 由于谱图库中无 $KBaBP_2O_8$ 的标准卡片, 图中列出了文献^[3]报道的 $KBaBP_2O_8$ 的单晶结构计算数据作为 XRD 参考图谱.

由图 1 可知, Eu^{3+} 浓度 $x \leq 0.1$ 时, 样品的 XRD 谱图和文献报道的 KBaBP_2O_8 的 XRD 计算谱图一致, 说明样品保持了掺杂前的空间构型, 为单相结构, 并且随着 Eu^{3+} 浓度的增加, 各衍射峰的 2θ 角稍有增大的趋势, 这是半径较小的 Eu^{3+} 取代半径较大的 Ba^{2+} 产生晶胞收缩的结果. 进一步增加 Eu^{3+} 掺杂浓度, 发现当 $x=0.10$ 时, 在 29.6° 和 31.9° 处有两个很小的杂峰(图中标注)不属于 KBaBP_2O_8 的特征峰, 这可能是 Eu^{3+} 高浓度下相邻 2 个 Eu^{3+} 之间的距离变近, 交叉弛豫过程变强, 使得基质中自身的 K^+ 的电荷补偿效果减弱, Eu^{3+} 取代 Ba^{2+} 由于电荷不平衡以及多余 K^+ 之间的相互作用所产生的杂相. 这表明 Eu^{3+} 取代 Ba^{2+} 掺杂存在浓度掺杂极限. 由于所制备的样品中几乎不存在其它的杂相, 因此 Eu^{3+} 在 KBaBP_2O_8 基质中高浓度掺杂时弱小的杂相对其发光的影响可以忽略.

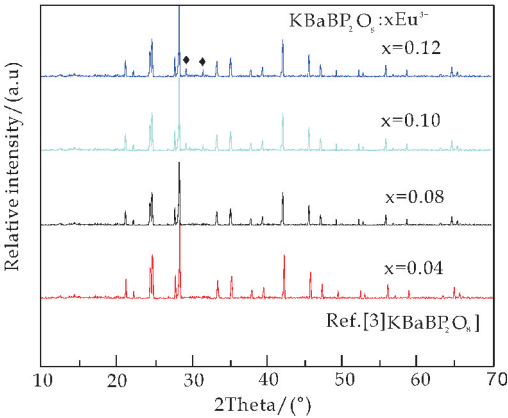


图 1 $\text{K}_{1+x}\text{Ba}_{1-2x}\text{BP}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12$) XRD 图谱

2.2 微观形貌分析

图 2 是 $\text{K}_{1.1}\text{Ba}_{0.8}\text{BP}_2\text{O}_8:0.1\text{Eu}^{3+}$ 的 SEM 谱图, 从中可获得样品的形貌和颗粒尺寸信息. 图片显示样品具有无规则的形貌, 并且团聚现象明显, 颗粒尺寸为微米级.

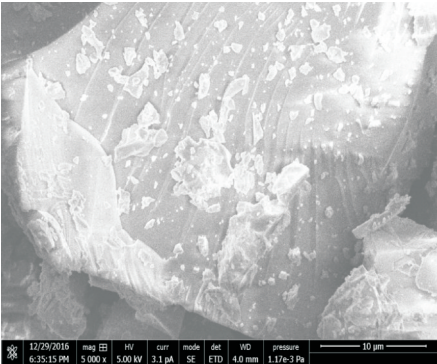


图 2 $\text{K}_{1.1}\text{Ba}_{0.8}\text{BP}_2\text{O}_8:0.1\text{Eu}^{3+}$ 的 SEM 图谱

2.3 发光性能分析

图 3 是在 $\lambda_{\text{em}}=594\text{ nm}$ 发光波长监测下样品 $\text{K}_{1+x}\text{Ba}_{1-2x}\text{BP}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12$) 的激发光谱. 由图 3 可知, 在 $350\sim 500\text{ nm}$ 范围的激发峰是 Eu^{3+} 的 $^4\text{f}_6-^4\text{f}_6$ 跃迁吸收峰, 归属于 Eu^{3+} 的 $^7\text{F}_0\rightarrow^5\text{D}_4$ (361 nm) 跃迁, $^7\text{F}_0\rightarrow^5\text{G}_2$ ($376/381\text{ nm}$) 跃迁, $^7\text{F}_0\rightarrow^5\text{L}_6$ (394 nm) 跃迁, $^7\text{F}_0\rightarrow^5\text{D}_3$ (415 nm) 和 $^7\text{F}_0\rightarrow^5\text{D}_2$ (465 nm) 跃迁. 最有效的激发峰是 Eu^{3+} (394 nm) $^7\text{F}_0\rightarrow^5\text{L}_6$ 的电子跃迁, 在此处该荧光粉被激发的强度最大, 说明该荧光粉在近紫外区域($360\sim 400\text{ nm}$)可以被有效的激发.

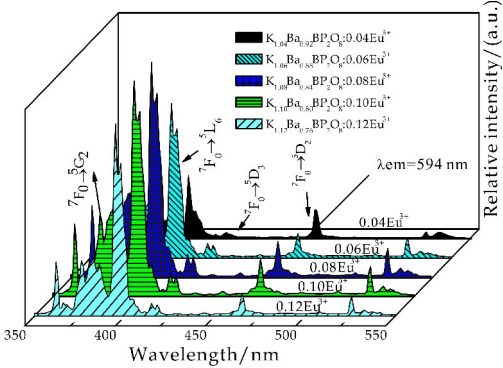


图 3 $\text{K}_{1+x}\text{Ba}_{1-2x}\text{BP}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12$) ($\lambda_{\text{em}}=594\text{ nm}$) 激发光谱

图 4 为不同激发波长 361 nm , 381 nm 和 394 nm 条件下 $\text{K}_{1+x}\text{Ba}_{1-2x}\text{BP}_2\text{O}_8:\text{xEu}^{3+}$ ($x=0.1$) 的发射光谱. 发射光谱为两组主要的系列尖峰, 一组为 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁, 发射橙色光, 波长在 587 nm 和 594 nm . 另一组为 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁, 发射红色光, 波长在 612 nm 和 621 nm , 均具有很强的红光发射和较窄的发射带. 不同的激发波长中, $\lambda_{\text{ex}}=394\text{ nm}$ 条件下的发射光谱强度最强. $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_0$ 处发射峰是否有劈裂现象, 常被用来确定 Eu^{3+} 取代阳离子后的配位环境. 由于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0$ 和 $^7\text{F}_0$ 态都是单态的, 在基质中只形成一种晶体学格位, $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_0$ 发射峰呈现单峰, 不会发生劈裂的现象, 如果 Eu^{3+} 形成多种晶体学格位时, $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_0$ 发射峰必会发生劈裂, 且劈裂峰的数目与 Eu^{3+} 形成的晶体学格位数是一致的^[12].

发射峰在 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_0$ (579 nm) 处只有一个峰, 说明 Eu^{3+} 在 $\text{K}_{1+x}\text{Ba}_{1-2x}\text{BP}_2\text{O}_8$ 中只占据一个格位, 考虑离子半径和电荷差异, Eu^{3+} 取代 Ba^{2+} 的格位. 依据 judd-ofelt 理论^[13], $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$ 分别代表 Eu^{3+} 占据较低和较高对称性的格位, $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_2$ 跃迁与 $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_1$ 跃迁的发射强度之比 (R/O) 可作为 Eu^{3+} 取代格位对称性高低的评估依据,

R/O 比值越大,则 $Eu^{3+}-O^{2-}$ 共价性越强, Eu^{3+} 占据格位对称性越低.

不同 Eu^{3+} 含量掺杂的样品的具体 R/O 比值见表 1 所示. 所有样品的 R/O 比值均较小,说明 Eu^{3+} 在发光体中占据较高对称性格位. 随着 Eu^{3+} 浓度的增大,R/O 比值有减小的趋势,这说明有更多的 Eu^{3+} 取代了基质中 Ba^{2+} ,从而引起格位对称性稍微有所降低,但 R/O 比值的变化不明显,因此说明 Eu^{3+} 占据一种对称性格位,与 $^5D \rightarrow ^7F_0$ (579 nm) 处无峰的劈裂结论一致.

表 1 样品 $K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8:xEu^{3+}$ R/O 比值	
样品	R/O
$K_{1.04}Ba_{0.92}BP_2O_8:0.04Eu^{3+}$	0.737 1
$K_{1.06}Ba_{0.88}BP_2O_8:0.06Eu^{3+}$	0.597 1
$K_{1.08}Ba_{0.84}BP_2O_8:0.08Eu^{3+}$	0.577 6
$K_{1.10}Ba_{0.80}BP_2O_8:0.10Eu^{3+}$	0.565 2
$K_{1.12}Ba_{0.76}BP_2O_8:0.12Eu^{3+}$	0.565 2

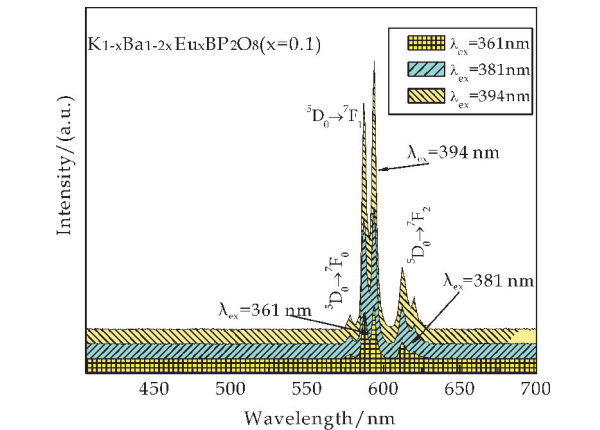


图 4 $K_{1.1}Ba_{0.8}BP_2O_8:0.1Eu^{3+}$ 在 $\lambda_{ex}=361$ nm, $\lambda_{ex}=381$ nm, $\lambda_{ex}=394$ nm 下的发射光谱

$K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8$ ($x=0.04,0.06,0.08,0.1,0.12$) 的发光强度会受到 Eu^{3+} 掺杂浓度的影响,如图 5 所示,可以看出各个图谱形状相似,但发射强度相差明显. 由图 5 可知,随着稀土 Eu^{3+} 掺杂浓度的增大,荧光强度先增大到一个最大值,之后随着 Eu^{3+} 浓度增大,荧光强度逐渐降低. 这是由于稀土离子浓度增大到一定程度,浓度猝灭中心增多,无辐射跃迁加强. 最佳掺杂浓度为 $x=0.10$. Eu^{3+} 位于较高对称性的晶体格位,它与晶格和近邻离子具有很强的相互作用,很容易产生协同发光,因此当掺杂浓度较低时,随浓度的增加其发光强度增强. 当浓度增加到 $x=0.12$ 时,发光性能减弱,这是因为随着发光中心浓度的增加,淬灭中心作用加强,出现了浓度猝灭现象.

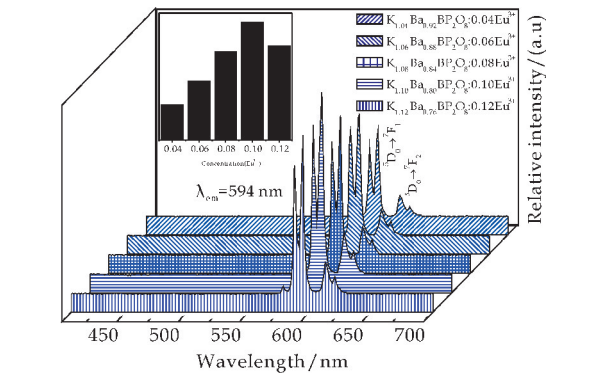


图 5 $K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8:xEu^{3+}$ ($x=0.04,0.06,0.08,0.1,0.12$) ($\lambda_{ex}=394$ nm) 发射光谱

可以认为发光材料的发光强度与激活剂的浓度密切相关,主要取决于稀土离子之间的相互作用的性质. 由于交叉弛豫是一种在能量间隔相近的能级之间的能量传递过程,因此交叉弛豫现象与离子间的距离有很大的关系. 电多极作用下的能量传递速率和交叉弛豫几率与 R^{-3} 成正比 (R^{-3} 为相邻 Eu^{3+} 间距)^[14],当 Eu^{3+} 浓度较低时,相邻 Eu^{3+} 之间距离较远,离子之间的交互作用几乎忽略不计,且发生交叉弛豫的机会较少,则处于能级 5D_0 上的离子将直接跃迁回基态或较低能级,从而发出不同波长的光. 但是对于高掺杂的试样,相邻二个 Eu^{3+} 之间的距离相对减小,交叉弛豫过程将会变强,导致无辐射的能量传递过程增强,激发态的发光部分猝灭,从而导致发光强度有所降低. 根据 Blasses 的研究^[15],具体的影响可以通过能量转移临界距离 R_c 计算.

$$R_c=2\left(\frac{3V}{2\pi\chi_c N}\right)^{\frac{1}{3}}$$

(1)

式(1)中: R_c 为临界距离; V 为晶体的体积; χ_c 为临界浓度.

对于 $KBaBP_2O_8$ 体系, $V=741.723\text{ \AA}^3$, $\chi_c=0.10$, $N=2$,计算得出临界距离 $R_c=19.2077\text{ \AA}$,远大于 5 \AA . 因此,激活剂 Eu^{3+} 之间的能量传递机制为电多极相互作用.

2.4 不同电荷补偿剂对发光强度的影响

样品掺杂碱金属离子后,样品的发光强度都有不同程度地提高,这主要是由于 M^{+} 的引入导致了 Eu^{3+} 中心离子取代格位周围晶场的变化,使得 Eu^{3+} 处于远离反演对称中心的格位^[16]. 图 6 是不同碱金属离子电荷补偿剂对发光强度的影响实验结果. 可以看到,碱金属离子中以掺杂 Li^{+} 的增强效果最为明显. Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 和 Cs^{+} 的半径依次为 0.076 nm 、 0.099 nm 、 0.137 nm 和 0.167 nm ,随

着碱金属离子半径的增大 $[r(\text{Li}^+) < r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+) < r(\text{Cs}^+)]$,样品的发光强度逐渐减弱.

四种碱金属离子都能起到电荷补偿的作用,而半径最小的 Li^+ 使 Eu^{3+} 取代金属离子时更易进入到基质晶格中,这样可以使 Eu^{3+} 的发光中心数目大大的增加,使得荧光发射强度增大. 当未引入电荷补偿剂时,中心离子 Eu^{3+} 进入晶体内将优先占据 Ba^{2+} 的格位,由于价态的不同,会产生带正电的 $\text{Eu}_{\text{Ba}}^{3+}$ 缺陷, Eu^{3+} 占据不同格位处的 Ba^{2+} 所产生的带正电的 $\text{Eu}_{\text{Ba}}^{3+}$ 缺陷之间由于静电作用相互排斥,将导致晶体内应力扩张,致使晶格匹配失效严重. 当引入电荷补偿剂 M^+ 时, M^+ 进入晶体内也将优先占据 Ba^{2+} 的格位,同样由于价态的不同,将产生带负电的 M_{Ba}^{+} 缺陷,这样在晶体内就可达到电荷平衡,应力扩张减弱,晶格匹配更好,晶体完整性更高,促进了 Eu^{3+} 更好地进入到基质的晶格中,形成较稳定的发光中心. 另外,电荷补偿剂起到了助熔的作用,使样品的表面缺陷和表面无辐射弛豫中心减少,从而导致样品的发光强度显著增强^[17,18].

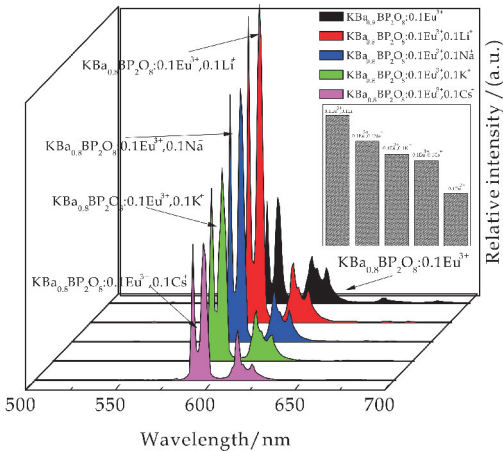


图 6 $\text{KBa}_{0.8}\text{BP}_2\text{O}_8:0.1\text{Eu}^{3+}, \text{M}^+$
($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) 的发射光谱

2.5 激活剂 Eu^{3+} 浓度对发光材料色坐标的影响

光致发光的颜色可以由色坐标来表示,其结果可利用发射光谱数据通过 CIE1931(Commission International de L'Eclairage)计算得到,图 7 是样品 $\text{K}_{1+x}\text{Ba}_{1-2x}\text{BP}_2\text{O}_8:x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12$) ($\lambda_{\text{ex}}=394\text{ nm}$) 的 CIE 坐标图由此可知,样品的色坐标值位于橙红色区域. 其具体的色坐标和色温在表 2 中列出. 波长位于 587 nm 和 594 nm 的磁偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 的发射光谱以橙色为主,而波长位于 612 nm 和 621 nm 的电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 以红色发射占主导地位,二者相比,后者所发出光更接近于红色区域.

具有较大 R/O 比的样品所发出的红光在色度上表现出更强的优势. 在所制备的系列样品中 $\text{K}_{1.04}\text{Ba}_{0.92}\text{BP}_2\text{O}_8:0.04\text{Eu}^{3+}$ 拥有较大 R/O 比 0.737 1. 所以我们认为它的荧光在红橙色荧光粉中具有最优的色度,但发光强度较低.

因此可知,样品 $\text{K}_{1.10}\text{Ba}_{0.80}\text{BP}_2\text{O}_8:0.10\text{Eu}^{3+}$ 较之 $\text{K}_{1.04}\text{Ba}_{0.92}\text{BP}_2\text{O}_8:0.04\text{Eu}^{3+}$, 具有较大的荧光发射强度,但色度较差一些.

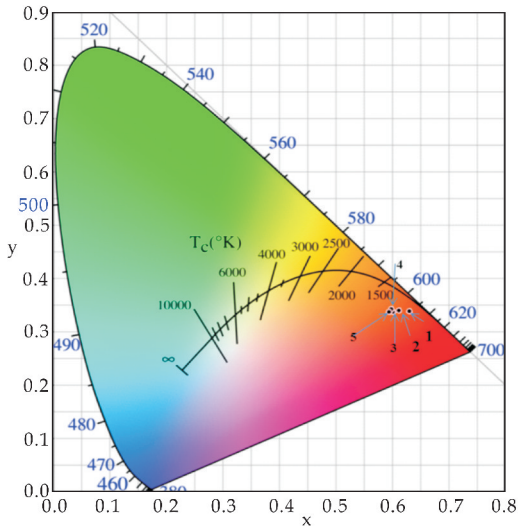


图 7 $\text{K}_{1+x}\text{Ba}_{1-2x}\text{BP}_2\text{O}_8:x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12$) ($\lambda_{\text{ex}}=394\text{ nm}$)
的 CIE1931 色度图

表 2 $\text{K}_{1+x}\text{Ba}_{1-2x}\text{BP}_2\text{O}_8:x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.12$) ($\lambda_{\text{ex}}=394\text{ nm}$) 的色坐标和色温

Point	Samples	CIE		
		X	Y	CCT/K
1	$\text{K}_{1.04}\text{Ba}_{0.92}\text{BP}_2\text{O}_8:0.04\text{Eu}^{3+}$	0.631 2	0.338 1	9 470
2	$\text{K}_{1.06}\text{Ba}_{0.88}\text{BP}_2\text{O}_8:0.06\text{Eu}^{3+}$	0.611 9	0.340 1	6 987
3	$\text{K}_{1.08}\text{Ba}_{0.84}\text{BP}_2\text{O}_8:0.08\text{Eu}^{3+}$	0.601 2	0.337 2	6 496
4	$\text{K}_{1.10}\text{Ba}_{0.80}\text{BP}_2\text{O}_8:0.10\text{Eu}^{3+}$	0.598 3	0.343 2	5 409
5	$\text{K}_{1.12}\text{Ba}_{0.76}\text{BP}_2\text{O}_8:0.12\text{Eu}^{3+}$	0.594 1	0.337 0	5 919

3 结论

研究结果表明, $\text{K}_{1+x}\text{Ba}_{1-2x}\text{BP}_2\text{O}_8:x\text{Eu}^{3+}$ 具有单一相结构,空间构型为 $I\bar{4}2d$,样品形貌不规则,在 $\lambda_{\text{em}}=594\text{ nm}$ 发光波长监测下,350~500 nm 范围观察到 Eu^{3+} 的 $^4\text{f}_6-^4\text{f}_6$ 激发跃迁吸收峰,最有效的激发峰是 Eu^{3+} (394 nm) $^7\text{F}_0-^5\text{L}_6$ 的电子跃迁. 发射光谱为两组主要的系列尖峰,一组为 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁,发射橙色光,波长在 587 和 594 nm. 另一组为 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁,发射红色光,波长在 612 和 621 nm. 色坐标显示样品为发色纯度较高的橙红色光. 电荷补偿剂 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ 和 Cs^+ 均提高了 $\text{KBa}_{0.8}\text{BP}_2\text{O}_8:$

$0.1Eu^{3+}, M^+ (M=Li, Na, K, Cs)$ 的发光强度,其中以掺 Li^+ 的增强效果最为明显,随着碱金属离子半径的增大 $[r(Li^+) < r(Na^+) < r(K^+) < r(Cs^+)]$,样品的发光强度逐渐减弱. 半径最小的 Li^+ 使 Eu^{3+} 取代金属离子时更容易进入到基质晶格中,使得 Eu^{3+} 的发光中心数目大大的增加,荧光发射强度增强. 由此可见, $K_{1+x}Ba_{1-2x}BP_2O_8:xEu^{3+}$ 是一种具有巨大发展潜力的红色荧光粉.

参考文献

[1] 吴以成. 硼磷酸盐非线性光学晶体探索[J]. 人工晶体学报, 2002, 31(3): 288-290.

[2] Gou W, He Z, Yang M, et al. Synthesis and magnetic properties of a new borophosphate $SrCo_2BPO_7$ with a four-column ribbon structure[J]. Inorganic Chemistry, 2013, 52(5): 2 492.

[3] Zhao D, Cheng W D, Zhang H, et al. $KMBP_2O_8 (M= Sr, Ba)$: A new kind of noncentrosymmetry borophosphate with the three-dimensional diamond-like framewoke[J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48(14): 6 623.

[4] Xiong D B, Chen H H, Yang X X, et al. Low-temperature flux syntheses and characterizations of two 1-D anhydrous borophosphates: $Na_3B_5PO_{13}$ and $Na_3BP_2O_8$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180(1): 233-239.

[5] Kniep R, Goezel G, Eisenmann B, et al. Borophosphates-A neglected class of compounds; Crystal structures of MII $[BPO_5]$ (MII Ca, Sr) and $Ba_3[BP_3O_{12}]$ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 33(7): 749-751.

[6] Blasse G, Bril A, Vries J D. Luminescence of alkaline-earth borate-phosphates activated with divalent europium[J]. Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1969, 31(2): 568-570.

[7] Karthikeyani A, Jagannathan R. Eu^{2+} luminescence in stillwellite-type $SrBPO_5$ a new potential X-ray storage phosphor[J]. Journal of Luminescence, 2000, 86(1): 79-

85.

[8] Liang H, Tao Y, Chen W, et al. The luminescent properties of lanthanide ions activated $BaBPO_5$ in VUV-Vis range[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2004, 65(6): 1 071-1 076.

[9] Su S, Liu W, Duan R, et al. Near UV-pumped bluish-white emitting $K (Ba, Sr, Ca) BP_2O_8: Eu^{2+}$, phosphors [J]. Cheminform, 2013, 575(575): 309-313.

[10] 杨志平, 王凤和, 李盼来, 等. Eu^{3+} 在 $LiSrPO_4$ 中的发光及浓度猝灭机理[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(2): 431-435.

[11] Ratnam B V, Jayasimhadri M, Jang K. Luminescent properties of orange emissive Sm^{3+} -activated thermally stable phosphate phosphor for optical devices[J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2014, 132(21): 563-567.

[12] 黄彦林, 王锡钢, 肖国先. 稀土离子掺杂钨酸铅晶体中的间隙氧[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(6): 1 324-1 329.

[13] Ozawa L. Chem inform abstract; Determination of self-concentration quenching mechanisms of rare earth luminescence from intensity measurements on powdered phosphor screens[J]. Chemischer Information Sdienst, 1979, 10(15): 106-109.

[14] 徐叙瑗, 苏勉曾. 发光学与发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[15] Blasse G. Energy transfer in oxidic phosphors[J]. Physics Letters A, 1968, 28(6): 444-445.

[16] Zhou Liya, Wei Jianshe, Wu Jingrong, et al. Potential red-emitting phosphor for white LED solid-state lighting[J]. J. Alloy. Compd, 2009, 476(1-2): 390-392.

[17] 王 荣, 徐 进, 陈 朝. 白光 LED 用荧光材料 $Sr_3B_2O_6: Eu^{3+}, Na^+$ 的制备及发光性能[J]. 发光学报, 2011, 32(10): 983-987.

[18] Peng H S, Song H W, Chen B J, et al. Temperature dependence of luminescent spectra and dynamics in nanocrystalline $Y_2O_3: Eu^{3+}$ [J]. J. Chem. Phys. , 2003, 118(7): 3 277-3 282.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0102-04

SrO 改性 SiO₂-B₂O₃-CaO-P₂O₅ 系生物玻璃的制备及体外生物活性研究

殷海荣, 杨 晨, 郭宏伟, 童 强, 高 杨, 李明阳

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 SiO₂-B₂O₃-CaO-P₂O₅ 系生物玻璃配方为基础,添加 0~9 mol% 的 SrO,采用聚合物泡沫模板法制备了生物玻璃支架材料.通过差示扫描量热法(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)、X 射线衍射(XRD)、电感耦合等离子发射光谱(ICP)等技术研究了 SrO 添加量对生物玻璃结构和体外生物活性的影响.结果表明,该体系生物玻璃烧结温度为 530 ℃,气孔率为 85%,抗压强度为 12 MPa.随着 SrO 含量增加,玻璃结构中 Si—O 键在逐渐减弱.在模拟体液(SBF)中同一时间里,Ca 离子浓度随着 SrO 含量增加而增加,B 离子浓度随着 SrO 含量增加在逐渐减小,该体系生物玻璃具有良好的生物活性.

关键词:生物玻璃; 锶; 硼离子浓度; 生物活性
中图分类号:TQ171.1 **文献标志码:**A

Preparation and in vitro bioactive properties of SrO modified SiO₂-B₂O₃-CaO-P₂O₅ system bioactive glasses

YIN Hai-rong, YANG Chen, GUO Hong-wei, TONG Qiang, GAO Yang, LI Ming-yang
(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:SiO₂-B₂O₃-CaO-P₂O₅ system bioactive glasses added with 0~9 mol% SrO were prepared by a polymer foam replication method. The effect of SrO content on the structure and bioactive properties were investigated with DSC, SEM, FTIR, XRD, ICP method. The results showed that the sintering temperature of the bioactive glasses is 530 ℃, the porosity is 85% and the compressive strength is 12 MPa. With the increasement of SrO in glass structure, the intensity of Si—O vibrations decreased. The concentration of Ca²⁺ increased and the concentration of B³⁺ decreased with the increasement of SrO after immersing in SBF for the same time, and the bioglass exhibited good bioactivity.

Key words:bioactive glass; strontium; boron concentration; bioactive property

0 引言

为生活中的常见病和多发病,它使患者遭受身心痛苦,甚至导致残疾^[1]. 目前,关于骨缺损修复的研究方向主要集中在骨缺损修复材料的选择上^[2]. 从修

随着社会的发展和饮食结构的改变,骨缺损成

* 收稿日期:2017-11-10

基金项目:国家科技部重点研发计划专项项目(2017YFGX010110); 国家自然科学基金项目(51472151); 咸阳市科学技术研究计划项目(2016K02-28)

作者简介:殷海荣(1962—),男,陕西合阳人,教授,博士,研究方向:功能玻璃

复质量、免疫排斥和疾病传播等多方面来衡量,自体骨都是最佳的选择.但由于供骨量有限,取骨又会造成二次手术的创伤,因此它的临床应用受到了很大的限制^[3].通过开发新的骨修复材料帮助患者修复受损的骨骼是生物医学材料学界多年来一直在探索并试图解决的重要问题^[4].骨的仿生制备来源于骨组织工程,选择合适的支架材料是骨组织工程所要解决的关键问题^[5].

生物活性玻璃是 20 世纪 70 年代初由美国佛罗里达大学 Larry L Hench 教授等人发明的可降解生物材料,他们在研究中发现将组分为 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ 的玻璃材料植入生物体内后,玻璃材料中的组分可以同生物体内的组分互相交换或者反应,形成牢固的化学键结合,最终生成与生物体本身相容的物质,构成新生骨骼的一部分^[6].越来越多的研究发现,来自无机材料的离子溶解是改善这些材料性能的关键^[7-9].硼普遍存在于蔬果中,是维持骨的健康和钙、磷、镁正常代谢所需要的微量元素之一.以硼为基础的生物玻璃与硅酸盐生物玻璃相比,有更好的可塑性和生物降解性.然而硼离子的快速释放可能会产生细胞毒性是必须考虑的问题之一^[10].

相关研究发现,根据玻璃结构的“混合碱效应”,玻璃中锶和硼的协同作用可以改善某些离子的释放速率^[11],因此本文在 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ 系生物玻璃配方的基础上,添加 0~9 mol% 的 SrO,采用聚合物泡沫模板法制备生物玻璃支架材料,并探究其体外生物活性,以提高 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ 系生物玻璃的应用范围.

1 实验部分

1.1 样品制备

本文所用的 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ 系生物玻璃配方如表 1 中的 S_0 所示,在此配方的基础上添加 0~9 mol % 的 SrO 分别记做 S_1 、 S_2 、 S_3 .

表 1 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ 系生物玻璃组成 (mol%)

	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	SrO
S_0	18	36	2	22	6	8	8	0
S_1	18	36	2	22	6	8	8	3
S_2	18	36	2	22	6	8	8	6
S_3	18	36	2	22	6	8	8	9

本实验所用的原料均为分析纯,根据表 1 的组成,准确称取原料并进行混合,在 1 200 ℃ 下将混合好的配合料加入铂金坩锅中,保温 3 h 后,把融化好的玻璃液浇入去离子水中,得到 1~2 mm 大

小的玻璃颗粒.将得到的玻璃颗粒烘干,然后放入球磨罐中,以乙醇作为溶剂,氧化锆球石作为研磨介质球磨 5 h,得到直径在 1 μm 左右的玻璃粉体.

本文采用聚合物泡沫模板法制备生物玻璃支架^[12].将研磨好的玻璃粉体按照体积比 2 : 3 的比例加入到乙醇中,再加入玻璃粉体质量 5% 的羧甲基纤维素作为悬浮剂,在磁力搅拌器下搅拌至均匀的浆体.把切割成 1 cm×1 cm×1 cm 的聚氨酯泡沫浸入浆体中,并反复按压几次,直至聚氨酯泡沫完全被浆体浸润.接着将其在室温下放置 6 h 充分干燥,把干燥好的聚氨酯泡沫放在马弗炉里进行烧结,即得到生物玻璃支架材料.

1.2 测试与表征

采用德国 NETZSCH STA449 F3 型热分析仪,进行差示扫描热分析(DSC),温度范围为 30 ℃~900 ℃,升温速率 5 ℃/min;采用 HITACH FE-SEM S4800 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观结构及表面形貌;样品的气孔率采用阿基米德法测定,样品的抗弯强度采用万能材料试验机测定;采用德国 Bruker VERTEX70 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对样品结构分析;将样品在模拟体液(SBF)中浸泡不同的天数,然后测定其晶相、微观形貌以及 Ca 离子和 B 离子的溶出速率来表征其体外生物活性;其中样品的晶相结构采用 D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析,Cu $K_{\alpha 1}$ 特征 X 射线,2θ 范围为 10 °~70 °;离子溶出速率采用美国 THEM 公司的电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)来测定.

2 结果与讨论

2.1 差热分析

图 1 为玻璃粉体的 DSC 曲线图.从图 1 可以看出,DSC 曲线上有明显的吸热峰和放热峰,100 ℃ 附近出现微小的吸热峰,这是由于玻璃中的吸附水蒸发造成的.而 DSC 曲线在 500 ℃ 左右出现明显的拐点,基线向吸热方向移动,所以玻璃态转变点为 500 ℃.592 ℃ 和 742 ℃ 为玻璃的析晶起始温度,709 ℃ 和 790 ℃ 为玻璃的析晶峰值温度.而生物玻璃支架的制备只需要将玻璃粉体烧结达到致密化,所以烧结温度范围为 500 ℃~592 ℃^[13].根据前期实验,以 530 ℃ 作为生物玻璃烧结温度,其烧结制度为:2 ℃/min 从室温缓慢升温到 400 ℃,使聚氨酯泡沫充分分解(聚氨酯泡沫的分解温度为 300 ℃).以 5 ℃/min 从 400 ℃ 升温

到 530 ℃并保温 2 h,使生物玻璃充分烧结并致密化.

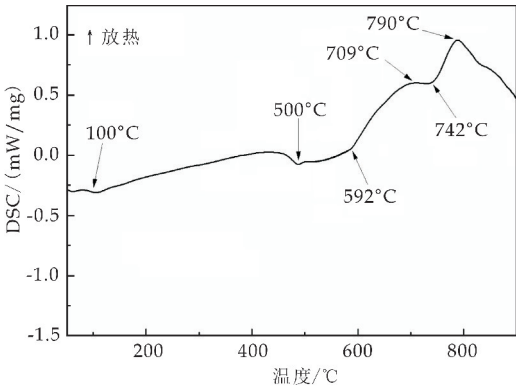
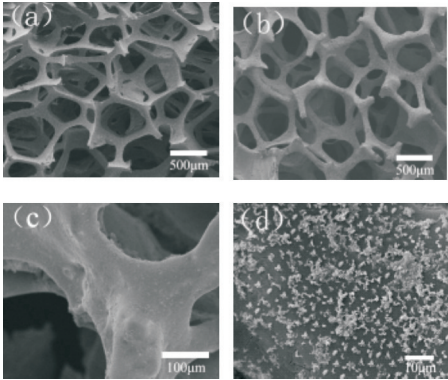


图 1 玻璃粉体的 DSC 曲线图

2.2 生物玻璃形貌分析

S₂ 样品的扫描电镜照片如图 2 所示. 从图 2 (a)可以看出,聚氨酯泡沫是具有规则空隙的多孔材料,其形貌和人体松质骨非常接近,孔径大小在 300~500 μm 之间. 图 2(b)为 500 μm 下 S₂ 样品的扫描电镜图,其形貌和聚氨酯泡沫相似,孔隙规则,连通性很好,孔径大小在 300~500 μm 之间. 图 2(c)为在 100 μm 下 S₂ 样品表面的微观形貌,其表面光滑平整. 图 2(d)为 S₂ 样品在 37 ℃的 SBF 溶液中浸泡一周之后的微观形貌,可以发现 S₂ 样品的表面出现大量的颗粒状的晶体,通过后期 XRD 测试,该种晶体为羟基磷灰石 (HA). HA 为人体骨骼的重要组分,生物玻璃在人体内转化为 HA 的能力是其生物活性的重要标志,所以 SrO 掺杂的 SiO₂-B₂O₃-CaO-P₂O₅ 系生物玻璃支架具有良好的生物活性.



(a)聚氨酯泡沫 (b)、(c)未经处理的 S₂ 样品 (d)S₂ 样品在 37 ℃的 SBF 溶液中浸泡一周

图 2 样品的扫描照片

人体松质骨的气孔率在 60%~90%,抗压强度在 2~12 MPa. 较高的气孔率有助于细胞的粘附 and 增殖,但是在提高气孔率的同时往往会降低生物

玻璃材料的抗压强度. 好的生物玻璃支架材料在满足气孔率的同时也应该具有足够的抗压强度,因为这样才能保证新生骨在取代支架材料时其可以保持基本结构不改变.

不同 SrO 含量的 SiO₂-B₂O₃-CaO-P₂O₅ 系生物玻璃样品的气孔率和抗压强度如表 2 所示. 从表 2 可以看出,所制备的生物玻璃样品气孔率在 85%左右,抗压强度均大于 11 MPa. 随着 SrO 取代 CaO 的增加,生物玻璃支架的气孔率无明显变化趋势,而抗压强度略微增大. 所以采用聚合物泡沫模板法制备的生物玻璃可以满足骨组织工程支架材料的要求.

表 2 不同 SrO 含量生物玻璃的气孔率和抗压强度

性能	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	人体松质骨
气孔率/%	81	83	87	85	60~90
抗压强度/MPa	11.3	12.1	12.5	13.7	2~12

2.3 生物玻璃的红外光谱分析

不同 SrO 掺杂 SiO₂-B₂O₃-CaO-P₂O₅ 系生物玻璃支架的傅里叶红外光谱如图 3 所示. 从图 3 可以发现,样品在 1 065 cm⁻¹和 479 cm⁻¹均出现明显的吸收峰,这两个峰对应的分别为 P-O-Si 键的伸缩震动和 Si-O 键的弯曲震动. 而 570 cm⁻¹出现的吸收峰是由于[PO₄]中 P-O 的弯曲震动所产生的. 在 720 cm⁻¹和 1 430 cm⁻¹出现的吸收峰分别与 B-O 键和 C-O 的伸缩震动有关.

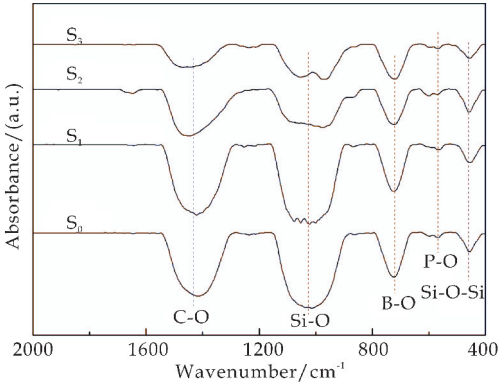


图 3 不同 SrO 含量 SiO₂-B₂O₃-CaO-P₂O₅ 生物玻璃样品的红外光谱图

通过 S₀ 和 S₁、S₂、S₃ 样品的对比发现,1 050~1 100 cm⁻¹范围内 Si-O 的特征峰在逐渐减弱,当 Sr 添加量达到 9 mol%时,1 065 cm⁻¹处的特征峰分成了 1 088 cm⁻¹和 986 cm⁻¹两个部分. 这可能是由于 Sr 与 Ca 相比其原子半径较大(Sr 原子半径为 1.16 Å,Ca 原子半径为 1.00 Å),随着玻璃支架中 Sr 替换 Ca,使得玻璃网络结构变大,破坏

了部分 Si—O 键^[14], 而 1 430 cm⁻¹ 和 720 cm⁻¹ 波长处的 C—O 键和 B—O 键的强度却没有发生明显变化。

2.4 生物玻璃的体外生物活性

生物玻璃的体外生物活性是指在人体液中表面发生一系列反应, 最后在表面形成一层与人体骨骼无机相相似的羟基磷灰石 (HA) 并与人体硬或软组织如胶原蛋白和细胞紧密联结的能力。生物玻璃中的离子溶出速率与其和细胞键和的能力密切相关^[15]。通过在 SBF 溶液中浸泡可以检测材料的体外生物活性, 相关研究发现这样获得的体外生物活性和体内生物活性有着密切的关联。

未经处理的 S₂ 样品以及 S₂ 样品在 SBF 溶液中浸泡一周之后的 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 可以看出, 未经处理的样品为非晶态材料, 其 XRD 图谱无明显的衍射峰。当样品在 37 °C 的 SBF 溶液中浸泡一周之后, 样品的 XRD 图谱出现明显的衍射峰, 对比 PDF 标准卡片, 析出晶体为 HA, 表明其生物活性较好。

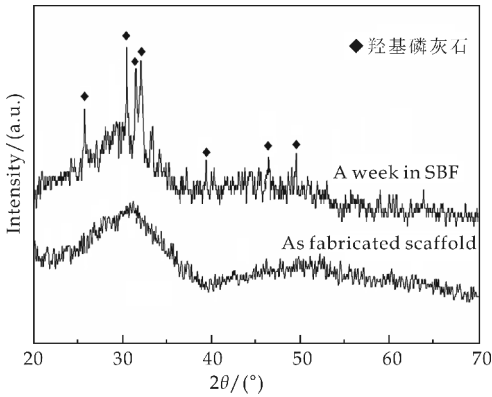


图 4 未经处理的 S₂ 样品以及其在 SBF 溶液中浸泡一周之后的 XRD 图谱

将不同 SrO 含量的生物玻璃样品在 37 °C 的 SBF 溶液中分别浸泡 1、3、8、15、20 天, 溶液中 Ca 离子的浓度随浸泡时间的变化趋势如图 5 所示。从图 5 可以看出, 随着浸泡时间的延长, Ca 离子浓度在不断增大, 而在第 15 天开始 Ca 离子浓度开始趋于稳定。且随着 SrO 含量的增加, 同一时间点 Ca 离子浓度也在逐渐增大。生物玻璃中 Ca 离子释放速率与 HA 的形成速率有关, 这也表明 SrO 掺杂可以促进 SiO₂-B₂O₃-CaO-P₂O₅ 系生物玻璃 HA 形成, 提高其生物活性^[16]。

生物玻璃样品在 SBF 溶液中随着浸泡时间延长, B 离子的浓度变化曲线如图 6 所示。从图 6 可以看出, B 离子浓度的变化趋势和 Ca 离子浓度的变化趋势一致: 在前 8 天 B 离子浓度在逐渐增大,

8~15 天之间增长变得缓慢, 并在 15 天以后趋于稳定。而同一时间点, B 离子浓度随着 SrO 含量的增加在逐渐减小。Fu 等^[17]发现 B 离子浓度大于 0.65 mm 时会抑制细胞的增殖。从图 6 可以看出, 在第 20 天时 S₀ 样品中 B 离子浓度接近 700 ppm, 而加入 SrO 后 B 离子浓度在逐渐降低, 当 Sr 添加量达到 6 mol% 时, B 离子浓度在 20 天时稳定在 450 ppm。所以 SrO 掺杂 SiO₂-B₂O₃-CaO-P₂O₅ 系生物玻璃能够在一定程度抑制 B 离子的快速释放, 提高其生物活性。

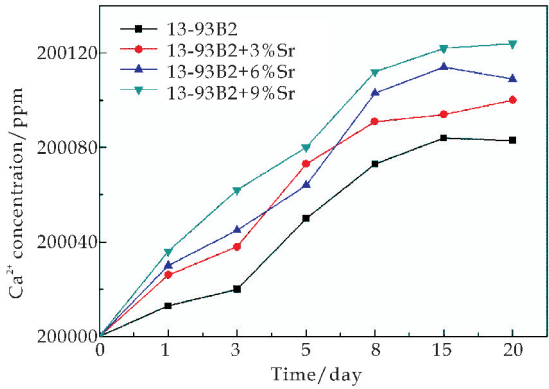


图 5 不同 SrO 含量样品在 SBF 溶液中 Ca 离子浓度变化曲线

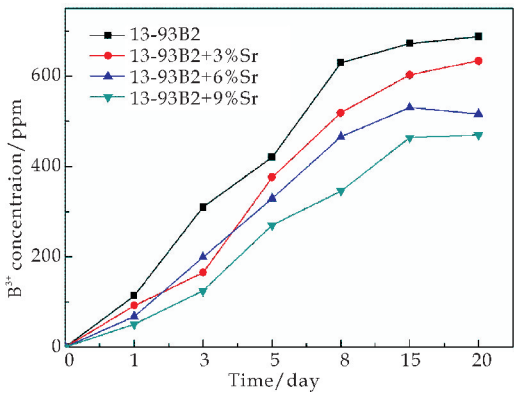


图 6 不同 SrO 含量样品在 SBF 溶液中 B 离子浓度变化曲线

3 结论

(1) 采用聚合物泡沫模板法制备了 SiO₂-B₂O₃-CaO-P₂O₅ 系生物玻璃, 并添加 0~9 mol% 的 SrO, 该体系生物玻璃的烧结温度在 530 °C, 气孔率在 85% 左右, 抗压强度在 12 MPa 左右。

(2) 随着 SrO 含量的增加, 玻璃结构中 Si—O 键在逐渐减弱, 而 C—O 键和 B—O 键的强度无明显变化。

(下转第 111 页)

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0106-06

ZnO 三维光子晶体结构色的制备及其性能研究

王 芬, 刘 彤, 林 营, 朱建锋

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过两步法(也叫种子溶液方法)使用一缩二乙二醇(DEG)作为温和的还原剂制备出了单分散且粒径均一的氧化锌(ZnO)微球,所得微球尺寸分布窄,在 100 nm 到 350 nm 范围内,粒径大小可以精确控制,能够实现垂直自组装得到具有光子带隙的蛋白石光子晶体结构.讨论了温度、加热速率和前体浓度对 ZnO 微球粒径和结构的影响.结果表明:该方法的要点包括高温成核形成种子后的快速冷却以防止团聚,和生长过程中添加适量的上清液对增长速率的调控.采用 XRD、SEM 和 TEM 等对氧化锌微球的组成和微观结构进行了分析.通过紫外可见近红外光谱仪测试氧化锌薄膜的反射光谱,表明光子禁带随着胶体粒径的增大逐渐红移.

关键词:氧化锌微球;单分散;光子晶体;光学性能;结构色

中图分类号:O734;TB383 **文献标志码:**A

Preparation and properties of ZnO 3D photonic crystal structural color

WANG Fen, LIU Tong, LIN Ying, ZHU Jian-feng

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In this study, real monodispersed ZnO spheres were prepared via a two-step method using diethyleneglycol as a milder reducing agent. The diameter of as prepared ZnO spheres can be tuned from 100 nm to 350 nm precisely. The obtained ZnO spheres have narrow size distribution, which permits their self-assembly to form photonic crystal. The effects of precursor concentration and heating rate on the size and morphology of ZnO spheres were investigated in detail. The results indicate that the key points of the method include the burst nucleation to form seeds at high temperature followed by rapid cooling to prevent agglomeration, and proper precursor concentration as well as moderate growth rate during the further growth process. Also, the ZnO spheres was characterized by XRD, SEM and TEM. Optical properties of the ZnO colloidal crystals were conducted by UV/visible/near-IR spectrum measurements. The redshift of photonic band gap is caused with increasing particle size.

Key words: ZnO spheres; monodispersed; photonic crystal; optical properties; structural color

0 引言

光子晶体是由具有不同折射率的介质周期性排列得到的高度规则的有序结构^[1]. 这种结构可以使材料具有“光子带隙”, 即屏蔽一定频率在带隙范围内的光在结构中进行传播, 从而在结构表面被反射继而发生相干衍射并产生结构色. 这一特性使其在光学通信、光计算、转换、传感、激光和太阳能电池等技术领域有着潜在的广泛应用^[2-5]. 近年来, 在各种研究领域中, 区别于色素色料而具有不褪色和无染料特性的结构色材料引起了人们的广泛关注^[6,7]. 而单分散胶体颗粒的组成、大小和形状可控使得其在光子晶体领域的制备得到了广泛的应用.

在先前的报道中, 大多数应用在光子晶体的胶体微球主要集中在聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和二氧化硅(SiO_2)上. 然而, 所有这些材料在可见光范围内都具有相对较低的折射率, 与空气形成的折射比较低, 产生的光子带隙特性较弱, 从而使其产生的结构色色彩饱和度较低^[8,9]. 而单分散的球形金属、金属氧化物和半导体(Cu_2O ^[10], ZnS ^[11], Pb ^[12], TiO_2 ^[13], ZnO ^[14]) 由于其高折射率和尺度依赖的内在属性成为更加理想的构建光子晶体的基础单元.

氧化锌作为一种非常重要的多功能 n 型半导体材料, 具有直接带隙宽禁带(禁带宽度为 3.37 eV), 相比于二氧化硅和大多数聚合物(1.4~1.5)具有较高的折射率(2.1~2.2), 同时它还具备许多优良的光学性质^[15]. 因此, 制备单分散的 ZnO 胶体颗粒, 组装有序微结构的 ZnO 胶体晶体, 有利于进一步拓展光子晶体的应用. Fu Ming 等^[16]利用聚苯乙烯微球构筑模板, 采用水热法制备得到结构完整有序的氧化锌反蛋白石光子晶体. Seelig Eric W. 等^[17]利用乙酸锌的水解作用制备出单分散的氧化锌纳米微球, 在高温情况下组装得到氧化锌光子晶体. 然而, 由于在氧化锌微球合成过程中出现连续的成核, 使得很难制备出粒径均一的单分散的纳米微球. 此外, 高密度的氧化锌粒子容易从悬浮液中沉淀, 从而导致其发生团聚不利于垂直自组装得到光子晶体结构.

本文通过采用两步法(也叫种子溶液方法)使用一缩二乙二醇(DEG)作为温和的还原剂成功制备出单分散的粒径均一的氧化锌(ZnO)微球, 且粒径可控. 研究了温度、加热速率和前体浓度对 ZnO 微球粒径和结构的影响. 并采用垂直自组装法在载

玻片上得到光子晶体结构色薄膜, 探究了不同粒径的氧化锌微球自组装形成的光子晶体结构色薄膜的光学性能.

1 实验部分

1.1 原料

乙酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 国药集团化学试剂厂; 一缩二乙二醇(DEG), 分析纯, 成都金山化学试剂厂; 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 天津天力化学试剂厂; 过氧化氢(H_2O_2), 分析纯, 天津天力化学试剂厂.

1.2 氧化锌微球的制备

步骤一: 称取 0.01 mol 的乙酸锌和 100 mL 一缩二乙二醇, 在三口烧瓶冷凝回流装置中混合加热到 160 °C, 持续加热并搅拌 1 h 后, 将烧瓶拿出在 25 °C 下急速冷却并保持搅拌. 在离心机中作离心处理提取上层清液静置以备下一步使用.

步骤二: 配制与第一步同样的溶液, 在三口烧瓶冷凝回流装置中混合磁力搅拌升温到 140 °C, 加入适量回收的上清液, 缓慢加热到 160 °C, 保温并持续搅拌 1 h, 得到胶体球悬浮液. 悬浮液经离心处理并分别水洗, 醇洗各三次, 最后得到氧化锌微球粉末.

1.3 氧化锌光子晶体薄膜的制备

先将载玻片置入体积分数为 30% 的双氧水中浸泡 24 h 进行清洗和亲水处理, 再分别用超纯水和无水乙醇超声清洗, 烘干.

将制备好的 ZnO 微球超声分散于无水乙醇中, 制备成一定浓度的氧化锌乙醇溶液; 利用垂直沉降自组合法将载玻片垂直插入到已分散好的浓度为 0.2~0.4 wt% 氧化锌乙醇溶液中, 放入 50 °C 的恒温干燥箱中, 静置至溶液完全蒸发后, 即在玻璃基片表面上得到氧化锌光子晶体结构色薄膜.

1.4 测试与表征

对制备的氧化锌粉末及氧化锌光子晶体薄膜进行表面喷金处理, 采用日本日立公司生产的 S4800 型的场发射环境扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌和显微结构; 使用 Nano measurer 软件对氧化锌微球的粒径分布进行统计分析; 采用日本理学公司的 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪, 使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 管电压 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速度 6 °/min, 用来测试样品的晶格结构; 采用美国贝克曼公司生产的 LAMBDA950 型紫外-可见-近

红外光谱仪测量氧化锌光子晶体薄膜的反射光谱. 将超声分散的氧化锌乙醇溶液滴加到铜网上, 用 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜观察其微观显微结构.

2 结果与讨论

图 1 为所制备的氧化锌的 X 射线衍射图谱. 与标准 PDF 卡片(PDF NO. 36-1451)对比, 可知样品的衍射峰(100), (002), (101), (102), (110), (103)和(112)与六方纤锌矿结构氧化锌相对应. 没有其他杂相的衍射峰出现, 可知实验制备的所得产物为纯相的氧化锌.

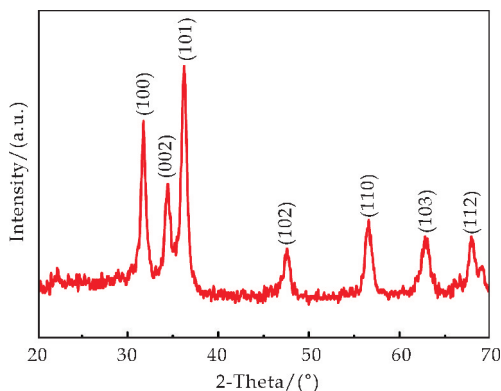


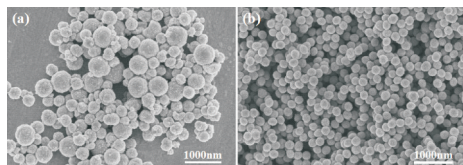
图 1 氧化锌的 XRD 图

2.1 氧化锌微球的合成分析

本研究采用两步法将氧化锌微球的生长分为晶核的形成和长大两个过程. 本方案的关键是在第一步中形成籽晶作为种子以代替第二步胶粒生长过程中新晶核的形成, 使晶核的生长直接在种子的基础上开始生长, 这样可以保证得到具有较窄粒径尺寸分布的单分散胶体体系.

图 2(a)为添加未经冷却上清液制备得到的产物 SEM 分析, 图 2(b)为添加经过快速冷却搅拌得到的上清液制备的产物 SEM 分析. 由图可以看出, 加入未经快速冷却上清液制备得到的氧化锌微球粒径不均匀且出现严重的团聚现象. 相比之下, 添加经过冷却的上清液得到的微球粒径更加均匀, 而且具有较好的单分散性. 两步法实验方案的设计是依据 DEG 还原能力强弱的温度依赖性. 在第一步高温下, DEG 具有较强的还原能力从而得到成核的氧化锌纳米籽晶. 为了避免籽晶的进一步团聚, 通过快速冷却至室温的方法抑制其运动得到具有良好单分散性的籽晶粒子. 在下一步反应中, 通过加入适量的上清液, 引入其中的氧化锌纳米籽晶作为种子避免了新的晶核的形成, 从而促成了晶核的同时生长, 最终得到了单分散性好, 球形度高的

氧化锌微球.

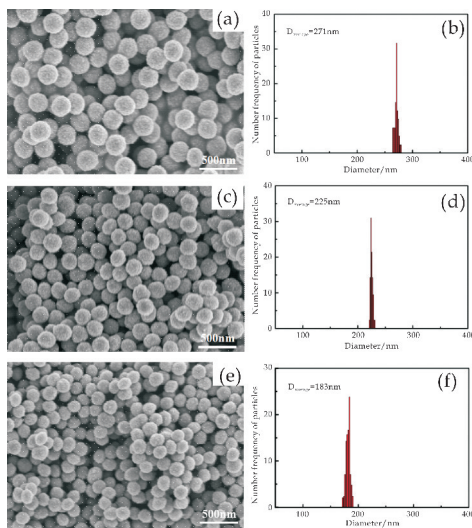


(a) 上清液未经冷却 (b) 上清液经快速冷却

图 2 添加上清液制备所得氧化锌的 SEM 图

2.2 上清液的添加量对氧化锌微球粒径的影响

图 3 为分别添加 5 mL、10 mL、15 mL 上清液时所得氧化锌微球的 SEM 分析及相应的粒径分布图. 由图 3 可知, 制备所得的氧化锌微球的表面是粗糙的, 随着上清液添加量的增加, 所得氧化锌微球的粒径逐渐的减小. 上清液的引入实质就是引入一定含量的籽晶作为进一步反应的种子, 在反应物浓度一定的情况下, 随着籽晶数量的增加, 以其为中心团簇的反应物就相应减少, 从而导致形成微球的粒径减小.



(a)、(b)上清液用量为 5 mL 时氧化锌微球的 SEM 图和粒径分布图 (c)、(d)上清液用量为 10 mL 时氧化锌微球的 SEM 图和粒径分布图 (e)、(f)上清液用量为 15 mL 时氧化锌微球的 SEM 图和粒径分布图

图 3 添加不同量经快速冷却的上清液时氧化锌微球的 SEM 图及相应的粒径分布图

2.3 反应温度对氧化锌微球粒径的影响

图 4 为在不同温度下添加上清液所得微球的 SEM 分析. 由图 4 可知, 反应温度不同对微球的粒径尺寸分布和分散性有较大的影响. 一缩二乙二醇作为一种多羟基化合物具有较高的介电常数, 易于溶解金属有机化合物, 还具有较高的沸点和一定的粘度. 从动力学角度上, 相较于联氨(N_2H_4)和硼氢化钠($NaBH_4$), DEG 还原能力的强弱具有温度依

赖性,使其能够有效控制氧化锌微球形成过程中的晶核形成和长大. 在 160 ℃ 下,反应体系中已生成了一定的氧化锌籽晶,此时再添加上清液去引入种子,不同的胶体球的生长的时间是不同步的,最终导致反应所得产物是多分散的. 相反,在 140 ℃ 下,反应温度对溶剂还原能力的有效控制,反应体系中还没有生成籽晶,此时添加上清液引入籽晶确保了不再有新的籽晶生成,使晶核能够同时同速的生长,从而得到粒径均匀的氧化锌微球.

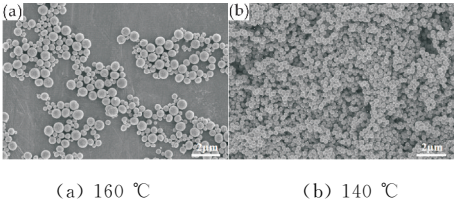


图 4 不同反应温度下所得氧化锌的 SEM 图

2.4 氧化锌光子晶体的光学特征

通过不同粒径氧化锌微球自组装得到的光子晶体薄膜,采用反射光谱对其光子禁带进行表征. 选择粒径 150~350 nm 范围的氧化锌微球,这样可以得到在可见光范围内的光子禁带. 图 5 为紫外光以垂直不同粒径氧化锌微球自组装光子晶体薄膜的表面方向入射时得到的反射光谱图.

由图 5 可知,随着氧化锌微球的粒径由 183 nm 逐渐增大到 305 nm,对应的光子晶体薄膜得到的反射峰的波长由 390 nm 增大到 620 nm,光谱发生了红移,相应的结构色从紫色变为了红色. 光子禁带和结构色可以用布拉格方程 (Bragg law) 描述:

$$m\lambda_{peak} = 2d_{hkl} [n_{eff}^2 - \sin^2 \theta]^{1/2} \tag{1}$$

式(1)中: m 是衍射级数, λ_{peak} 是反射峰的波长, d_{hkl} 为晶体在 (hkl) 方向上的晶格间距,它与聚合物微球的粒径有关, n_{eff} 是晶格的有效折射率; θ 为入射光的角度. 一般来说,光子晶体的 (111) 晶面平行于玻璃基板的表面. 在光谱测量中,我们设定入射光垂直于 (111) 晶面,即: $\theta = 0, m = 1$. 对于面心立方结构来说,晶格间距可由以下公式计算得:

$$d_{111} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} D_{sphere} \tag{2}$$

式(2)中: D_{sphere} 为氧化锌微球的直径. 对于密堆积结构,其有效折射率可用以下公式计算得:

$$n_{eff} = [n_{sphere}^2 f + n_{air}^2 (1 - f)]^{1/2} \tag{3}$$

式(3)中: n_{sphere} 和 n_{air} 分别为氧化锌和空气的折射率, f 为氧化锌的填充率. 即 $n_{sphere} = 2.2, n_{air} = 1, f = 0.74$.

根据布拉格方程计算所得氧化锌光子晶体结

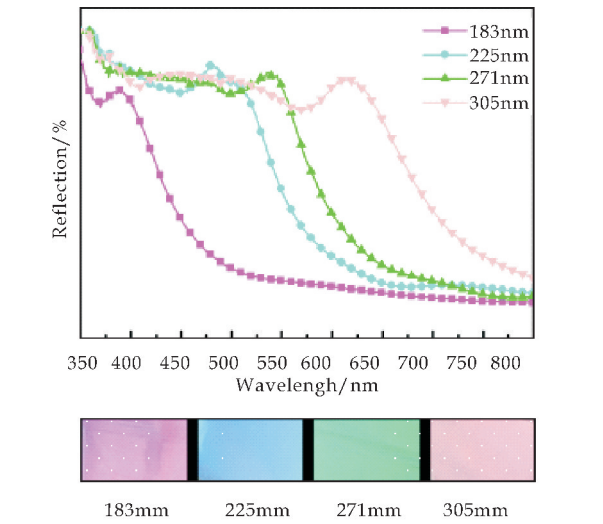


图 5 不同粒径氧化锌微球自组装光子晶体薄膜的反射光谱图

构色薄膜的反射峰波长和实验测得的波长如表 1 所示.

表 1 不同粒径氧化锌微球自组装光子晶体薄膜的反射峰理论值与实验值

样本	粒径/nm	$\lambda_{calcd} / \text{nm}$	$\lambda_{exptl} / \text{nm}$
1 #	183	586	390
2 #	225	720	470
3 #	271	867	540
4 #	305	976	620

由此可见理论计算值和实际测量值之间存在较大的差异. 这个差异可以通过分析氧化锌的显微结构来解释. 图 6 为氧化锌的透射电子显微镜照片. 由图 6 知,所得的氧化锌微球的单分散性很好,微球呈现深黑色和浅灰色交替的现象,表明微球不是实心结构,具有较多的空隙.

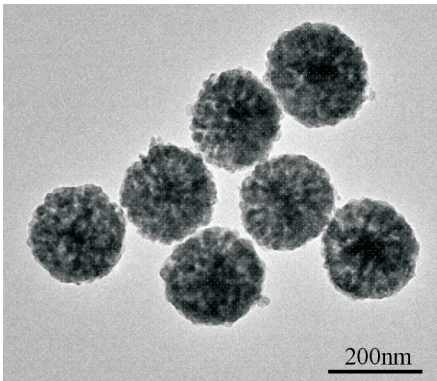


图 6 氧化锌微球的 TEM 图

图 7 为氧化锌样品的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线. 对产物 ZnO 的 BET 分析测试表明, ZnO 微球的比表面积为 38.1 m²/g. ZnO 的氮气吸附-脱附等温线中出现了明显的滞后回线,表明氧化锌微球的结构是不致密的,具有明显的介孔

特征.由孔径分布曲线可看出 ZnO 微球的平均孔径尺寸大小为 10.6 nm,并且孔径分布范围较窄.这与图 3 所示的 SEM 照片和图 6 所示的 TEM 照片所得出的氧化锌微球的球体表面是粗糙不均匀的,由大量均匀的 ZnO 颗粒团簇组成的结论相吻合.因此,氧化锌的部分折射率被那些与空气有相近折射率的酒精、水或其他物质所取代,从而导致所制得的 ZnO 胶体的折射率低于散装材料.这就是测量所得氧化锌光子晶体薄膜的反射波长与理论计算值存在较大差异的原因之一.

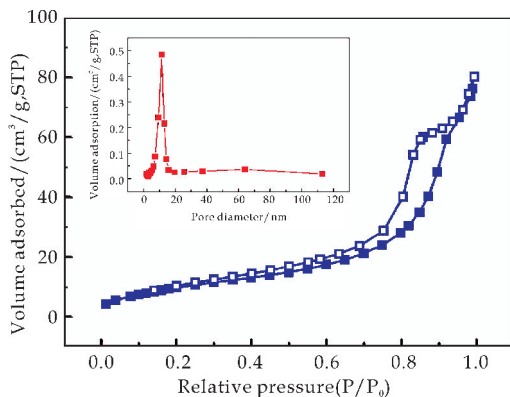
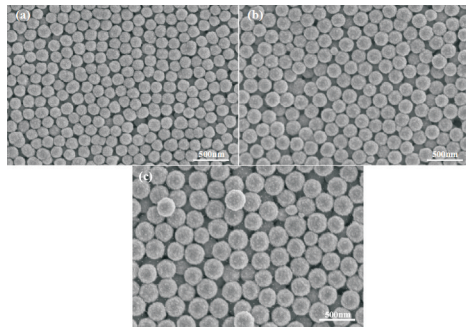


图 7 氧化锌样品的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

图 8 为不同粒径的氧化锌微球自组装形成光子晶体薄膜的 SEM 分析.由图 8 可看出,微球的堆积并没有形成完美的晶体结构,存在着很多的缺陷.这是由于在自组装的过程中氧化锌微球自身的比重较大,分散得到的氧化锌乙醇溶液并不能保持稳定易发生沉降,加上受到溶液浓度和环境温度等因素的影响,从而导致得到的光子晶体结构中存在排列不致密、空位、位错等缺陷.这也是氧化锌光子晶体结构色薄膜的反射峰波长理论计算值和实际测量值存在差异的另外一个重要原因.



(a) 粒径为 183 nm (b) 粒径为 225 nm (c) 粒径为 271 nm

图 8 不同粒径的氧化锌微球自组装形成光子晶体薄膜的 SEM 图

3 结论

(1)以乙酸锌作为锌源,一缩二乙二醇为还原剂,采用两步法将氧化锌微球的制备过程严格分为晶核的形成和生长两个步骤,其中高温成核形成种子后的快速冷却以防止团聚是该方法的要点,反应得到粒径尺寸分布窄,单分散性较好的氧化锌微球.

(2)在氧化锌微球生长过程中通过添加不同量的上清液对其增长速率进行调控,可以得到不同粒径大小的氧化锌微球.随着上清液添加量的增大,所得氧化锌微球的粒径逐渐的减小.

(3)采用垂直自组合法得到氧化锌光子晶体结构色薄膜,不同粒径的氧化锌微球可以制备出不同的结构色薄膜.随着氧化锌微球粒径的增大,光子晶体薄膜的反射峰发生红移.

参考文献

- [1] John S. . Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. Physical Review Letters, 1987,58(23):2 486-2 489.
- [2] Yang Hongta, Jiang Peng. Large-scale colloidal self-assembly by doctor blade coating[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2010, 26(16):13 173-13 182.
- [3] Altug H. , Vucković J. . Experimental demonstration of the slow group velocity of light in two-dimensional coupled photonic crystal microcavity arrays[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(11):711.
- [4] 王 芬, 安凯妮, 朱建峰, 等. 胶体光子晶体结构色釉的制备[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(3): 35-39.
- [5] Jiang Qingsong, Li Chan, Shi Shugang, et al. Assembling ultra-thick and crack-free colloidal crystals via an isothermal heating evaporation induced self-assembly method [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358 (12): 1 611-1 616.
- [6] Kyungjae C. , Yu S. , Chul Joon H. , et al. Flexible, angle-independent, structural color reflectors inspired by morpho butterfly wings[J]. Advanced Materials, 2012, 24 (18):2 375-2 379.
- [7] Takeoka Y. , Yoshioka S. , Takano A. , et al. Production of colored pigments with amorphous arrays of black and white colloidal particles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(28):7 261-7 265.
- [8] Dendukuri D. , Hatton T. A. , Doyle P. S. . Synthesis and self-assembly of amphiphilic polymeric microparticles[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2007, 23(8):4 669-4 674.
- [9] Zhang Junhu, Sun Zhiqiang, Yang Bai. Self-assembly of photonic crystals from polymer colloids[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2009, 14(2): 103-

114.
[10] Su Xin, Chang Jie, Wu Suli, et al. Highly uniform Cu₂O spheres by a two-step approach and their assembly to form photonic crystals with brilliant color[J]. *Nanoscale*, 2016, 8 (11):6 155-6 161.
[11] Liddell C. M. ,Summers C. J. . Nonspherical ZnS colloidal building blocks for three-dimensional photonic crystals [J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2004, 274 (1): 103-106.
[12] Wang Yuliang, Cai Lu, Xia Younan. Monodisperse spherical colloids of Pb and their use as chemical templates to produce hollow particles[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(4):473-477.
[13] Liu Shaohua, Han Guang, Shu Mouhai, et al. Monodispersed inorganic/organic hybrid spherical colloids: Versatile synthesis and their gas-triggered reversibly switchable wettability [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(44):10 001-10 009.

[14] Hu Xianluo, Gong Jingming, Zhang Lizhi, et al. Continuous size tuning of monodisperse ZnO colloidal nanocrystal clusters by a microwave-polyol process and their application for humidity sensing[J]. *Advanced Materials*, 2010, 20(24):4 845-4 850.
[15] 张 起, 马 勇, 邓 泉, 等. 纳米氧化锌制备及应用研究进展[J]. *中国西部科技*, 2011, 10(33):19-20.
[16] Fu Ming, Wang Xin, Zhao Haiyan, et al. Synthesis of ZnO inverse opals with high crystalline quality by a three-dimensional colloidal crystal template-assisted hydrothermal method over a seed layer [J]. *Crysteng-comm*, 2016, 18(40):7 780-7 786.
[17] Seelig Eric W. , Tang Betty, Yamilov Alexey, et al. Self-assembled 3D photonic crystals from ZnO colloidal spheres[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2003, 80 (1):257-263.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 105 页)

(3)在 SBF 溶液中随着浸泡时间延长 Ca 离子和 B 离子的释放浓度均先增加后趋于稳定,随着 SrO 含量增加,同一时间点 Ca 离子的浓度在逐渐增大,而 B 离子浓度在逐渐减小,其生物活性变好。

参考文献

[1] M N Rahaman, D E Day, B S Bal, et al. Bioactive glass in tissue engineering [J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7 (6): 2 355-2 373.
[2] Juliane Isaac, Sabine Loty, Ahmad Hamdan, et al. Bone-like tissue formation on a biomimetic titanium surface in an explant model of osteoconduction[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2009, 89A (3): 585-593.
[3] C A Vacanti, J P Vacanti. Bone and cartilage reconstruction with tissue engineering approaches[J]. *Otolaryngologic Clinics of North America*, 1994, 27(1):263-276.
[4] L L Hench. Biomaterials: A forecast for the future[J]. *Biomaterials*, 1998, 19(16):1 419-1 421.
[5] Crane G M, Ishaug S L, Mikos A G. Bone tissue engineering[J]. *Nature Medicine*, 1995, 12(1):1 322-1 324.
[6] Matthew D, O' Donnell. Predicting bioactive glass properties from the molecular chemical composition: Glass transition temperature [J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7 (5): 2 264-2 269.
[7] P D Saltman, L G Strause. The role of trace minerals in osteoporosis[J]. *Journal of the American College of Nutrition*, 1993, 12(4):384-389.
[8] J H Beattie, A Avenell. Trace element nutrition and bone metabolism[J]. *Nutrition Research Reviews*, 1992, 5 (1): 167-188.

[9] F H Nielsen. New essential trace elements for the life sciences[J]. *Biological Trace Element Research*, 1990, 26-27 (1):599-611.
[10] T Uysal, A Ustdal, M F Sonmez, et al. Stimulation of bone formation by dietary boron in an orthopedically expanded suture in rabbits[J]. *Angle Orthodontist*, 2009, 79(5):984-990.
[11] H B Pan, X L Zhao, X Zhang, et al. Strontium borate glass: Potential biomaterial for bone regeneration [J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2010, 48 (7): 1 025-1 031.
[12] Q Fu, M N Rahaman, B S Bal, et al. Mechanical and in vitro performance of 13-93 bioactive glass scaffolds prepared by a polymer foam replication technique[J]. *Acta Biomaterialia*, 2008, 6(4):1 854-1 860.
[13] Varshneya A K, Tomozawa M. Fundamentals of inorganic glasses[J]. *Journal of Non Crystalline Solids*, 1994, 170 (1):112.
[14] Kokubo T. Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(7):2 519-2 527.
[15] Dziadek M, Zagrajczuk B, Menaszek E, et al. Gel-derived SiO₂-CaO-P₂O₅ bioactive glasses and glass-ceramics modified by SrO addition [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(5):5 842-5 857.
[16] 赵寅生, 张 欣, 向卫东, 等. 含锆硼硅酸盐生物玻璃的降解性能及体外生物活性[J]. *功能材料*, 2010, 41(3):439-442.
[17] Hailuo Fu, Qiang Fu, Nai Zhou, et al. In vitro evaluation of borate-based bioactive glass scaffolds prepared by a polymer foam replication method[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2009, 29(7):2 275-2 281.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0112-04

Bi₁₂TiO₂₀添加对 BCZT 陶瓷介电性能的影响

蒲永平, 惠驰原, 万 晶, 崔晨薇, 郭一松

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用固相法制备了(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃(BCZT)-*x*%Bi₁₂TiO₂₀(*x*=0.03、0.05、0.1、0.5)陶瓷.通过 XRD、介电温度特性、电滞回线测试手段对所制备陶瓷样品的介电性能进行了分析.研究表明:当 *x*=0.05 时,介电常数在 1 kHz 下达到 5 250,介电损耗值是 1.5%;样品的最大极化强度、矫顽电场和剩余极化强度随着 Bi₁₂TiO₂₀ 含量的增加而逐渐降低.当 *x*=0.5 时,样品具有较高的储能密度 0.388 J·cm⁻³.

关键词:Bi₁₂TiO₂₀; (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃; 介电性能

中图分类号:TM286 **文献标志码:**A

Effect of adding Bi₁₂TiO₂₀ on dielectric properties of BCZT ceramics

PU Yong-ping, HUI Chi-yuan, WAN Jing, CUI Chen-wei, GUO Yi-song

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The perovskite (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃((BCZT)-*x*%Bi₁₂TiO₂₀(*x*=0.03, 0.05, 0.1, 0.5) ceramic was prepared by using the solid state reaction. The dielectric properties of the prepared ceramic samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), dielectric temperature characteristics and ferroelectric hysteresis loop. The results show that when *x*=0.05, the dielectric properties in permittivity and dielectric loss of the specimen was 1.5% and 5 250 at 1 kHz, respectively. The maximum polarization (P_m), coercive field (E_c) and remnant polarization (P_r) reduced with the increase of Bi₁₂TiO₂₀ content. When *x*=0.5, the sample exhibits a high energy-storage density of 0.388 J·cm⁻³.

Key words: Bi₁₂TiO₂₀; (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃; dielectric properties

0 引言

BaTiO₃ 是最早发现的一种钙钛矿铁电体^[1], 因具有较高的介电常数, 良好的铁电、压电性能, 而被广泛用于制造多层陶瓷电容器. BaTiO₃ 的居里温度约为 120 ℃, 即在 120 ℃才有最大介电常数, 而在室温时介电常数较小, 从而影响了其使用性能^[2]. 为满足其应用需求, 研发具有钙钛矿结构

* 收稿日期:2017-09-23
基金项目:国家自然科学基金项目(51372144, 51641207)
作者简介:蒲永平(1971—), 男, 山西新绛人, 教授, 博士, 研究方向:铁电介电材料

化合物倍受科研人员的关注. 目前, 以具有 ABO₃ 钙钛矿型结构的 BaTiO₃ 为基础, 对其通过掺杂改性扩大温度的使用范围, 是当下的一个热门研究.

BaTiO₃ 容易和其它的钙钛矿材料形成固溶体, 如 BaZrO₃ 和 CaTiO₃, 形成 (Ba, Ca) (Zr, Ti) O₃ (BCZT) 系统. 作为电子信息功能陶瓷中的一个重要体系, 材料工作者对于 (Ba_{0.85} Ca_{0.15}) (Zr_{0.1} Ti_{0.9}) O₃ (BCZT) 体系压电陶瓷的研究从未间断^[3-5]. 作为一种无铅压电材料, 已在近年来被广泛地研究以及应用, BCZT 不仅可以作为压电材料, 通过适当的改性同样可应用于其他领域^[6-10].

BCZT 体系材料以其较高的介电常数以及低介电损耗, 加之生产成本低廉、工业化制造工艺简单、应用前景广阔, 在电子信息功能材料领域中具有较大优势, 有很好的研究价值. Sun 等^[11] 发现, La³⁺ 的掺杂对 BCZT 体系陶瓷具有明显的“分峰”作用, 同时降低了 TC 与 TO-T 的相变温度, 样品的介电损耗随着掺杂量的提高而逐渐降低. 但是, 其居里温度较低, 烧结温度较高, 温度稳定性也不佳, 这将在其生产并投入使用的道路上增添了一些障碍. 为了解决这些问题, 通过加入氧化物对 BCZT 无铅材料进行改性, 对性能有着较大改善, 例如 CuO, 可以降低 BCZT 陶瓷的烧结温度且提高陶瓷的致密度^[12].

Bi₁₂ TiO₂₀ 是软铋矿结构, 晶体属于立方晶系, Bi₁₂ TiO₂₀ 由 BiO₅ 多面体与 TiO₆ 八面体组成, Bi₁₂ TiO₂₀ 中有大约 10% 的 Ti 空位, 一个 Ti 空位将带来两个氧空位, 这样晶体中的有部分 BiO₅ 多面体将变成 BiO₄ 多面体. Bi₁₂ TiO₂₀ 不是铁电体, 在室温下 Bi₁₂ TiO₂₀ 的介电常数大约在 50 左右. Bi₁₂ TiO₂₀ 烧结温度较低, 作为烧结助剂加入钙钛矿材料可以降低其烧结温度^[13-16].

故本文选用 (Ba_{0.85} Ca_{0.15}) (Zr_{0.1} Ti_{0.9}) O₃ (BCZT) 为基础, 添加不同含量的 Bi₁₂ TiO₂₀, 对 BCZT-*x*% Bi₁₂ TiO₂₀ (*x* = 0.03、0.05、0.1、0.5) 陶瓷的介电性能进行研究.

1 实验部分

1.1 BCZT-Bi₁₂ TiO₂₀ 陶瓷制备

使用分析纯的 BaCO₃、TiO₂、ZrO₂、CaCO₃、Bi₂O₃ 和 TiO₂ 为起始原料, 首先按照 BCZT 和 Bi₁₂ TiO₂₀ 化学计量比进行配料, 按照传统的氧化物混合工艺, 分别称料混合后在玛瑙行星磨中球磨

8 h, 研磨介质为去离子水. 将球磨后的混合浆料取出并于 80 °C 真空烘箱中干燥, BCZT 粉体在 1 250 °C 预烧 4 h, Bi₁₂ TiO₂₀ 粉体在 750 °C 预烧 2 h. 将得到的 BCZT 和 Bi₁₂ TiO₂₀ 粉体球磨 4 h 后取出干燥, 通过研磨过 120 目筛, 得到陶瓷粉体. 按照 BCZT-*x*% Bi₁₂ TiO₂₀ (*x* = 0.03、0.05、0.1、0.5) 的化学计量比称量, 在去离子水中球磨 4 h, 烘干, 过 120 目筛, 压片后在 200 MPa 下等静压成型, 在 1 220 °C 下烧结 4 h.

1.2 表征与性能测试

陶瓷的相结构采用 X 射线衍射仪 (XRD, D/max2200PC, 日本理学; Cu 靶 Kα, λ = 0.154 06 nm) 进行分析. 采用焙烧银法对样品烧制上下银电极, 焙银工艺参数为 500 °C 下保温 30 min. 采用精密阻抗分析仪 (E4980A, Agilent, USA) 测试样品的介电性能, 采用铁电测试仪 (Premier II, Radiant, USA) 测试样品的电滞回线.

2 结果与讨论

从图 1 可以看出, 固相法合成的 BCZT 陶瓷粉体为纯的钙钛矿晶体结构, 没有明显的第二相生成. 固相法合成的 Bi₁₂ TiO₂₀ 陶瓷粉体为纯的软铋矿晶体结构, 没有第二相生成. 不同 Bi₁₂ TiO₂₀ 添加量的陶瓷样品均为单一的四方 BaTiO₃ 相结构, 说明 Bi₁₂ TiO₂₀ 的微量添加不影响陶瓷的主晶相结构.

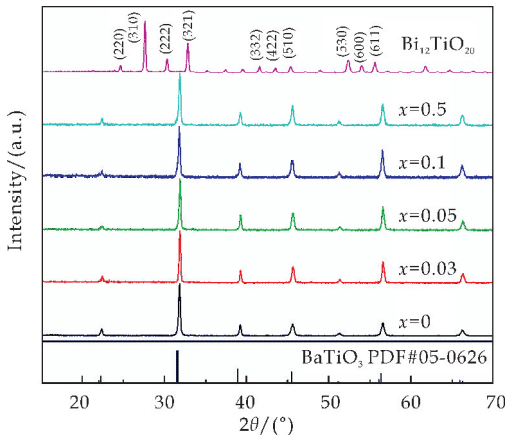


图 1 BCZT-*x*% Bi₁₂ TiO₂₀ 陶瓷的 XRD 图谱

图 2 为 BCZT-*x*% Bi₁₂ TiO₂₀ 陶瓷的体积密度. 当 *x* = 0 时, 陶瓷的烧结温度为 1 400 °C, *x* = 0.03、0.05、0.1、0.5、1.0 时陶瓷的烧结温度为 1 220 °C. 从图 2 可以看出, 陶瓷的密度随着 *x* 的增加而增加, 在 *x* = 0.5 时出现最大值; 当 Bi₁₂ TiO₂₀ 的含量在 *x* = 0.5 的基础上继续增加, 将大于其在陶瓷中

的固溶度极限,大量液相析出,陶瓷的密度急剧下降,无法得到可使用的陶瓷.因此,认为少量添加 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 可以降低烧结温度,得到致密性较好的陶瓷.

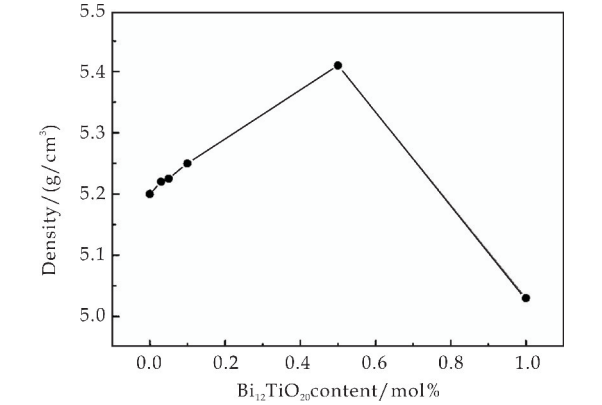
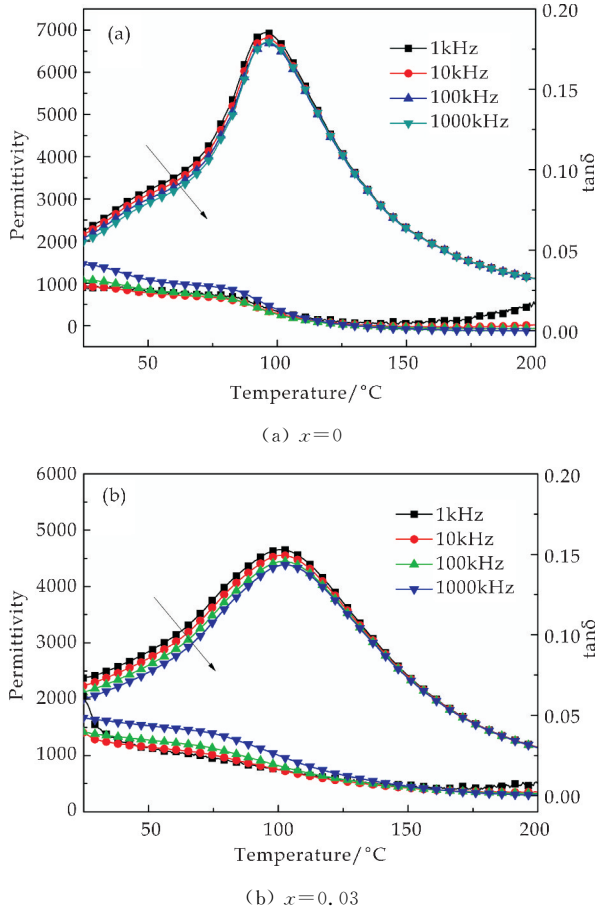
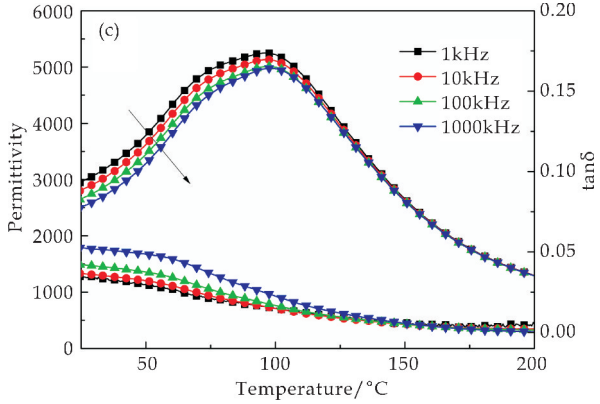


图 2 BCZT- $x\%$ $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 陶瓷的体积密度

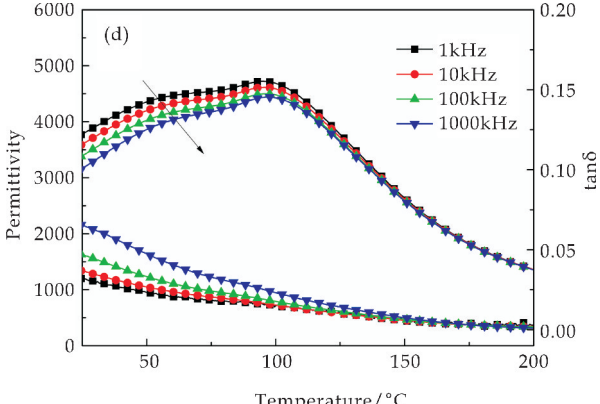
图 3 为 BCZT- $x\%$ $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 陶瓷的介电常数和介电损耗随温度变化曲线.当 $x=0$ 的样品在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右只存在单一相变峰,当添加浓度继续增大时样品的介温曲线出现两个相变峰,分别在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右与 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右且两个相变峰均随着添加浓度的提高而向低温方向移动,其中前者具有略微的弥散相变行为,表明样品此时具有弛豫铁电体的特性.



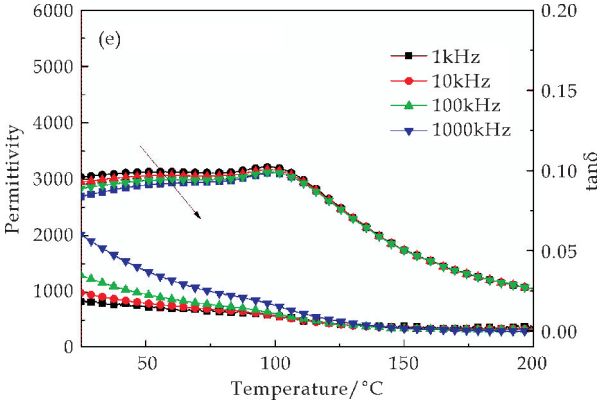
(b) $x=0.03$



(c) $x=0.05$



(d) $x=0.1$



(e) $x=0.5$

图 3 BCZT- $x\%$ $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 陶瓷的介电常数和介电损耗随温度变化曲线

这是由于 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 在高温烧结过程中,部分离子进入 BCZT 晶体中产生晶格畸变,由此引起的电荷不平衡和点缺陷产生的局域无规场对纳米极性微区的影响很重要,该极性微区的出现将打破陶瓷内部长程有序状态,产生弥散相变,最终导致弛豫的产生^[17].可以推断出 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的峰为 BCZT- $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 体系陶瓷的斜方-四方相转变峰即 TO-T, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的峰为样品的四方-立方相转变峰即 TT-C^[18-20].

图 4 展示了 BCZT- $x\%$ Bi₁₂ TiO₂₀ 陶瓷的电滞回线。从图 4 可以看出,随着 x 增加,样品的最大极化强度和剩余极化强度随着 Bi₁₂ TiO₂₀ 含量的增加而逐渐降低。这是由于 Bi₁₂ TiO₂₀ 是一种非铁电相, Bi₁₂ TiO₂₀ 的引入使得材料内部存在非铁电相区域,因此样品的极化强度会降低^[17]。由于出现非铁电相缓冲区域,使自发极化的矫顽电场降低,从而使电滞回线变窄,样品电滞回线的斜率逐渐降低,电滞回线的斜率低可以避免样品的极化强度在低的电场下达到饱和状态,从而有利于提高样品的储能密度,如表 1 所示。

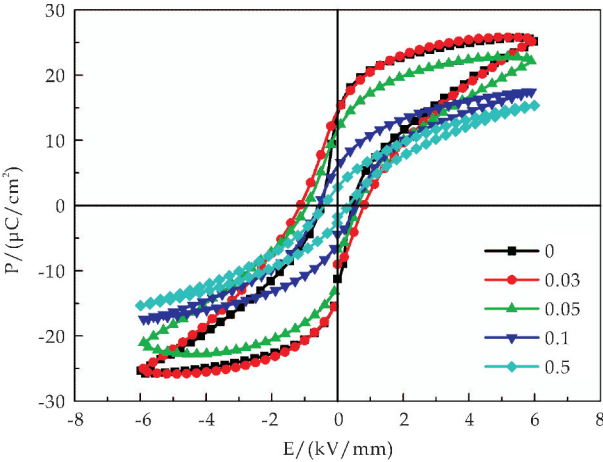


图 4 BCZT- $x\%$ Bi₁₂ TiO₂₀ 陶瓷的电滞回线

表 1 BCZT- $x\%$ Bi₁₂ TiO₂₀ 陶瓷的电性能参数

x	平均击穿强度 /(kV · mm ⁻¹)	储能密度 /(J · cm ⁻³)	最大极化强度 /(μC · cm ⁻²)
0	6	0.139	25.75
0.03	6	0.147	25.84
0.05	9	0.153	30.89
0.1	9	0.354	22.54
0.5	8	0.388	17.79

表 1 中列出了 BCZT- $x\%$ Bi₁₂ TiO₂₀ 陶瓷的平均击穿强度,储能密度和最大极化强度。样品的平均击穿强度和最大极化强度随着 Bi₁₂ TiO₂₀ 含量的增加先升高后减小,但是由于 Bi₁₂ TiO₂₀ 含量的增加,样品电滞回线变的细长狭窄,电滞回线的斜率逐渐降低,从而提高了样品的储能密度。BCZT-0.5%Bi₁₂ TiO₂₀ 样品具有最高的储能密度 0.388 J · cm⁻³。

3 结论

- (1)不同添加量的 BCZT- $x\%$ Bi₁₂ TiO₂₀ 陶瓷样品的 XRD 均为单一的四方 BaTiO₃ 相结构,说明 Bi₁₂ TiO₂₀ 的微量添加不影响陶瓷的主晶相结构。
- (2)引入 Bi₁₂ TiO₂₀ 有效降低了样品的烧结温度,改善了样品的温度稳定性。随着 Bi₁₂ TiO₂₀ 含量

的增加,介电峰逐渐宽化,介电常数先增大后减小,在 $x=0.05$ 时的样品介电常数最大,在 1 kHz 下达到 5 250,介电损耗值为 1.5%。

(3)引入 Bi₁₂ TiO₂₀ 可有效提高样品的储能密度,当 $x=0.5$ 时,样品的击穿强度达 8 kV · mm⁻¹,最大极化强度 17.79 μC · cm⁻²,使得其具有最高的储能密度 0.388 J · cm⁻³。

参考文献

[1] Lines M E, Glass A M. Principles and application of ferroelectrics and related materials[M]. Oxford: Oxford Uni. Press, 1977: 241-250.

[2] 徐 琴, 丁士华, 宋天秀, 等. Nd₂O₃ 掺杂对 BCZT 陶瓷结构及介电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(3): 292-297.

[3] Yongping Pu, Mouteng Yao, Lei Zhang, et al. High energy storage density of 0.55Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.45Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9-x}Zr_{0.1}Sn_xO₃ ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 687: 689-695.

[4] H Kaddoussi, A Lahmar, Y Gagou, et al. Indirect and direct electrocaloric measurements of (Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ ceramics ($x=0.05, x=0.20$) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 667: 198-203.

[5] Raziye Hayati, Mohammad Ali Bahrevar, Touradj Ebadzadeh, et al. Effects of Bi₂O₃ additive on sintering process and dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ lead-free piezoceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36: 3 391-3 400.

[6] 侯润娜. (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ 陶瓷材料的低温烧结及温度稳定性研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2013.

[7] Z X Sun, Y P Pu. Effect of Zr⁴⁺ content on the grain growth, dielectric relaxation behavior and ferroelectric properties of Ba_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Zr_xO₃ nano-ceramics prepared by different methods and assisted by fast microwave sintering [J]. Journal of Electronic materials, 2014, 43: 1 466-1 473.

[8] S W Zhang, H Zhang, B P Zhang, et al. Dielectric and piezoelectric properties of characteristics of (Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{0.88}Zr_{0.12})O₃ ceramics sintered in a protective atmosphere [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29: 3 235-3 242.

[9] 孙梓雄. 水热法制备 Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO₃ 体系陶瓷及其介电性能的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.

[10] J Wu, D Xiao, W Wu. Role of room-temperature phase transition in the electrical properties of (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃ ceramics [J]. Scripta Materials, 2011, 65: 771-774.

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0116-05

橄榄形多孔 LiFePO_4 正极材料的 制备及其电化学性能

张利锋, 神克超, 刘毅, 郭守武

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以磷酸、七水硫酸亚铁和一水氢氧化锂为原料,以抗坏血酸为还原剂,采用简便的水热-煅烧法制备了橄榄形多孔 LiFePO_4 , 并采用 X 射线衍射仪(XRD), 扫描电子显微镜(SEM)对样品的物相和形貌进行了表征. 结果表明:磷酸用量的调节对产品的形貌具有显著影响,当磷酸用量为 $1\,026\,\mu\text{L}$ 时制备的橄榄形 LiFePO_4 长度约为 $670\,\text{nm}$, 最大直径为 $200\,\text{nm}$, 其内部分布了一定数量直径约为 $120\,\text{nm}$ 的孔洞. 以制备的样品作为锂离子电池正极材料, 恒电流充放电和循环伏安(CV)等电化学测试表明, 在 $1\,\text{C}$ 倍率下, 橄榄形多孔 LiFePO_4 相比其他形貌的样品具有较好的电化学性能, 首次可逆比容量为 $47.7\,\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 300 次以后其可逆比容量仍为 $42.4\,\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

关键词:锂离子电池; LiFePO_4 ; 孔状材料; 电化学性能

中图分类号:O646

文献标志码:A

Synthesis and electrochemical properties of olive-shape porous LiFePO_4 cathode materials

ZHANG Li-feng, SHEN Ke-chao, LIU Yi, GUO Shou-wu

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Olive-shape porous LiFePO_4 was prepared by a facile hydrothermal and thermal treatment using H_3PO_4 , $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ as raw materials, ascorbic acid as reducing agent. The crystal phase and morphology of LiFePO_4 were analyzed by powder X-ray diffract meter (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results show that morphologies of products were remarkably influenced by adjusting the H_3PO_4 dosage. When the H_3PO_4 dosage was $1\,026\,\mu\text{L}$, the as-synthesized olive-shape porous LiFePO_4 were $670\,\text{nm}$ in length and $200\,\text{nm}$ in diameter, which exists a number of holes of maximum diameter about $120\,\text{nm}$ in the interior. The prepared samples were used as cathode materials for lithium ion batteries, which was tested by constant current charging-discharging and CV. At $1\,\text{C}$ rate, olive-shape porous LiFePO_4 exhibited superior electrochemical properties compared to samples with other morphologies. Its initial reversible specific capacity is $47.7\,\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, and that retains $42.4\,\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 300 cycles.

Key words: lithium-ion batteries; LiFePO_4 ; porous materials; electrochemical performance

* 收稿日期:2017-08-13
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(2015JM5151); 陕西科技大学“三秦”学者科研启动基金项目(BJ11-26); 陕西科技大学研究生创新基金项目
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性能

0 引言

不可再生能源的过度开采,带来了一系列的环境问题^[1-5]. 锂离子电池作为一种性能良好的新型储能器件,具有工作电压平台高、能量密度大、使用温度范围广、环境友好等优点^[6-8]. 正极材料作为锂离子电池的主要成分,在其充放电过程中起到至关重要的作用. LiFePO_4 理论比容量高、原料资源丰富、环境友好,是极具应用潜力的锂离子电池正极材料,但其传输离子和电子的能力较差,且充放电过程中具有一定的体积膨胀效应,影响了其电化学性能. 与碳材料的复合可以有效提高其电导率及循环稳定性,但复合材料的制备过程相对复杂. 具有特殊结构和形貌的纳米 LiFePO_4 正极材料因其活性位点较多,电化学储锂性能优异,一直是人们关注的热点^[9-11].

目前研究较多的如球形、菱形、片状等 LiFePO_4 纳米材料^[12-14]. 虽然具有较高的比容量,但是由于 LiFePO_4 纳米颗粒的团聚,在一定程度上降低了电解液与其接触的面积,影响了其电化学性能的发挥. 孔状 LiFePO_4 纳米材料不仅有利于电解液的快速浸润,缩短锂离子扩散路径,同时可以缓解体积膨胀效应^[15]. 如 Tu 等^[16] 采用冷冻干燥法制备了三维多孔状 LiFePO_4 , 及 Guan 等^[17] 采用喷雾干燥法制备了多孔结构的 LiFePO_4 均给出较好的电化学性能. 但是,关于橄榄形多孔状 LiFePO_4 的制备及其性能研究较少.

本文以磷酸、七水硫酸亚铁和一水氢氧化锂为原料,以抗坏血酸为还原剂,采用简便的水热-煅烧法制备了橄榄形多孔 LiFePO_4 , 采用 XRD、SEM 对其物相及形貌进行了表征. 将制备的橄榄形多孔 LiFePO_4 作为锂离子电池正极材料,组装成 CR2032 扣式电池,恒电流充放电和循环伏安等电化学测试表明橄榄形多孔 LiFePO_4 在 1 C 倍率下具有较高的比容量及良好的循环稳定性.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

(1)主要试剂:磷酸、七水硫酸亚铁、一水氢氧化锂、抗坏血酸(Vc)均为分析纯.

(2)主要仪器:上海华志 PTT-A10000 电子天平,西安予辉 DZF-6020 真空干燥箱,西安予辉 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,日本理学 X-射线衍射仪(D/Max2200PC),日立 S-4800 扫描电子显微镜.

1.2 LiFePO_4 的制备

N_2 保护下,将 1.89 g 一水氢氧化锂和一定量的磷酸溶解到 50 mL 的去离子水中,然后加入 1.32 g 的抗坏血酸,4.170 8 g 的七水硫酸亚铁,搅拌 15 min 后迅速转入不锈钢水热釜中,180 °C 下水热 6 h,制得的样品经过抽滤,洗涤后 80 °C 下真空干燥 12 h,之后在氩气气氛下 600 °C 煅烧 4 h. 根据磷酸用量的不同,将产品分别命名为 LFP-1 (800 μL)、LFP-2 (900 μL)、LFP-3 (1026 μL)、LFP-4 (1 100 μL).

1.3 测试与表征

采用日本理学 X-射线衍射仪(D/Max2200PC)对 LiFePO_4 样品进行物相分析,实验条件为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,2 θ 范围为 15 °~80 °,步宽 0.02 °;使用日立 S-4800 扫描电子显微镜(SEM)观察 LiFePO_4 样品的微观形貌. 将制备的 LiFePO_4 样品组装成 CR2032 型扣式电池,采用恒流充放电仪(CT-3008,深圳新威)进行恒电流充放电测试和倍率性能测试. 并使用电化学工作站(CHI660E,上海辰华)以 0.1 mV/s 的扫速测试其循环伏安(CV)曲线.

2 结果与讨论

2.1 LiFePO_4 的物相及微观形貌

图 1 是制得的四组样品 LFP-1、LFP-2、LFP-3 和 LFP-4 的 XRD 图. 从图 1 可以看出,所有样品在 20.8 °、22.7 °、25.6 °、29.7 °、35.6 ° 处的衍射峰分别对应 LiFePO_4 (101)、(210)、(111)、(211)、(311)晶面,与斜方晶系 LiFePO_4 标准卡片 JCPDS No. 81-1173 一致,属于 Pnma 空间群. XRD 结果说明磷酸的用量仅调节产品形貌,不改变产品的物相. 另外,XRD 图中并无明显的杂质峰,说明制备的 LiFePO_4 均具有较高的纯度.

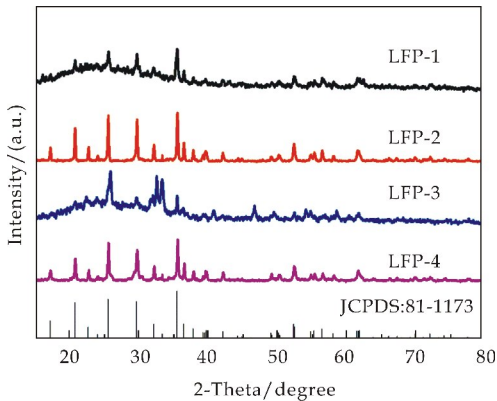


图 1 LiFePO_4 的 XRD 图

图 2 为所制备 LiFePO_4 的 SEM 图. 如图 2 所示, 磷酸用量为 $800\ \mu\text{L}$ 制备的产品 LFP-1 是由众多小颗粒堆积而成的球形大颗粒, 颗粒尺寸为 $500\ \text{nm}^{-1}\mu\text{m}$, 说明样品团聚现象比较严重. 增加磷酸用量至 $900\ \mu\text{L}$, 制备的产品 LFP-2 呈橄榄形, 长度约为 $500\ \text{nm}$, 说明磷酸促进了 LiFePO_4 晶核的生长, 适量的磷酸有利于橄榄形状产品的形成. 当磷酸用量为 $1\ 026\ \mu\text{L}$ 时产品 LFP-3 的形状同样呈现橄榄形, 长度约为 $670\ \text{nm}$, 最宽处直径为 $200\ \text{nm}$, 其内部均匀的分布着一定数量的孔洞, 其直径约为 $120\ \text{nm}$. 继续增加磷酸用量至 $1\ 100\ \mu\text{L}$, 产品 LFP-4 呈现块状形貌, 尺寸变大, 长度约为 $9\ \mu\text{m}$, 且表面零星分布孔洞, 说明磷酸用量太多不利于橄榄形状产品的形成.

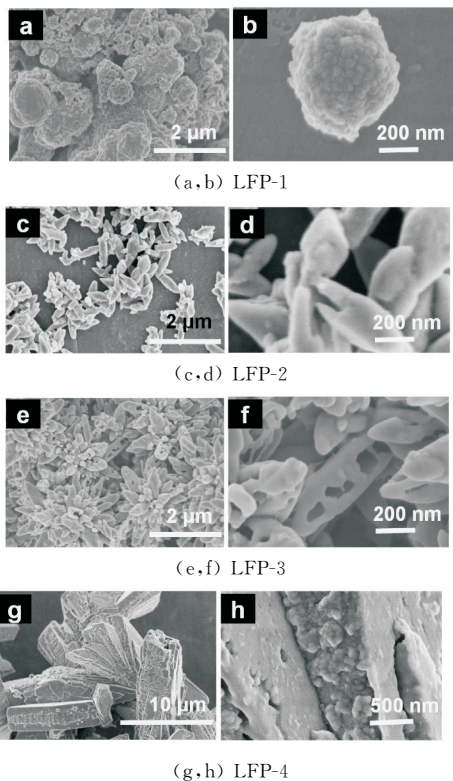


图 2 LiFePO_4 的 SEM 图

图 3 为橄榄形多孔 LiFePO_4 形成过程的简单示意图. 首先是 Li^+ 、 Fe^{2+} 、 PO_4^{3-} 三种离子在静电作用下聚集, 当其聚集到最小形核尺寸时形成晶核. 晶核在过饱和溶液条件下生长形成了橄榄形状^[18], 而增加磷酸的用量则加快了晶核的生长速率, LiFePO_4 晶体内部残留的少量磷酸及 Vc 在煅烧过程分解产生孔洞结构. 而磷酸用量太多的话, LiFePO_4 晶体无限制的生长则易形成大块的产品. 在锂离子电池中, 电极材料的孔洞不仅有利于与电解液充分的接触, 并为锂离子的扩散提供更多的通道, 同时可以缓解离子嵌入-脱出过程中的体积效应. 从而提高电极材料的电化学性能.

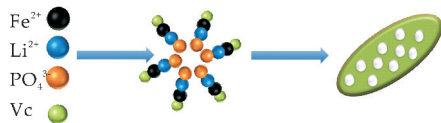


图 3 橄榄形 LiFePO_4 形成过程示意图

2.2 LiFePO_4 的倍率性能

图 4 为四组 LiFePO_4 样品的倍率性能图. 从图 4 可见, 随着电流密度的增加, 各组 LiFePO_4 的比容量逐渐衰减, 表明锂离子扩散受到阻碍的程度愈加显著. 橄榄形多孔状产品 LFP-3 在电流密度依次为 $0.1\ \text{C}$ 、 $0.5\ \text{C}$ 、 $1\ \text{C}$ 、 $2\ \text{C}$ 下的充电比容量分别为 $99.6\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $76.48\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $62.98\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $42.18\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 当电流密度恢复至 $0.1\ \text{C}$ 时, 其比容量可以恢复至 $97.5\ \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明 LFP-3 的倍率性能明显优于其他各组. 这得益于该样品均匀的橄榄状形貌及孔状结构, 在较大的电流密度下进行充放电, 材料的体积变化明显, 多孔结构可为其提供一定的空间, 进而有效缓解材料体积效应. 而橄榄形 LFP-2 虽然在 $0.1\ \text{C}$ 、 $0.5\ \text{C}$ 低倍率下比容量小于球形 LFP-1, 但是在 $2\ \text{C}$ 高倍率下其比容量高出 LFP-1 两倍左右, 说明橄榄形 LiFePO_4 在充放电过程中的团聚现象小于球形颗粒. 球形 LFP-1 在初始 $0.1\ \text{C}$ 下比容量与橄榄形多孔 LFP-3 接近, 但随着电流密度的增大, 其比容量明显下降, 当重新恢复到 $0.1\ \text{C}$ 时, 该样品的比容量仅为初始值的 34% . 说明 LFP-1 在充放电过程中体积变化较大, 电极材料结构破坏严重. 大块状的 LFP-1 由于产品尺寸过大, 团聚现象严重, 因此其倍率性能最差.

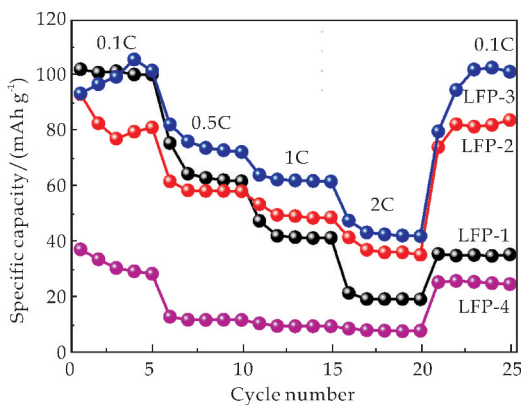
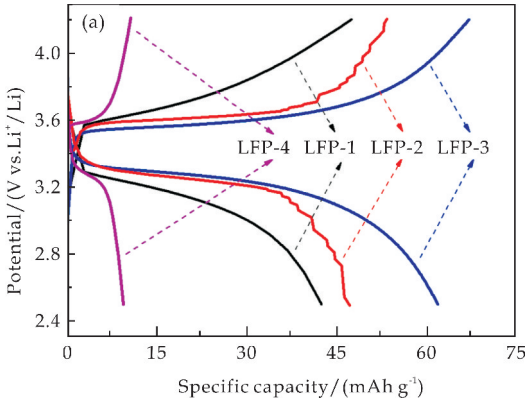


图 4 LiFePO_4 倍率性能图

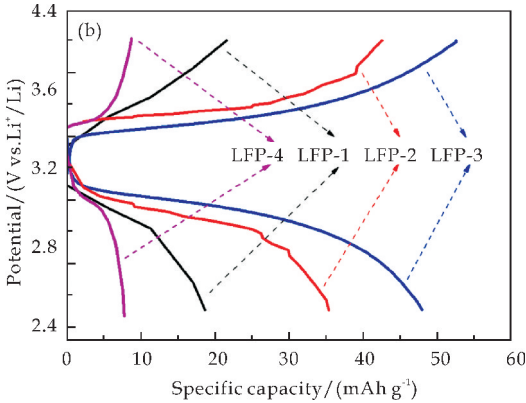
2.3 LiFePO_4 的恒流充放电曲线

图 5 为 LiFePO_4 样品在 $1\ \text{C}$ 、 $2\ \text{C}$ 电流密度下的恒电流充放电曲线. 四组样品的充放平台均介于 $3.3\sim 3.6\ \text{V}$ 之间, 表明在充放电过程中, LiFePO_4 和 FePO_4 两种物相并存, 属于典型的 LiFe-

PO_4 充放电特征^[19]. 相比于其他 3 组样品, 橄榄形多孔状 LFP-3 具有较高的放电电压, 充放电平台最长, 电压间隔最短, 充分说明 LFP-3 在充放电过程中电极材料结构最为稳定, 离子传输速率最大, 且其极化程度较小. 这主要是由于 LFP-3 样品形貌均匀, 且具有多孔结构, 有利于电极材料与电解液充分接触, 在充放电过程中不仅提供了更多的锂离子扩散通道, 提高其比容量及倍率性能, 还可以有效缓解电极材料在充放电过程中的体积效应, 降低电极材料极化程度, 使其在大倍率下结构保持稳定, 这同样也有利于其循环稳定性的提高.



(a) 1 C



(b) 2 C

图 5 LiFePO_4 的充放电曲线

2.4 LiFePO_4 的循环性能

图 6 为 LiFePO_4 在 1 C 电流密度下恒电流充放电循环性能曲线, 电压区间为 2.5~4.2 V, 循环次数为 300 次. 从图 6 可以看出, 橄榄形多孔 LFP-3 样品在 1 C 电流密度下首次充放电比容量分别为 $60 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $47 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 大于相同电流密度下 LFP-1、LFP-2 和 LFP-4 的比容量 $49/33.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $42.8/35.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $13.1/5.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. LFP-3 循环 300 次之后, 其可逆比容量仍为 $42.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 同样大于 LFP-1、LFP-2 和 LFP-4 循环之后的比容量 $32.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,

$40.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $10.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 相比之下, LFP-3 具有最高的比容量及较好的循环稳定性, 这与产物大小均一、分散均匀的橄榄状形貌有关, 且 LFP-3 具有孔状结构, 有利于电解液快速浸润及锂离子脱嵌.

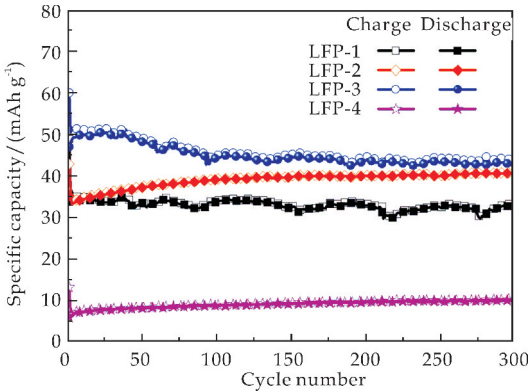


图 6 LiFePO_4 恒流充放电循环图

2.5 循环伏安曲线

通过以上各种测试方法, 可得 LFP-3 结构稳定和电化学性能较优异. 为了进一步研究其电化学过程, 对该样品进行 CV 测试. 图 7 为 LFP-3 样品的循环伏安特性曲线, 其扫描速率为 0.1 mV/s、电压区间为 2.5~4.2 V, 共测试了 3 个循环.

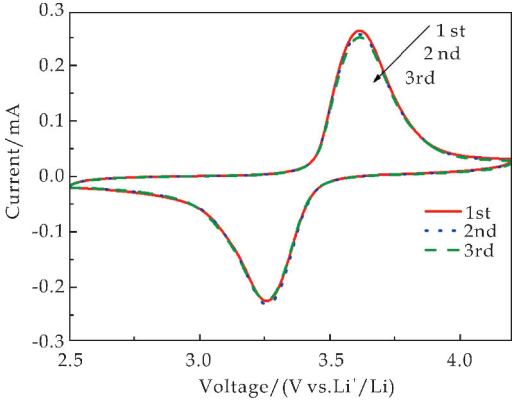


图 7 LiFePO_4 伏安特性曲线

从图 7 可以看出, 在 3.7 V 处出现了氧化峰, 说明在充电过程中锂离子从 LiFePO_4 中脱出; 在 3.25 V 处出现了还原峰, 暗示着在放电过程中锂离子重新嵌入 LiFePO_4 . 整体上看, 三次循环伏安曲线的重叠程度和对称性较好, 表明橄榄形多孔状的 LiFePO_4 在充放电过程中副反应较少, 并具有良好的电化学循环稳定性.

3 结论

本文采用水热-煅烧的方法, 通过调节磷酸的用量制备了不同形貌的 LiFePO_4 . 当磷酸用量为 $1\,026 \mu\text{L}$ 时制备的橄榄形多孔 LiFePO_4 长度约为

670 nm,最大直径为 200 nm,其内部分布了一定数量直径约为 120 nm 的孔洞.将制得的 LiFePO_4 作为正极材料组装成扣式电池,对其进行电化学性能测试.结果表明在较大倍率下,橄榄形多孔 LiFePO_4 的比容量优于其他形貌的 LiFePO_4 样品,这主要是由于大小均一、分散均匀的橄榄状 LiFePO_4 在充放电过程中不易团聚,结构较为稳定,且多孔的结构特征有利于锂离子的快速脱嵌,并在一定程度上缓解电极材料的体积变化.

参考文献

- [1] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1 167-1 176.
- [2] Huang Z, Luo P, Wang D. Preparation and characterization of core-shell structured LiFePO_4/C composite using a novel carbon source for lithium-ion battery cathode[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2017, 102: 115-120.
- [3] Zhao J W, Zhao S X, Wu X, et al. Double role of silicon in improving the rate performance of LiFePO_4 cathode materials[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 699: 849-855.
- [4] 张克宇, 姚耀春. 锂离子电池磷酸铁锂正极材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2015, 34(1): 166-172.
- [5] Rajoba S J, Jadhav L D, Patil P S, et al. Enhancement of electrical conductivity of LiFePO_4 , by controlled solution combustion synthesis[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 46(3): 1-9.
- [6] Liu H C, Wang Y M, Hsieh C C. Optimized synthesis of Cu-doped LiFePO_4/C cathode material by an ethylene glycol assisted co-precipitation method[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(3): 3 196-3 201.
- [7] Gao C, Zhou J, Liu G, et al. Microwave-assisted synthesis and surface decoration of LiFePO_4 , hexagonal nanoplates for lithium-ion batteries with excellent electrochemical performance[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(3): 1 590-1 602.
- [8] Yuksel T, Litster S, Viswanathan V, et al. Plug-in hybrid electric vehicle LiFePO_4 , battery life implications of thermal management, driving conditions, and regional climate[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 338: 49-64.
- [9] Du Y, Tang Y, Huang F, et al. Preparation of three-dimensional free-standing nano- LiFePO_4 /graphene composite for high performance lithium ion battery[J]. *Rsc. Advances*, 2016, 57(6): 52 279-52 283.
- [10] Qin X, Yang G, Ma F, et al. Preparation and performance of Nano- LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion battery[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 90(1): 233-239.
- [11] Zheng F, Yang C, Xu J, et al. Surfactants assisted synthesis and electrochemical properties of nano- LiFePO_4/C cathode materials for low temperature applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 288: 337-344.
- [12] Liu Q, Liao S, Song H, et al. LiFePO_4/C microspheres with nano-micro structure, prepared by spray drying method assisted with PVA as template[J]. *Current Nanoscience*, 2012, 8(8): 208-214.
- [13] Fathollahi F, Javanbakht M, Omidvar H, et al. Improved electrochemical properties of LiFePO_4 /graphene cathode nanocomposite prepared by one-step hydrothermal method[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 627: 146-152.
- [14] Liu T, Feng Y, Duan Y, et al. Formation of mono/bi-layer iron phosphate and nucleation of LiFePO_4 nano-crystals from amorphous 2D sheets in charge/discharge process for cathode in high-performance Li-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 18: 187-195.
- [15] Bai N, Xiang K, Wei Z, et al. Hierarchical porous LiFePO_4 /Carbon composite electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Materials Technology*, 2016, 32(4): 203-209.
- [16] Tu X, Zhou Y, Song Y. Freeze-drying synthesis of three-dimensional porous LiFePO_4 , modified with well-dispersed nitrogen-doped carbon nanotubes for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 400: 329-338.
- [17] Guan X M, Guo Jun L I, Chun Yang L I, et al. Synthesis of porous nano/micro structured LiFePO_4/C cathode materials for lithium-ion batteries by spray-drying method[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(1): 141-147.
- [18] Yu W, Wu L, Zhao J, et al. Hydrothermal synthesis of spindle-shape and craggy-faced LiFePO_4/C composite materials for high power Li-ion battery[J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 25(6): 1 688-1 692.
- [19] Fathollahi F, Javanbakht M, Omidvar H, et al. Improved electrochemical properties of LiFePO_4 /graphene cathode nanocomposite prepared by one-step hydrothermal method[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 627: 146-152.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0121-05

编织碳纤维表面胶原/HA 涂层的研究

赵雪妮, 杨 柯, 张 黎, 王婉英, 刘军鹏, 何富珍,
杨建军, 王 瑶, 刘庆瑶, 张伟刚

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用两种不同的方法在编织碳纤维表面制备了胶原与羟基磷灰石(HA)复合涂层. 研究了不同制备方法对涂层的影响, 并对复合涂层的物相, 元素组成, 官能团以及生物活性进行了表征与测试. 研究表明, 利用电沉积法复合浸渍提拉法可以在编织碳纤维表面制备均匀致密的胶原/HA 复合涂层. 模拟体液浸泡实验表明, 编织碳纤维表面所制备的胶原/HA 复合涂层, 具有优异的生物活性. 本研究为以编织碳纤维为支架的人工气管生物材料的研究奠定了理论基础.

关键词:胶原; 纳米羟基磷灰石; 碳纤维; 人工气管; 生物活性

中图分类号:TQ174.1 **文献标志码:**A

Preparation of collagen/HA coating on the surface of woven carbon fibre

ZHAO Xue-ni, YANG Ke, ZHANG Li, WANG Wan-ying, LIU Jun-peng, HE Fu-zhen,
YANG Jian-jun, WANG Yao, LIU Qing-yao, ZHANG Wei-gang

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Collagen and hydroxyapatite (HA) composite coatings on the surface of woven carbon fibers were prepared by two different methods. Effects of different preparation methods on composite coatings were investigated. The phase, element composition, functional group and biological activity of the composite coating were characterized. It is shown that the uniform and dense collagen/HA composite coating can be prepared on the surface of woven carbon fibers by the combination of electrochemical deposition and dipping method. Simulated body fluid immersion experiments shown that the collagen/HA composite coating prepared on the woven carbon fibers surface has an excellent bioactivity. This work laid the theoretical foundation for the study of artificial tracheal biomaterials with woven carbon fiber as scaffold.

Key words: collagen; nanohydroxyapatite; carbon fiber; artificial trachea; bioactivity

* 收稿日期:2017-07-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51072107); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JM6233); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(1349); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(025); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201208); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-09)

作者简介:赵雪妮(1974—),女,陕西礼泉人,教授,博士,研究方向:生物复合材料

0 引言

临床中因肿瘤、外伤、炎症及先天性疾病等可引起气管的缺损或狭窄,需进行气管环形切除及气道重建.人工气管具有取代因病变或意外伤害而切除的气管或部分支气管,替代其通气、分泌及清洁等功能,其制备与研究始终都是胸外科的研究热点和难点^[1-4].碳纤维(CF)作为一种碳素材料,无毒无害,具有较好的化学稳定性,不易老化,良好的生物学性能,同时又良好的力学性能(高强度、高韧性、低密度等),因此是一种理想的人工气管材料^[5-10].

羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA)是人体硬组织的主要无机成分,具有优良的生物相容性和生物活性,植入人体后在短时间内能诱导骨组织在其表面生长,并与人体本身的组织形成良好的化学键合,是一种具有巨大利用潜质的生物材料^[11-14].而胶原(collagen)是蛋白质的一种,主要存在于动物的皮、骨、牙齿、肌腱、韧带和血管中,是结缔组织极重要的结构蛋白,可以有效地刺激气管粘膜上皮细胞生长的作用起着支撑器官、保护机体的功能^[15-18].利用碳纤维优良的化学稳定性与力学性能,HA 与胶原优异的生物活性,设计制备出一种具有良好力学性能的人工气管生物材料.

Wang X 等^[5]采用电化学沉积法在混合酸改性后的 CF 表面制备了形貌均匀的 HA 涂层,研究了混合酸改性和沉积时间对涂层形貌的影响;徐艳丽等^[15]采用电化学恒电流共沉积法在医用纯钛基底上制备了 HA/胶原复合涂层,研究了涂层的生物活性;Sukul M 等^[18]采用生物矿化法结合喷涂法在乌贼骨表面制备了 HA/胶原复合涂层,并验证了涂层的细胞相容性.

本论文构筑了一种碳纤维编织人工气管作为人工气管支架,并在其表面制备胶原与 HA 复合涂层的材料,从而达到固定人工气管,缓解植入吻合口附近纤维结缔组织增生和瘢痕形成等问题的作用.实验采用四水合硝酸钙、磷酸二氢铵、硝酸钠、硝酸、氨水、鸡蛋清等为原料,通过浸渍提拉法和电沉积法复合浸渍提拉法在编织的碳纤维表面,制备胶原与羟基磷灰石复合涂层,同时研究了不同制备方法对复合涂层的影响.

1 实验部分

1.1 原料

四水合硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯);

磷酸二氢铵($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 分析纯);硝酸钠(NaNO_3 , 分析纯);硝酸(HNO_3 , 分析纯);氨水(NH_4OH , 分析纯),国药集团化学试剂有限公司;鸡蛋清,市售;纳米羟基磷灰石粉末,上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

1.2 制备方法

方法 1:在新鲜的蛋清中加入 5 wt% 的 HA 粉末,搅拌 20 min,获得均匀的混合液体,采用浸渍提拉法将蛋清/HA 混合溶液涂覆在编织的碳纤维表面,在 35 °C 下干燥 3 h,即可获得表面具有胶原与 HA 复合涂层的编织碳纤维样品,记该涂层为胶原-HA 复合涂层.

方法 2:采用电化学沉积法在编织的碳纤维表面制备 HA 涂层,配制浓度为 0.1 mol/L 的 NaNO_3 溶液, 6.35×10^{-4} mol/L 的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液,和 3.80×10^{-4} mol/L 的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液.将 NaNO_3 溶液, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液,和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液按照 1 : 1 : 1 的体积比配置成 300 mL 的电沉积溶液,确保 Ca/P 摩尔比为 1.67,搅拌 20 min 后,再采用稀硝酸和稀氨水调节 pH = 6.00 ± 0.02 .将上述步骤中配制获得的电解液置于数控恒温水浴箱中加热并保温 15 min,水浴箱温度设定 100 °C;以编制好的碳纤维(80 mm × 250 mm)作为阴极,石墨片作为阳极(两极间距调节至 25 mm),在恒电流模式下进行 HA 涂层的电化学沉积,电流密度 5.0 mA/cm²,沉积时间为 3 600 s;整个过程中通过 CS310 型电化学工作站调节电流密度、沉积时间等工艺参数.电化学沉积过程结束后取出表面沉积有 HA 涂层的碳纤维,利用蒸馏水漂洗以除去表面残留的电解液,最后在 60 °C 下干燥 12 h,即可获得表面沉积有 HA 涂层的编织碳纤维试样.

采用浸渍提拉法在具有 HA 涂层的编织碳纤维表面制备胶原涂层,完成浸渍提拉后,将样品在 36 °C 中干燥 3 h,即可获得表面具有胶原与 HA 复合涂层的编织碳纤维样品,记该涂层为胶原/HA 复合涂层.

1.3 样品性能表征

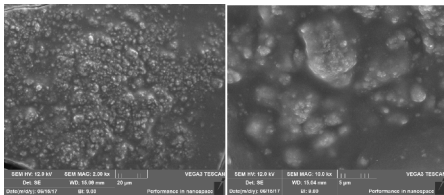
采用 X 射线衍射仪(D/max2200/PC, 日本 Rigaku 公司)对所制备的样品进行物相分析,采用傅里叶变换红外光谱仪(EQUINOX-55, 德国布鲁克 Bruker 公司)进行化学基团的分析,采用扫描电镜(MM-76697-00, 捷克 TESCAN)观察样品微观形貌,采用 X 射线能谱仪(EDS)对样品所含元素进行表征.

2 结果与讨论

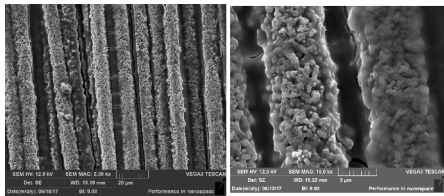
2.1 胶原-HA 复合涂层与胶原/HA 复合涂层的微观形貌

图 1 为不同制备方法的胶原与 HA 复合涂层的 SEM 图。图 1(a)、(b) 为利用胶原和 HA 的混合溶液, 采用浸渍提拉法制备的胶原-HA 复合涂层, 图中光滑致密的部分为蛋清胶原, 而凸起的颗粒状为 HA 粉末。从图中可以看出所制备的涂层致密, 厚度过大, 已经看不到碳纤维的存在, 同时 HA 分散不均匀, 不能很好地均匀分布在编制的碳纤维表面。这是由于 HA 在蛋清胶原中的溶解度几乎没有, 粉末不能很好地分散均匀在蛋清胶原溶液中, 因此在浸渍提拉过程中产生了团聚现象, 不能均匀的分布覆盖在编织碳纤维表面。

而图 1(c)、(d) 为采用电化学沉积法复合浸渍提拉法所制备的胶原/HA 复合涂层, 碳纤维表面被 HA 均匀的覆盖, 而蛋清胶原则均匀致密的包裹在 HA 涂层表面, 同时编织的碳纤维之间也由其紧密的连接在一起。采用电化学沉积法可以在碳纤维表面制备均匀致密的 HA 涂层^[6], 使得编织碳纤维的表面被 HA 均匀包覆。而连续致密的蛋清胶原则填补了 HA 涂层晶粒之间的空隙, 同时编织碳纤维中单根纤维之间的空隙也被其填充, 使得编织碳纤维也更加紧实。



(a) 浸渍提拉法制备胶原 /HA 涂层×2 000 (b) 浸渍提拉法制备胶原 /HA 涂层×10 000



(c) 电化学沉积法复合浸渍提拉法制备胶原 /HA 涂层×2 000 (d) 电化学沉积法复合浸渍提拉法制备胶原 /HA 涂层×10 000

图 1 不同方法制备的胶原和 HA 复合涂层 SEM

2.2 胶原/HA 复合涂层的 XRD 分析

图 2 为通过电化学沉积法复合浸渍提拉法所制备的胶原/HA/CF 的 XRD 图。从图 2 XRD 的衍射峰可以看出, 由于胶原涂层的覆盖, 因此 HA

的特征衍射峰峰值并不高, 但均已出现, 主要包括 (211)、(112)、(300)、(312) 等晶面^[5]。这表明通过电化学沉积法在编织的碳纤维表面成功制备了 HA 涂层。而胶原涂层为有机物, 因此未在 XRD 图谱中出现对应结果。

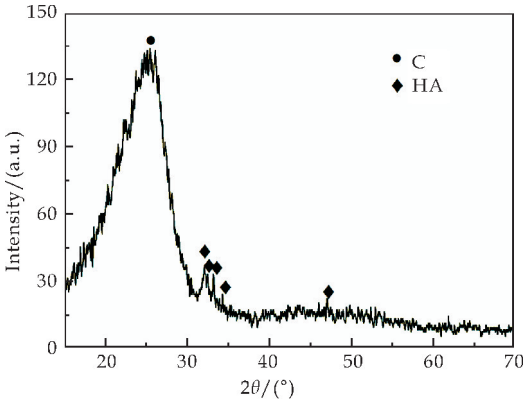


图 2 胶原/HA 涂层的 XRD 图

2.3 胶原/HA 涂层的 FTIR 分析

对电化学沉积法复合浸渍提拉法制备的胶原/HA 涂层进行红外分析, 图 3 为测试结果。从图 3 可以看出, 在 $3\,741\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,461\text{ cm}^{-1}$ 分别为 OH^- 和 COO^- 的特征吸收峰, 这表明了复合涂层中 HA 的存在^[4,6]。而在 $1\,695\text{ cm}^{-1}$ 出现了胶原中酰胺 I 中 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 的振动收缩峰, $1\,548\text{ cm}^{-1}$ 则是胶原中酰胺 II 中 $-\text{NH}-$ 的弯曲振动与 $-\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动的耦合峰^[4,6]。涂层中 HA 的部分特征吸收峰并未出现, 这可能是由于表层蛋清胶原的存在, 使得底层的 HA 未被检测到。通过 FTIR 测试可以表明, 所制备的涂层为胶原与 HA 共同存在的复合涂层。

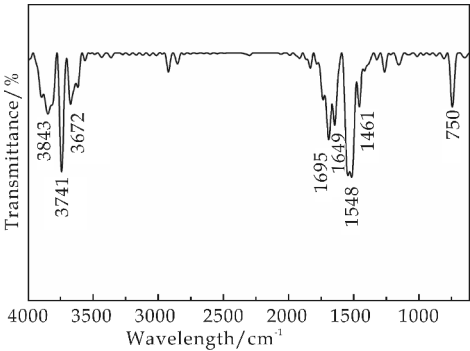


图 3 胶原/HA 涂层的 FTIR 图

2.4 胶原/HA 复合涂层的 EDS 分析

采用 EDS 对电化学沉积法复合浸渍提拉法制备的编织碳纤维表面胶原/HA 涂层的元素及其摩尔比进行测试与计算。表 1 和图 4 为测试与计算结果。表 1 为胶原/HA 涂层的相关元素的摩尔比。综合表 1 和图 4 可以发现, 胶原与 HA 中所具有的元

素在结果中均存在,其中 C 和 N 为蛋清胶原所含元素,并且含量较大,而 Ca、P、O 为 HA 所含元素.这进一步表明了所制备的涂层为胶原与 HA 的复合涂层.

表 1 胶原/HA 涂层的元素摩尔比					
元素	C	N	O	P	Ca
Atomic/%	47.48	11.91	23.31	7.09	10.21

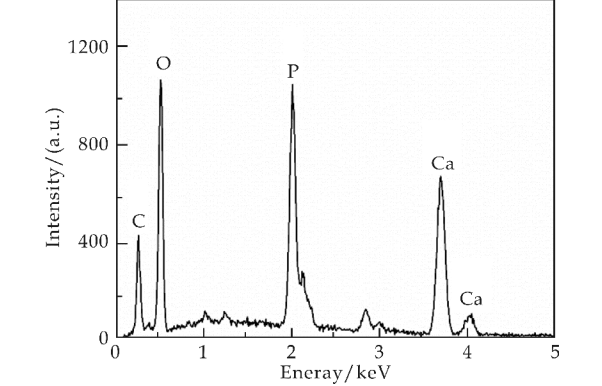


图 4 胶原/HA 涂层的 EDS 图

2.5 胶原/HA/CF 的模拟体液浸泡测试

图 5 为采用电化学沉积法复合浸渍提拉法制备的胶原/HA 涂层在 SBF 中浸泡 1 d 和 3 d 后的 SEM 图.

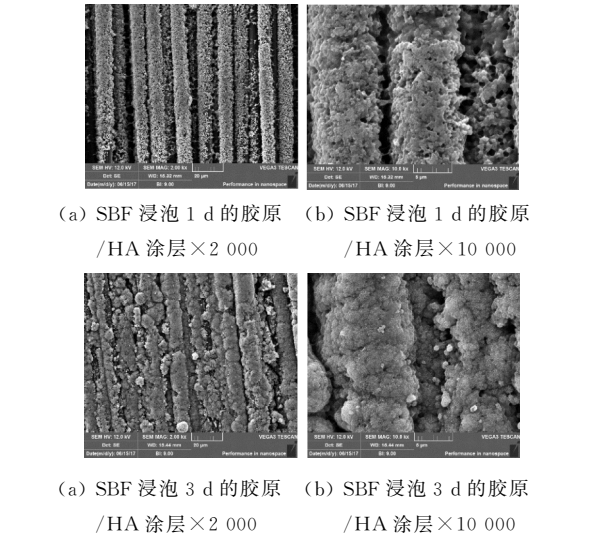


图 5 胶原/HA 涂层在 SBF 浸泡后的 SEM

图 5(a)、(b)为在 SBF 中浸泡 1 d 的胶原/HA 涂层,(c)、(d)为浸泡 3 d 的胶原/HA 涂层.从图 5 可以看出,在浸泡 1 d 后的样品表面有大量的白色颗粒出现,放大后发现纤维表面有少量鳞片状的类骨磷灰石生成.这表明具有胶原/HA 涂层的编织 CF 具有良好的生物活性,在较短的时间内就可以在表面有效地诱导生成类骨磷灰石.随着在 SBF 中浸泡时间的延长,胶原/HA 涂层表面的磷灰石层逐渐变厚,在浸泡时间为 3 d 时样品表面沉积了

大量致密均匀的磷灰石层,微观是由网层鳞片状的晶粒组成,相较于浸泡 1 d 的磷灰石,其鳞片厚度有所增大.

通过 EDS 对浸泡 3 d 的胶原/HA 涂层进行检测,其测试结果如表 2 和图 6 所示.综合表 2 和图 6 可以发现,在 SBF 浸泡以后样品表面的 Ca、P 和 O 元素的含量有所增加,而 C 和 N 的含量减小.这是由于在 SBF 中浸泡后,在具有胶原/HA 涂层的编织碳纤维表面诱导生成了大量的磷灰石覆盖了原本的涂层.

表 2 胶原/HA 涂层(SBF,3 d)的元素摩尔比					
元素	C	N	O	P	Ca
Atomic/%	17.89	3.14	39.75	15.13	24.09

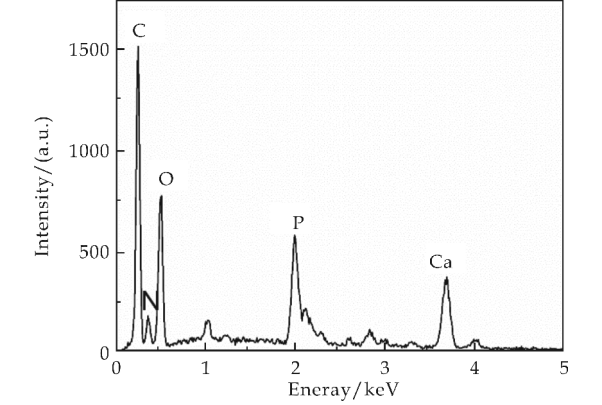


图 6 胶原/HA 涂层的 EDS 图

由于 HA 与胶原本身具有良好的生物活性,在两者的相互作用下,使得具有胶原/HA 涂层的编织碳纤维表面具有优异的生物活性,因此可以有效地在其表面诱导生成磷灰石,使得生物活性较差的碳纤维具有了较好的生物活性与生物相容性,因此在植入人体后可以与本身组织形成良好的键合,减缓排异反应.

3 结论

- (1)采用电沉积法复合浸渍提拉法在编织的碳纤维表面制备了均匀致密的胶原/HA 复合涂层.
- (2)模拟体液浸泡实验表明,编织碳纤维表面所制备的胶原/HA 复合涂层,具有优异的生物活性.

参考文献

[1] 王 嵩,史宏灿.人工气管研究进展[J].中国修复重建外科杂志,2011,25(3):365-368.
[2] 李咏玲.人工气管材料的研究[J].医学信息,2015,28(2):374.
[3] 史宏灿,徐志飞,秦 雄,等.人工气管组分材料胶原蛋白/羟基磷灰石体外细胞毒理学研究[J].生物医学工程学杂

- 志, 2003, 20(4): 608-611.
- [4] Cholas R, Kunjalukkal P S, Gervaso F, et al. Scaffolds for bone regeneration made of hydroxyapatite microspheres in a collagen matrix[J]. *Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications*, 2016, 63: 499-505.
- [5] Wang X, Zhao X, Wang W, et al. Controllable preparation of a nano-hydroxyapatite coating on carbon fibers by electrochemical deposition and chemical treatment[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2016, 63: 96-105.
- [6] Kwak S, Haider A, Gupta K C, et al. Micro/Nano multi-layered scaffolds of PLGA and collagen by alternately electrospinning for bone tissue engineering[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11(1): 1-16.
- [7] Zhang Y, Tan S, Yin Y. C-fibre reinforced hydroxyapatite bioceramics[J]. *Ceramics International*, 2003, 29(1): 113-116.
- [8] Wang X, Zhao X, Zhang L, et al. Design and fabrication of carbon fibers with needle-like nano-HA coating to reinforce granular nano-HA composites[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2017, 77: 765-771.
- [9] 何剑鹏, 赵雪妮, 张靖, 等. 碳纤维表面电沉积制备钙磷涂层的研究[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 33(3): 68-72.
- [10] Wang X G. Mechanical properties and microstructure of short carbon fiber reinforced hydroxyapatite bio-composite[J]. *Materials Science Forum*, 2011, 685: 357-361.
- [11] Murphy C M, Schindeler A, Gleeson J P, et al. A collagen-hydroxyapatite scaffold allows for binding and co-delivery of recombinant bone morphogenetic proteins and bisphosphonates[J]. *Acta Biomaterialia*, 2014, 10(5): 2 250-2 258.
- [12] Perez R A, Altankov G, Jorgeherrero E, et al. Micro- and nanostructured hydroxyapatite-collagen microcarriers for bone tissue-engineering applications[J]. *Journal of Tissue Engineering & Regenerative Medicine*, 2013, 7(5): 323-343.
- [13] Li H, Zhao X, Cao S, et al. Na-doped hydroxyapatite coating on carbon/carbon composites: Preparation, in vitro bioactivity and biocompatibility[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 263(24): 163-173.
- [14] 赵雪妮, 王婉英, 王旭东, 等. 镁掺杂羟基磷灰石的制备及其生物活性研究[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2017, 35(2): 61-65.
- [15] 徐艳丽, 林龙翔, 耿志旺, 等. 电化学共沉积 HA/胶原复合涂层及其生物性能初探[J]. *电化学*, 2007, 13(3): 238-241.
- [16] Raftery R M, Woods B, Marques A L, et al. Multifunctional biomaterials from the sea: Assessing the effects of chitosan incorporation into collagen scaffolds on mechanical and biological functionality[J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 43: 160-169.
- [17] Kane R J, Weiss Bilka H E, Meagher M J, et al. Hydroxyapatite reinforced collagen scaffolds with improved architecture and mechanical properties[J]. *Acta Biomaterialia*, 2015, 17(6): 16-25.
- [18] Sukul M, Min Y K, Lee B T. Collagen-hydroxyapatite coated unprocessed cuttlefish bone as a bone substitute[J]. *Materials Letters*, 2016, 181: 156-160.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 115 页)

- [11] Z X Sun, Y P Pu. Effects of La^{3+} addition on the phase transition, microstructure, dielectric and piezoelectric properties of $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ ceramics prepared by hydrothermal method[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 25: 1 828-1 835.
- [12] T. Chen, T. Zhang, G. Wang, et al. Effect of CuO on the microstructure and electrical properties of $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ piezoceramics[J]. *J. Mater. Sci.* 2012, 47: 4 612-4 619.
- [13] M L Zhao, L H Wang, C L Wang, et al. Amorphous phases and piezoelectricity in $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3\text{-Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ flexoelectric-type nanocomposite ceramics [J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63: 207-210.
- [14] 王力海. 铋基极性陶瓷中的非铁电性起源压电效应研究[D]. 济南: 山东大学, 2013.
- [15] L H Wang, M L Zhao, C L Wang, et al. Piezoelectricity and local structural distortions in $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3\text{-Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ flexoelectric-type polar ceramics[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(6): 062903.
- [16] D Yu, M Zhao, C Wang, et al. Piezoelectricity and excellent temperature stability in nonferroelectric $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}\text{-CaTiO}_3$ polar composite ceramics [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(3): 1 182-1 187.
- [17] Mouteng Yao, Yongping Pu, Hanyu Zheng, et al. Improved energy storage density in 0.475BNT-0.525BCTZ with MgO addition[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7): 8 974-8 979.
- [18] Takenaka T, Nagata H. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 2 693-2 700.
- [19] Y C Liou, C T Wu. Synthesis and diffused phase transition of $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ceramics by a reaction-sintering process [J]. *Ceramics International*, 2008, 34: 517-522.
- [20] X G Tang, X X Wang. Relaxor behavior of $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics[J]. *Solid State Communications*, 2005, 136: 89-93.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0126-05

基于 C₆₀ 结构与蛋壳结构的主轴箱轻量化设计

张功学,王德雨,朱 卓

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:参考 C₆₀ 分子和鸡蛋模型,构建了原始模型、C₆₀ 内嵌结构主轴箱模型、C₆₀ 空腔结构主轴箱模型和蛋壳仿生主轴箱模型等四种主轴箱模型.对原始模型、空腔模型和蛋壳主轴箱模型进行了模态分析和谐波响应分析,得到了滑枕在不同位置时的固有频率和刚度;并用 MATLAB 对结果进行函数拟合和曲面拟合,比较模型的动刚度,得出了 C₆₀ 空腔结构主轴箱模型是优良主轴箱模型的结论.

关键词:C₆₀; 蛋壳; 仿生; 主轴箱; 轻量化

中图分类号:TH16 **文献标志码:**A

The lightweight design of spindle box based on C₆₀ structure and egg structure

ZHANG Gong-xue, WANG De-yu, ZHU Zhuo

(College of mechanical and electrical engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: With referencing the principle of egg and C₆₀, the four main shaft box models were established, the structure of the C₆₀ embedded model, C₆₀ cavity structure model and eggs bionic model. The modal analysis and harmonic response analysis of model was analyzed. It is concluded that natural frequency and stiffness changes with the ram in a different position; by MATLAB, the function interpolation and the surface fitting were obtained of analysis result. By comparing the dynamic stiffness of the model, it is concluded that C₆₀ cavity structure of spindle box model is a good structure of spindle box model.

Key words: C₆₀; eggshell; bionics; spindle box; lightweight

0 引言

龙门加工中心是指主轴轴线与工作台垂直设置的加工中心,主要适用于加工大型零件^[1]. 龙门加工中心在机械加工中发挥着重要的作用,但是其制造技术还有待提高,特别是我国在大型机床方面落后于世界先进水平^[2-4]. 主轴箱作为机床的核心部件,其静动态性能直接影响高速立式加工中心的加工精度、稳定性和抗振性^[5].

仿生学是通过研究生物系统的结构、性状、原理来为工程技术提供新的设计思想、工作原理和系统构成的一种技术科学^[6]. 近些年来,结构仿生作为一种创新型设计方法,不断地被应用在机械结构设计中,但其在机床零件结构设计中却仅仅处于初步阶段.

在国内研究中,喻懋林^[7]对高速工作台进行了初步的仿生设计;赵岭等^[8-10]基于生物进化使生物体结构能够以最节省的材料完成尽量多的功能的

* 收稿日期:2017-08-24

基金项目:国家科技重大专项项目(2009ZX04001-014); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JM7264)

作者简介:张功学(1964—),男,陕西西安人,教授,博士,研究方向:机械系统动力学、机械可靠性

特点,仿照植物杆茎的节点剖面结构进行设计,提出了一系列高速机床的仿生学结构. 在国外研究中, Katayama T^[11]研究了骨结构流固耦合机理及对载荷分散的影响;另外,其他学者根据睡莲的肋骨和仙人掌茎来研究其中最佳框架和性能优越性,通过模仿类似的网络结构,设计仿生的 Lin MC₆₀ 00 龙门加工中心横梁,建立了仿生模型,并得出结构仿生设计是一个更新传统机械结构并且具有更好的性能和减少材料消耗的结论^[12]. 无疑,机床结构仿生设计方面还具有很大的探究空间.

1 方案构思及设计

1.1 C₆₀ 结构

C₆₀, 型似足球, 也称足球烯. 是单纯由碳原子结合形成的稳定分子, 包含 12 个正五边形环和 20 个正六边形环的球形面体. 其具有 60 个顶点, 每个顶点为一个碳原子^[13].

C₆₀ 由于结构的特殊空间网状结构, 结构较为稳定, 故考虑把 C₆₀ 的空间结构运用到主轴箱上, 目的是减少主轴箱的整体质量并提高其刚度.

1.1.1 C₆₀ 内嵌杆结构

C₆₀ 的单分子结构比较稳定, 单纯的 C₆₀ 分子之间的链接需要打开其共价键, 这样的结构并不稳定, 所以多分子结构需要借助其他高分子才能形成稳定的链状或网状的高聚物. 基于这点, 考虑单个分子均只作为骨架连接着主轴箱, 如图 1 所示.

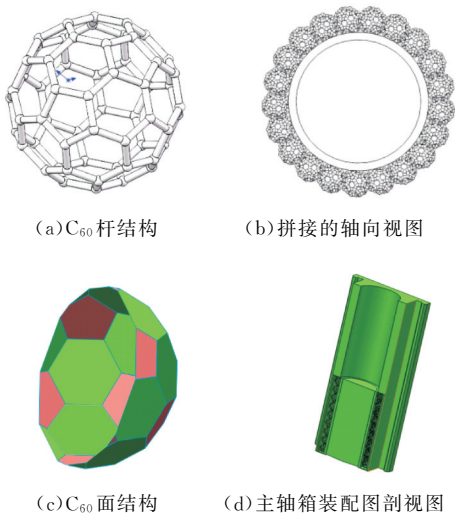


图 1 C₆₀ 结构主轴箱

1.1.2 C₆₀ 空腔结构

C₆₀ 空腔是一个与杆结构形状相同, 区别在于其为一个面体空腔, 结构如图 1(c) 所示. 其构造位置与内嵌杆结构相同.

1.2 蛋壳结构

卵生动物所提供的蛋是一个很好的素材, 蛋结

构受力良好, 其薄壳可以承受较大的力, 据此, 采用蛋壳仿生型的主轴箱.

由于蛋壳的形状不一, 且尺寸各异, 但是均有类似椭圆的结构, 故采用椭圆形来代替蛋壳模型, 如图 2 所示.

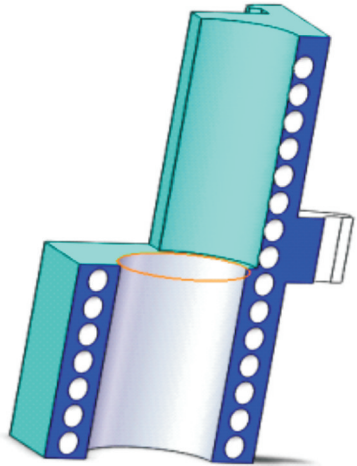


图 2 蛋壳仿生型主轴箱剖面图

2 模型的预处理

滑枕对主轴箱具有导轨的作用, 滑枕处于不同的位置时, 对主轴箱的变形有一定的影响, 因此, 要对滑枕施加约束. 但是滑枕的每次变化都为一个新的模型, 需要重新装配和导入 ANSYS Workbench 进行预处理和分析, 这样不利于提高分析的效率. 因此, 采取多个滑块来代替滑枕, 让滑块布满整个导轨, 一次性装配导入 ANSYS Workbench 进行预处理, 预处理完成之后, 对一部分滑块进行压缩, 其他的滑块相当于滑枕的作用.

每个滑块的长度为 50mm, 两边的导轨上各装配 22 个滑块(其中滑枕的长度相当于 10 个滑块的长度即是 500 mm), 如图 3 所示.

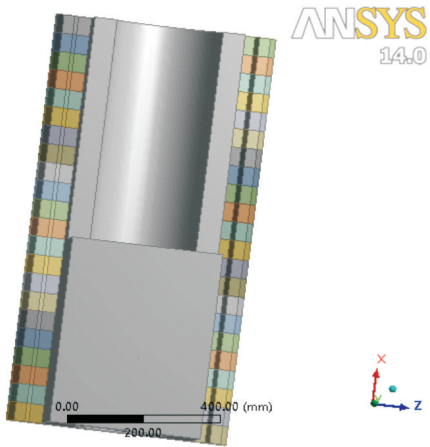


图 3 主轴箱装配图

主轴箱的材料为灰铸铁, 其密度为 7 850 kg/m³, 杨氏模量 2x10¹¹ pa, 泊松比 0.3, 弹性模量

1.667x10¹¹ pa,剪切模量 7.692x10¹⁰ pa.

模型导轨、主轴形状规整,采用扫掠方式进行六面体网格划分.对于主轴箱体采用六面体主导的方式划分,内部填充为四面体网格.C₆₀空腔模型得到的单元格数量为 91 616 个,节点数为 159 624 个.

根据主轴箱的实际工作需要,丝杆的上下运动驱动主轴箱的上下运动,而主轴箱工作时一般是静止的,所以限制丝杠母座的 Y 方向位移,滑枕约束导轨其他两个方向即 X 和 Z 轴的运动,因此,限制了滑块 1~10(已压缩 11~22 个滑块)X 和 Z 轴的位移,使主轴箱完全固定.文章中所涉及方向均参考图 4 中所示坐标系.

由于主轴箱刀具所在的位置高低不一,而且所受的力也是通过主轴传回主轴箱,因此力的加载在主轴箱下平面上的中心位置,根据相关公式计算切削力如下^[14]:

$$F_c=9.81C_{F_c}\times a_p^{x_{F_c}}\times f^{y_{F_c}}\times v_c^{n_{F_c}}\times K_{F_c}\tag{1}$$

$$F_p=9.81C_{F_p}\times a_p^{x_{F_p}}\times f^{y_{F_p}}\times v_c^{n_{F_p}}\times K_{F_p}\tag{2}$$

$$F_f=9.81C_{F_f}\times a_p^{x_{F_f}}\times f^{y_{F_f}}\times v_c^{n_{F_f}}\times K_{F_f}\tag{3}$$

式(1)~(3)中: F_c 为主切削力; F_p 为背向力; F_f 为进给力; C_{F_c} 、 C_{F_p} 、 C_{F_f} 为系数,可查表; x_{F_c} 、 y_{F_c} 、 n_{F_c} 、 x_{F_p} 、 y_{F_p} 、 n_{F_p} 、 x_{F_f} 、 y_{F_f} 、 n_{F_f} 为指数,可查表; K_{F_c} 、 K_{F_p} 、 K_{F_f} 为修正系数,可查表.

通过查表计算可得 $F_c\approx 210\text{ N}$, $F_p\approx 340\text{ N}$, $F_f\approx 170\text{ N}$,主轴箱加载如图 4 所示.

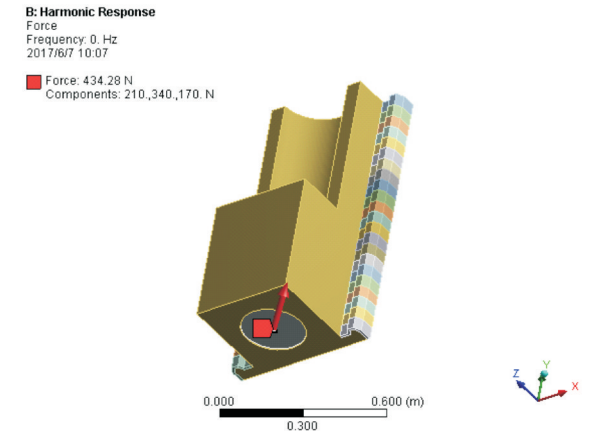


图 4 主轴箱载荷施加

3 模态分析

在分析模态时,根据实际加工中心的情况,只需要计算分析前 6 阶即可,可以得出前 6 阶的固有频率及振型.列出蛋壳仿生模型部分固有频率如表 1 所示.

表 1 蛋壳仿生主轴箱的部分固有频率/Hz

约束	阶数					
	1	2	3	4	5	6
约束 1~10 个滑块	142.22	290.54	529.39	532.88	969.18	1 299.4
约束 2~11 个滑块	162.02	332.65	533.32	609.71	1 091.3	1 388.3
...
约束 11~20 个滑块	314.83	497.66	509.18	686.7	1 077.2	1 173.9
约束 12~21 个滑块	283.14	460.27	495.51	632.81	1 055.8	1 310.9
约束 13~22 个滑块	259.72	423.97	494.73	581.22	1 040	1 291.2

由表 1 可以看出,滑块处于不同的位置时,主轴箱的频率不同.在上面的分析中,滑枕的中心位置在 Y 轴方向上,分别距主轴箱下端面 250 mm、300 mm、350 mm、400 mm、450 mm、500 mm、550 mm、600 mm、650 mm、700 mm、750 mm、800 mm、850 mm,但是在其他位置也有相关的固有频率,因此,对其进行多项式函数拟合,这样其他滑枕在其他位置的固有频率可以用该函数计算可得.这里只列出蛋壳仿生模型的一阶固有频率关于滑枕位置的拟合函数,如式(4)所示:

$$y=-376.7e^{(-\frac{x-783}{109.9})^2}-70.1e^{(-\frac{x-653.7}{68.21})^2}+1.903\times 10^6e^{(-\frac{x-5410}{1669})^2}-2735e^{(-\frac{x-1084}{186.8})^2}\tag{4}$$

式(4)中: x 为滑枕位置, y 为一阶固有频率,其拟合精度为 99.89%.

对三种模型进行了模态分析,得到每种模型在滑枕处于不同位置时的六阶模态,每个模型得到 78 个固有频率值.利用 MATLAB 绘制模型的固有频率比较结果,如图 5 所示.

从图 5 中可以直观地看出,从一阶到六阶,蛋壳仿生模型的固有频率明显高于其他两种模型,而原始模型与 C₆₀内腔模型不相伯仲,但是从减轻质量的角度来考虑,C₆₀内腔模型则优于原始模型.

下面以约束 1~10 个滑块为例来说明问题.以原始模型为标准,求其他两种模型固有频率值的升高率或降低率,其中升高为正,降低为负.对比结果如表 2 所示.

表 2 三种主轴箱约束 1~10 个滑块的固有频率对比结果

阶数	原始模型	C ₆₀ 内腔模型		蛋壳仿生模型	
	频率/Hz	频率/Hz	变化率/%	频率/Hz	变化率/%
1	111.89	111.89	0.00	142.22	27.11
2	236.49	236.62	0.05	290.54	22.86
3	428.35	419.81	-1.99	529.39	23.59
4	428.75	424.45	-1.00	532.88	24.29
5	791.08	769.95	-2.67	969.18	22.51
6	1 065	1 049.6	-1.45	1 299.4	22.01

4 谐响应分析

谐响应分析是指分析系统在简谐力作用下所产生响应的分析.通过分析,可以计算出主轴箱在

简谐力作用下,任何位置的位移变化幅频和相频曲线.

龙门加工中心的主轴转速范围为 40~6 000 rpm,主轴电机功率为 15 kw,电机旋转磁场的极对数为 1,所以对应的频率为 0.67 Hz~1 000 Hz,

故谐响应分析的频率范围设定为 0~1 500 Hz,选择的步数为 20 步.计算可得其总位移与刚度.

对于滑枕在不同位置 and 不同频率下的刚度,用 MATLAB 对其进行插值计算并进行拟合,得到三种模型的刚度曲面图如图 6~8 所示.

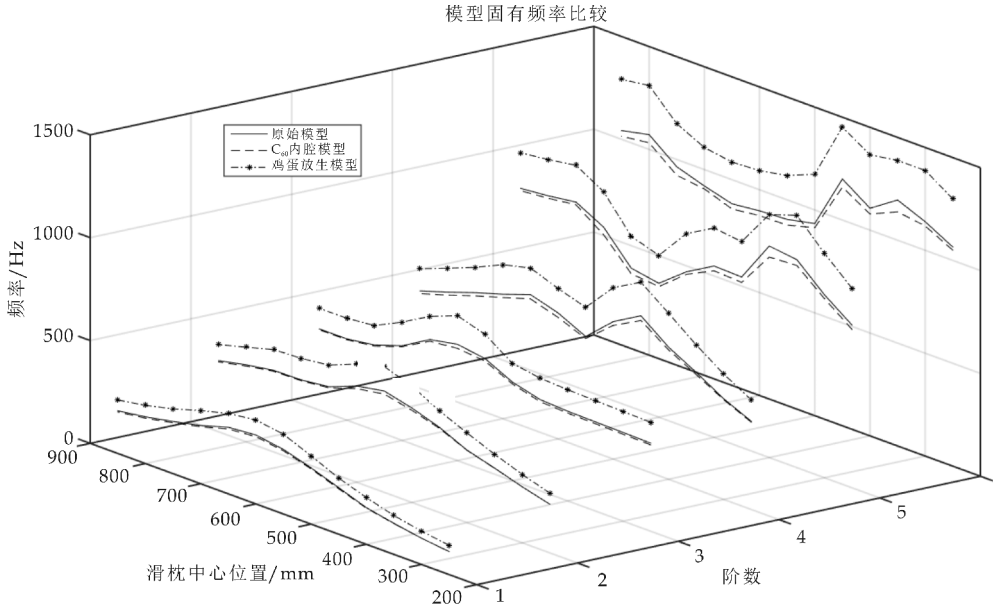


图 5 模态的比较图

原始模型拟合曲面

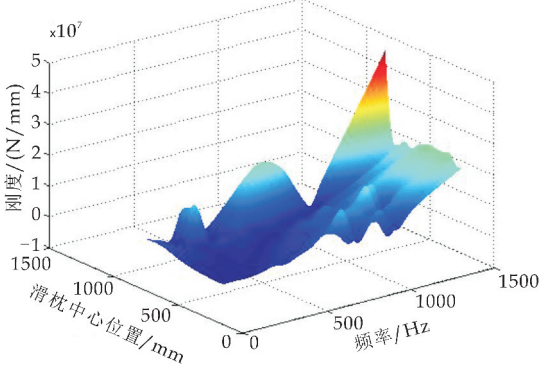


图 6 原始模型刚度的拟合曲面图

鸡蛋型拟合曲面

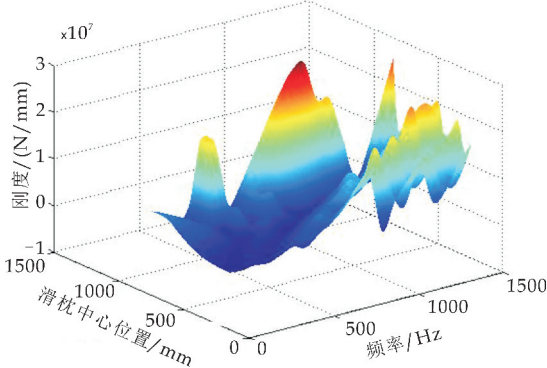


图 8 蛋壳仿生模型刚度的拟合曲面图

C60内腔型拟合曲面

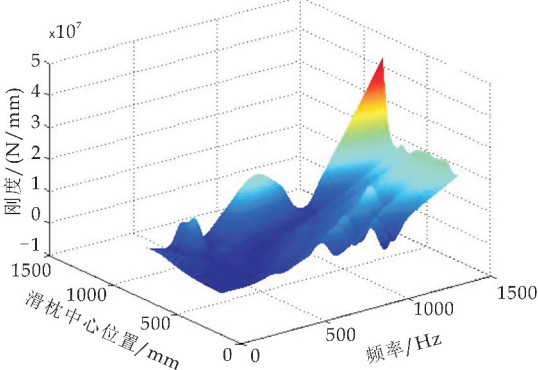


图 7 C₆₀ 内腔模型刚度的拟合曲面图

通过图 6~8 相互比较可以看出,C₆₀ 内腔模型

刚度变化曲面与原始模型相似,在数值上变化不大,但是蛋壳仿生模型的曲面形状变化较大,而且数值有相应地下降,曲面平滑度较低.

而对于主轴箱刚度的比较,不能单纯地从刚度的数值来判断,还应考虑到主轴箱的质量.本次研究认为,应该用单位质量对刚度的贡献值来比较.由于主轴箱的质量和体积成正比,其比例为材料的密度,而材料是相同的,所以本课题考虑用体积来代替质量,即比较单位体积对刚度的贡献.计算公式如式(5)所示.

$$Q=\frac{K}{V} \tag{5}$$

式(5)中:Q 代表单位体积对刚度的贡献值;K

代表刚度的总和; V 代表主轴箱的体积.

通过计算可得,3 个模型单位体积对刚度的贡献值如表 3 所示.

表 3 单位体积对刚度的贡献值

模型	原始模型	C ₆₀ 内腔模型	蛋壳仿生模型
贡献值 /(N/mm ⁴)	18.151 1	21.458 6	18.796 6

由表 3 可看出,单位体积对刚度的贡献值中,C₆₀ 内腔模型最好,蛋壳模型次之,而原始模型贡献值最小.由此说明 C₆₀ 的内腔形式和蛋壳仿生形式对主轴箱有了改善的作用.因此,我们可得结论,三种模型中,C₆₀ 内腔模型是最好的模型,蛋壳仿生模型次之.这也达到了本次研究提高主轴箱刚度并降低主轴箱质量的目的.

以约束 1~10 滑块为例,利用 MATLAB 拟合三种模型刚度-频率曲线,如图 9 所示.

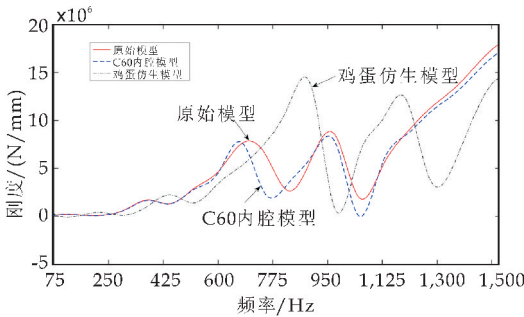


图 9 约束 1~10 滑块三种模型刚度比较图

对变化率求方差, $S^2_{C_{60} \text{ 内腔}} = 0.076$,而 $S^2_{\text{蛋壳仿生型}} = 1.491$.C₆₀ 型总体较原始模型变化不大,而蛋壳仿生型刚度下降较大,虽然有的刚度上升较大,但是波动剧烈,不利于主轴箱的运行.

质量方面,由于材料一样,根据质量等于密度乘以体积,所以可以用体积的变化量代替质量的变化量来分析.原始模型主轴箱的体积是 96 250 cm³,而 C₆₀ 内腔型为 78 981 cm³,蛋壳仿生模型的体积为 86 574 cm³,较原始模型,体积分别下降了 21.86% 和 11.18%.由此也可见,C₆₀ 模型优于其他两种模型.

5 结论

参考 C₆₀ 分子结构和鸡蛋结构,构建了原始模型、C₆₀ 内嵌杆结构主轴箱模型、C₆₀ 空腔结构主

箱模型和蛋壳仿生主轴箱模型四种主轴箱模型.对原始模型、空腔模型和蛋壳主轴箱模型进行了模态分析和谐响应分析,得到滑枕在不同位置时的固有频率和刚度.通过结果对比,得出 C₆₀ 空腔结构主轴箱模型是优良的主轴箱模型的结论.C₆₀ 内嵌杆结构主轴箱内部构造复杂,对于有限元仿真与实际加工制造带来的困难,由于硬件设施所限,仅仅提出了方案,并未对其进行性能分析,后续会对其进行进一步研究.

参考文献

[1] 王 宪,徐增豪,余为民,等.大型龙门加工中心工作台进给系统设计[J].机械制造,2007,45(518):3-5.

[2] 赵宇龙.谁是中国加工中心发展的瓶颈[J].机械工人,2006(8):10-14.

[3] 赵志锋.我国机械制造技术的现状及发展趋势[J].湖南农机,2011,38(5):96-97.

[4] 熊建武,周 进,张克昌,等.浅论高速加工中心的特点和发展[J].科技信息,2007(15):336-337.

[5] 刘超峰,张 淳,张功学.基于 ANSYS 的高速加工中心主轴箱有限元分析及优化[J].组合机床与自动化加工技术 2010(7):26-28.

[6] 王 宁,杜文灿.仿生学在汽车设计上的应用[C]//国际工业设计研讨会论文集.顺德:机械工业出版社,2009:12-16.

[7] 喻懋林.基于结构仿生理论的高比强度、比刚度结构设计研究[D].北京:北京航空航天大学,2005.

[8] 赵 岭,陈五一,马建峰,等.高速机床工作台筋板的结构仿生设计[J].机械科学与技术,2008,27(7):871-875.

[9] 赵 岭,王 婷.结构仿生设计方法及其在机械领域中的应用[J].组合机床与自动化加工技术,2012(4):12-15.

[10] 赵 岭,陈五一,马建峰,等.基于王莲叶脉分布的机床横梁筋板结构仿生优化[J].技术通讯,2008,18(8):806-810.

[11] Katayama T. Two-dimension modeling solid-fluid composites[J]. Composites Structure,1997,38:499-507.

[12] Zhao Ling, Ma Jianfeng. Lightweight design and verification of gantry machining center crossbeam based on structural bionics[J]. Journal of Bionic Engineering,2011(8):201-206.

[13] 谢吉民.无机化学[M].北京:人民卫生出版社.2008.

[14] 杨喜霞,高东强,林 欢,等.高速立式加工中心复合筋工作台系统的静动态特性分析[J].机床与液压,2013,41(7):154-159.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0131-06

全伺服横走式注塑机械手的静态位姿误差分析和误差补偿

葛正浩, 申娇娟, 韩啸宇

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:随着注塑成型的广泛应用,注塑机械手的应用范围也越来越广,主要包括模内外取件、取出产品后自动包装和模内埋入嵌件等.其中用于模内埋入嵌件的注塑机械手的定位精度要求较高,首先采用矩阵微分法建立静态误差模型,对全伺服注塑机械手进行静态位姿误差分析,得出注塑机械手的末端静态位姿误差与机械手的结构参数和运动变量之间的关系;然后利用摄动误差补偿法对机械手进行误差补偿,消除或减轻机械手末端的位姿误差,提高机械手末端执行器的定位精度.

关键词:注塑机械手;静态位姿误差;模内埋入嵌件;误差补偿;定位精度

中图分类号:TH243⁺.2 **文献标志码:**A

Static pose error analysis and error compensation of full servo transverse injection molding manipulator

GE Zheng-hao, SHEN Jiao-juan, HAN Xiao-yu

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China)

Abstract: With the wide application of injection molding, the application scope of injection manipulator is more and more extensive, including the inside and outside parts of the mould, the automatic packing of the product after being taken out and embedded inserts in the mold and so on. The positioning precision of the injection manipulator is more demanding. Firstly, establish the static error model using matrix differential method and analyze the static pose error of servo injection machines, injection machines at the end of the relationship between the static structure parameters and the robot pose error and motion variables. Then, the compensation of the manipulator is compensated by the perturbation error compensation method. The position error of the end of the manipulator is eliminated or reduced, and the positioning accuracy of the end effector of the manipulator is improved.

Key words: injection manipulator; static pose error; embedded insert mold; error compensation; positioning accuracy

* 收稿日期:2017-09-11

基金项目:陕西省教育厅服务地方专项科研计划项目(15JF010);西安市科技计划项目(CXY1431(3))

作者简介:葛正浩(1964—),男,上海人,教授,博士生导师,研究方向:机构学、材料加工

0 引言

随着科技的发展,智能制造成为了模具制造业可持续发展的趋势,自动化必然是未来模具企业的发展趋势.对于注塑成型而言,利用注塑机械手可以减少人工成本、使工作流程趋于标准化,提高生产效率,提高生产的可靠性,降低企业生产成本^[1-4].目前注塑机械手主要完成模内取产品、模外取产品、模内贴膜及埋入嵌件等任务^[5-7],其中,用于模内埋入嵌件的注塑机械手的定位精度要求较高.由于实际应用中的机械手可能存在装配误差、制造误差和传动误差等,而这些误差越大,机械手的定位精度越低,所以在研究机械手的定位精度之前,先研究机械手的静态位姿误差^[8-12]和机械手的误差补偿^[13-15].

1 注塑机械手的位姿描述

全伺服横走式注塑机械手的虚拟样机如图 1 所示,机械手的横行方向、引拔方向和上下方向分别为 Y、X、Z 方向.该机械手为双臂结构,主臂的手部用于取件和埋入嵌件,副臂的手部用于夹取废料.本文主要对主臂手部的位姿进行研究,其运动行程简单,包括 X、Y、Z 三个方向的平移和绕 Y 轴的旋转,机械手的结构如图 2 所示.

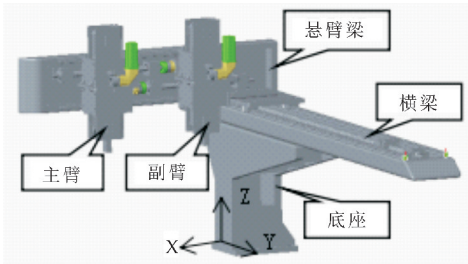


图 1 全伺服横走式注塑机械手

由于主臂和副臂的起始位置在悬臂梁的中心,所以求解主臂手部位姿矩阵时需要考虑主臂在 X 方向的起始距离($d'=400\text{ mm}$),该机械手的结构参数和运动变量如表 1 所示.

表 1 机械手结构参数和运动变量

杆件	关节平移量 d_i/mm	关节旋转量 $\theta_i/(\text{^\circ})$	杆件长度 l_i/mm	杆件扭角 $\alpha_i/(\text{^\circ})$
0	0	0	534	0
1	1 400	0	139	0
2	400	0	68	0
3	550	0	0	0
4	0	90	20	0

表 1 中: d_i :相邻杆件的长度在关节轴线上的距离; θ_i :相邻杆件的长度在关节轴线上的夹角; l_i :两关节轴线间的距离; α_i :两关节轴线间的夹角.

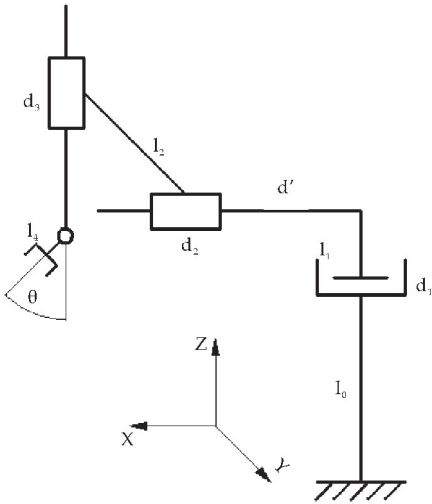


图 2 机械手的结构简图

机械手各个杆件的齐次变换矩阵如下:

$$A_0 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & l_0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, A_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & d' \\ 0 & 1 & 0 & d_1 \\ 0 & 0 & 1 & l_1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$
$$A_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & d_2 \\ 0 & 1 & 0 & l_2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, A_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -d_3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$
$$A_4 = \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta & l_4 \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta & -l_4 \cos\theta \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

注塑机械手的手部位姿矩阵为:

$$T_4 = \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & -\sin\theta & d_2 + d' + l_4 \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 & d_1 + l_2 \\ \sin\theta & 0 & \cos\theta & l_0 + l_1 - d_3 - l_4 \cos\theta \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

2 注塑机械手的静态位姿误差分析

机械手静态位姿误差建模的方法包括基于旋量理论、矩阵微分法、摄动法^[8,9].由于矩阵微分法相比其他两种方法建模过程简单、易懂、分析过程清晰,所以采用矩阵微分法对机械手末端的位姿误差进行研究.

2.1 注塑机械手静态位姿误差模型的建立

机械手的静态位姿误差影响因素包括构件的制造误差、传感器的分辨率误差以及机构的传动误差,这些因素可归结为机械手各杆件的运动变量和结构参数产生的误差,从而影响机械手末端的位姿

误差^[10-12].

如果将静态位姿误差的影响因素考虑进去,相邻杆件的变换矩阵由 A_i 变为 $A_i + dA_i$ (dA_i 是通过对 A_i 求参数的全微分所得),所有杆件的变换矩阵由 T_N 变为 $T_N + dT_N$,

$$dA_i = \frac{\partial A_i}{\partial \theta_i} \Delta \theta_i + \frac{\partial A_i}{\partial d_i} \Delta d_i + \frac{\partial A_i}{\partial l_i} \Delta l_i + \frac{\partial A_i}{\partial \alpha_i} \Delta \alpha_i,$$

$$T_N + dT_N = \prod_{i=0}^N (A_i + dA_i), dT_N = T_N \cdot \Delta T_N,$$

ΔT_N 为注塑机械手手部位姿微变化,表达式如下:

$$\Delta T_N = \begin{bmatrix} 0 & -\delta_{zN} & \delta_{yN} & d_{xN} \\ \delta_{zN} & 0 & -\delta_{xN} & d_{yN} \\ -\delta_{yN} & \delta_{xN} & 0 & d_{zN} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

上式包含了机械手的位置误差和姿态误差,分别为 $[d_{xN} \ d_{yN} \ d_{zN}]^T, [\delta_{xN} \ \delta_{yN} \ \delta_{zN}]^T$.

2.2 注塑机械手静态位姿误差的分析

对全伺服横走式注塑机械手的静态位姿误差进行研究,首先计算各 dA_i ,然后计算 $T_N + dT_N$ (过程较繁琐,此处省略),最后得出 ΔT_N 的值如下:

$$\Delta T_N = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -\Delta \theta & a \\ 0 & 0 & 0 & \Delta d_1 + \Delta l_2 \\ \Delta \theta & 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

上式中 a 、 b 如下:

$$a = \cos \theta (\Delta d_2 + \Delta d') + \sin \theta (\Delta l_0 + \Delta l_1 - \Delta d_3) + \Delta \theta l_4;$$

$$b = -\sin \theta (\Delta d_2 + \Delta d') + \cos \theta (\Delta l_0 + \Delta l_1 - \Delta d_3) - \Delta l_4;$$

机械手的结构参数和运动变量以及各自的偏差如表 2 所示.

表 2 机械手结构参数和运动变量以及各自的偏差

杆件	d_i	Δd_i	θ_i	$\Delta \theta_i$	l_i	Δl_i
0	0	0	0	0	534	0.025 4
1	1 400	0.07	0	0	139	0.025 4
2	400	0.02	0	0	68	0.025 4
3	550	0.027 5	0	0	0	0
4	0	0	90	0.003	20	0.025 4

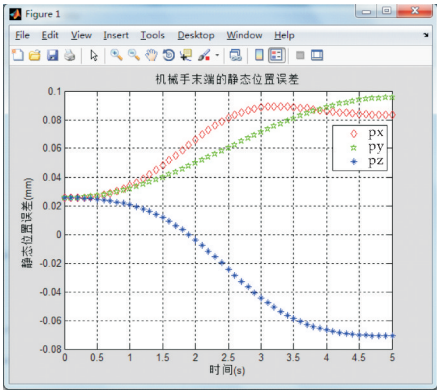
该注塑机械手除了手部的一个旋转关节外,其余的关节均为移动关节,假设各种关节的运动规律如下:

$$\text{移动关节: } d_i = \frac{d_i}{2} \left(1 - \cos \frac{\pi t}{T} \right), 0 \leq t \leq T;$$

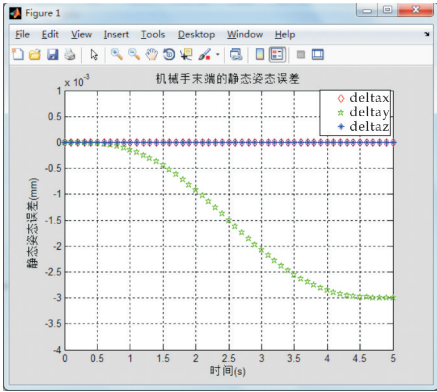
$$\text{旋转关节: } \theta_i = \frac{\pi}{2} \left[\frac{t}{T} - \sin \left(\frac{2\pi t}{T} \right) / 2\pi \right], 0 \leq t \leq T;$$

(T 为关节运动周期,取 $T=5$ s.)

利用 MATLAB 得出全伺服横走式注塑机械手末端静态位姿误差的分析曲线图,如图 3 所示.由图 3 可知,X、Y 和 Z 方向的误差随着时间增加越来越大,Y 方向的误差峰值最大;绕 X 和 Z 轴的旋转误差为 0,绕 Y 轴旋转的误差峰值为 -0.003 rad.



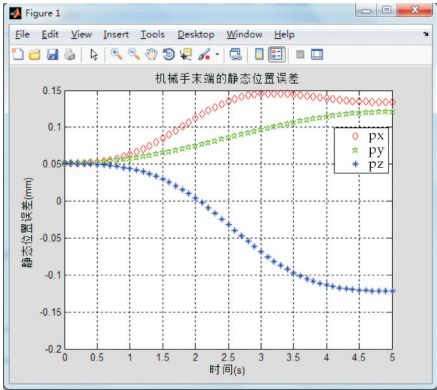
(a) 注塑机械手末端的静态位置误差



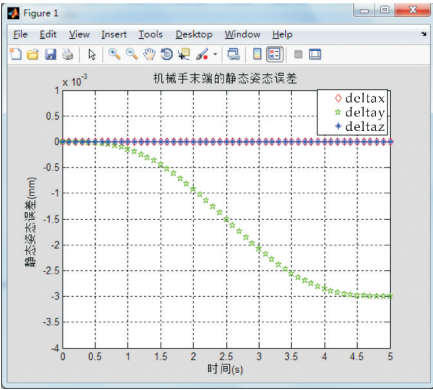
(b) 注塑机械手末端的静态姿态误差

图 3 注塑机械手末端的静态位姿误差

采用控制变量法来分析各因素对手部位姿误差的影响程度.保持运动变量误差不变,将结构参数误差扩大 2 倍,得到的静态位姿误差曲线如图 4 所示.比较图 3 和图 4 可发现:随着结构参数误差的增大,X、Y、Z 方向的位置误差均增大;姿态误差不变,所以结构参数误差对机械手手部的位姿影响较大.



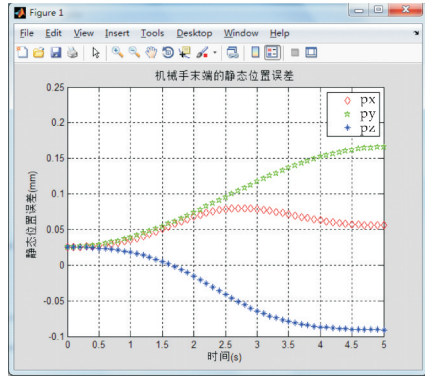
(a) 结构参数误差扩大 2 倍时注塑机械手末端的静态位置误差



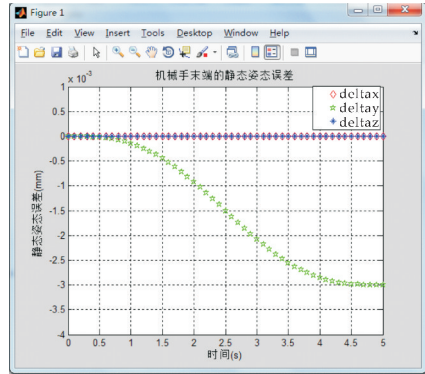
(b)结构参数误差扩大 2 倍时注塑机械手末端的静态姿态误差

图 4 结构参数误差扩大 2 倍时注塑机械手末端的静态位姿误差

保持结构参数不变、运动变量的角度误差不变,将移动误差扩大 2 倍,得到静态位姿误差曲线如图 5 所示. 比较图 3 和图 5 发现:随着移动误差的增大,Y、Z 方向的位置误差均增大,X 方向的位置误差变化不明显;姿态误差不变,所以移动误差对机械手手部的位置误差影响也较大.



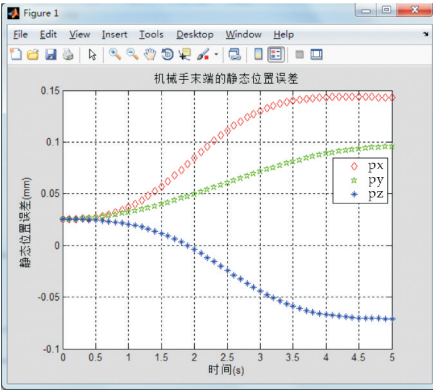
(a)移动误差扩大 2 倍时注塑机械手末端的静态位置误差



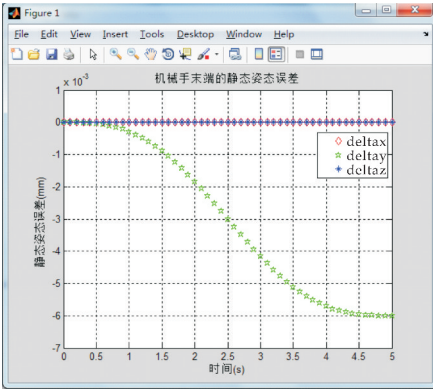
(b)移动误差扩大 2 倍时注塑机械手末端的静态姿态误差

图 5 移动误差扩大 2 倍时注塑机械手末端的静态位姿误差

保持结构参数不变、运动变量的移动误差不变,将角度误差扩大 2 倍,得到的静态位姿误差曲线如图 6 所示. 比较图 3 和图 6 可发现:随着角度误差的增大,Y、Z 方向的位置误差基本不变,X 方向的位置误差增大;Y 方向姿态误差成倍增大,所以角度误差对机械手手部姿态误差影响较大.



(a)角度误差扩大 2 倍时注塑机械手末端的静态位置误差



(b)角度误差扩大 2 倍时注塑机械手末端的静态姿态误差

图 6 角度误差扩大 2 倍时注塑机械手末端的静态位姿误差

所以静态位姿误差的影响因素中结构参数对机械手的位置误差影响最大;角度误差对机械手的姿态误差最大,且成倍增大;移动误差对机械手位置误差的影响相对来说较小.

3 注塑机械手位姿误差补偿

由上述分析可知,机械手的末端手部在运动过程中将会产生位姿误差,这会影响产品的质量,所以需要在误差分析的基础上对误差进行补偿,从而提高机械手末端执行器的精度.

3.1 机械手位姿误差补偿原理

目前误差补偿的方法主要有软件补偿法和硬件补偿法,软件法是通过调整机械手末端的名义位姿参数来实现的,计算时间较长;硬件法是采用误差补偿器来实现的,成本较高;考虑成本问题,选用软件法对机械手进行误差补偿^[13-15]. 软件误差补偿又分为参数误差直接修正法和摄动误差补偿法,从机械手的静态位姿误差分析可知,影响位姿误差的因素除了结构参数误差外还有很多,因此选用摄动

误差补偿法对注塑机械手进行位姿误差补偿。

摄动误差补偿法是给机械手各关节预加一个运动变量,使机械手末端产生附加运动位姿 $\overline{\Delta T_N}$ 进而抵消或减小末端的摄动误差,达到要求的定位精度。

首先假设某时刻注塑机械手各关节的运动变量 $\{d1, d2, d3, \theta\}$,求出机械手末端手部的理想位姿 T_N 和静态位姿误差 ΔT_N ;

其次,取 $\overline{\Delta p} = -\Delta p, \overline{\Delta \phi} = -\Delta \phi$,由下式求出各关节的补偿运动变量 $\{\Delta d1', \Delta d2', \Delta d3', \Delta \theta'\}$;

$$\overline{\Delta T_N} = \left(\frac{\partial T_N}{\partial d1} \right) \Delta d1' + \left(\frac{\partial T_N}{\partial d2} \right) \Delta d2' +$$

$$\left(\frac{\partial T_N}{\partial d3} \right) \Delta d3' + \left(\frac{\partial T_N}{\partial \theta} \right) \Delta \theta'$$

接着用补偿后各关节运动变量 $\{d1 + \Delta d1', d2 + \Delta d2', d3 + \Delta d3', \theta + \Delta \theta'\}$ 构造新的机械手位姿矩阵,求出补偿后的机械手名义位置 p' ,以及补偿后的机械手末端位置误差 $\Delta p'$;

最后令 $\epsilon = p' + \Delta p' - p = [\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z]^T$ 为机械手末端的输出误差, $\epsilon = \sqrt{\epsilon_x^2 + \epsilon_y^2 + \epsilon_z^2}$,判断 $\epsilon \leq \epsilon_0$ (ϵ_0 为允许的误差值);成立则结束计算,不成立取 $\overline{\Delta p} = -\epsilon, \overline{\Delta \phi} = 0$ 再次带入计算。

3.2 注塑机械手的位姿误差补偿

设输入关节变量为 $\{1\ 400, 400, 550, 90^\circ\}$,由此求出机械手末端理想位姿矩阵 T_N 和位姿误差矩阵 ΔT_N 如下:

$$T_N = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 & 820 \\ 0 & 1 & 0 & 1\ 468 \\ 1 & 0 & 0 & 123 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\Delta T_N = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -0.003 & 0.083\ 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0.095\ 4 \\ 0.003 & 0 & 0 & -0.070\ 8 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

所以 $\Delta p = [0.083\ 3, 0.095\ 4, -0.070\ 8]^T$,最后求得 $\epsilon = 0.15 > 0.1\ \text{mm}$ (用于模内埋入嵌件的机械手定位精度要求达到 $\pm 0.1\ \text{mm}$),超过机械手误差允许范围,需要进行补偿。

首先计算附加运动位姿 $\overline{\Delta T_N}$ 。

$$\overline{\Delta T_N} =$$

$$\begin{bmatrix} -\sin\theta \cdot \Delta\theta' & 0 & -\cos\theta \cdot \Delta\theta' & \Delta d2' - l4\cos\theta \cdot \Delta\theta' \\ 0 & 0 & 0 & \Delta d1' \\ \cos\theta \cdot \Delta\theta' & 0 & -\sin\theta \cdot \Delta\theta' & -\Delta d3' + l4\sin\theta \cdot \Delta\theta' \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

带入前面相应的公式可得:

$$\Delta d1' = -\Delta d1 - \Delta l2;$$

$$\Delta d2' = -\Delta d2 - \Delta d';$$

$$\Delta d3' = \Delta l0 + \Delta l1 - \Delta d3 - \Delta l4;$$

$$\Delta \theta' = -\Delta \theta$$

然后将上述的关节补偿分量带入运动变量中,求解补偿后的机械手末端名义位姿矩阵 T_N' 和位姿误差矩阵 $\Delta T_N'$ 。

$$T_N' =$$

$$\begin{bmatrix} \cos(\theta - \Delta\theta) & 0 & -\sin(\theta - \Delta\theta) & a \\ 0 & 1 & 0 & d1 + l2 - \Delta d1 - \Delta l2 \\ \sin(\theta - \Delta\theta) & 0 & \cos(\theta - \Delta\theta) & b \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

上式中 a, b 如下:

$$a = d' + d2 - \Delta d' - \Delta d2 + l4\sin(\theta - \Delta\theta);$$

$$b = l0 + l1 - d3 - \Delta l0 - \Delta l1 + \Delta d3 + \Delta l4 - l4\cos(\theta - \Delta\theta);$$

$$\Delta T_N' = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -\Delta\theta & a \\ 0 & 0 & 0 & \Delta d1 + \Delta l2 \\ \Delta\theta & 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

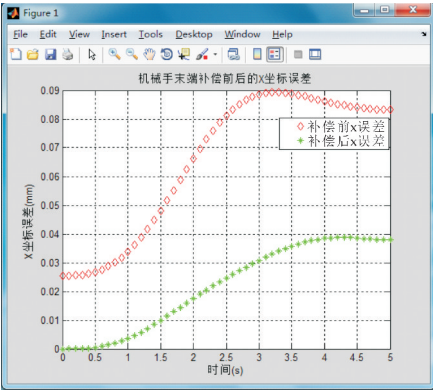
上式中 a, b 如下:

$$a = \cos(\Delta\theta - \theta)(\Delta d' + \Delta d2) - \sin(\Delta\theta - \theta)(\Delta l0 - \Delta d3 + \Delta l1) + \Delta \theta l4;$$

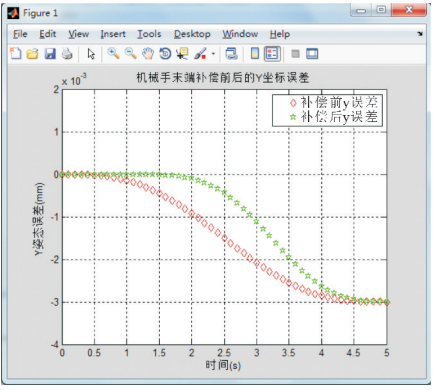
$$b = \sin(\Delta\theta - \theta)(\Delta d' + \Delta d2) + \cos(\Delta\theta - \theta)(\Delta l0 - \Delta d3 + \Delta l1) - \Delta l4;$$

最后将输入关节变量 $\{1\ 400, 400, 550, 90^\circ\}$ 以及各参数误差带入 $\epsilon = p' + \Delta p' - p = [\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z]^T$,求得 $\epsilon = [0.038\ 0\ -0.07]^T$, $\epsilon = 0.08 < 0.1\ \text{mm}$,符合机械手的定位精度要求.在实际工作过程中利用此方法计算出关节各位置的附加补偿值,通过一定方法将其转换为运动脉冲量,由补偿软件实现实时补偿。

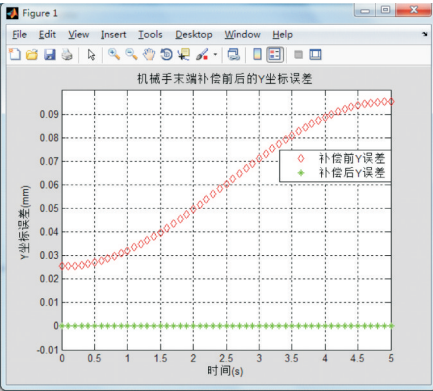
补偿前后机械手末端的位置误差比较如图 7 所示,在 X、Y、Z 三个方向机械手的末端位置误差均减小.补偿前后机械手末端的姿态误差比较如图 8 所示,在 X、Z 方向机械手的末端姿态误差均为零,没有变化;Y 方向机械手的末端姿态误差减小。



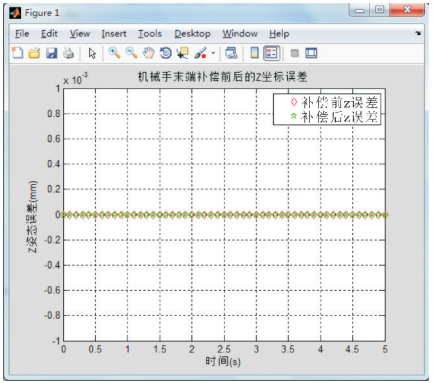
(a) X 方向补偿前后机械手末端的位置误差比较



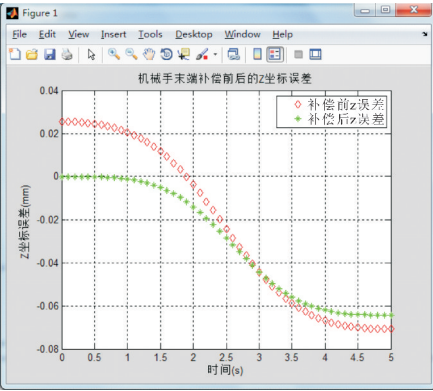
(b) Y 方向补偿前后机械手末端的姿态误差比较



(b) Y 方向补偿前后机械手末端的位置误差比较

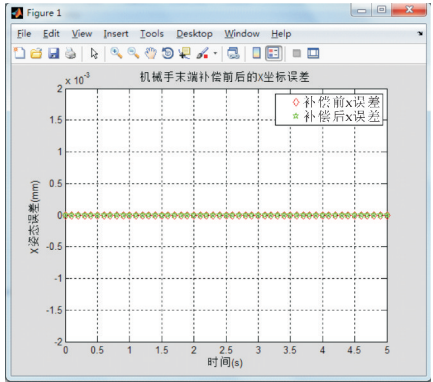


(c) Z 方向补偿前后机械手末端的姿态误差比较



(c) Z 方向补偿前后机械手末端的位置误差比较

图 7 X、Y、Z 方向补偿前后机械手末端的位置误差比较



(a) X 方向补偿前后机械手末端的姿态误差比较

图 8 X、Y、Z 方向补偿前后机械手末端的姿态误差比较

4 结论

本文通过对全伺服横走式注塑机械手建立运动学模型和静态位姿误差模型,对机械手进行静态位姿误差分析,对比结果后发现:结构参数误差对注塑机械手末端位置误差的影响较大,角度误差对机械手末端姿态误差的影响较大,移动误差相对于其他因素对机械手末端位姿误差的影响较小,因此在设计机械手时应该尽量减小机械手结构参数误差和角度误差;通过对机械手末端执行器进行误差补偿后,机械手末端执行器的定位精度满足了工作要求,这为后期注塑机械手的精度控制的研究奠定基础。

参考文献

[1] 裴 崇. 注塑机械手的结构设计与力学性能分析[D]. 广州: 广东工业大学, 2015.
[2] 王颜辉. 注塑机专用五轴伺服机械手的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2011.
[3] 关志杰. 注塑机专用机械手的设计与虚拟样机仿真[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0137-06

神经网络下单目视觉测距方法的研究

任工昌, 刘崇展, 刘 朋, 张 戈

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:依据高斯成像原理和自动调焦技术,提供一种由变焦镜头获得焦距与像距的双脉冲数,利用神经网络计算物距的单目视觉测距新方法.该方法根据光学成像原理,计算不同物距下对应目标图像的清晰度值,根据改进的变步长爬山搜索策略实现自动调焦,记录电机转向和对应脉冲数,再根据获得的实验数据训练神经网络实现测距.最后提出面积法确定焦距脉冲数,进一步提高测量速度与精度.以粮仓测距为例,神经网络训练结果表明,样本误差、输入与输出的回归系数和相对误差均满足精确度要求,验证了该方法的可行性.该方法避免了复杂的摄像机标定,计算简单且易于实现,为测距技术的研究提供新的参考和理论依据.

关键词:单目测距; 图像处理; 搜索算法; 神经网络; 面积法

中图分类号:TH741 **文献标志码:** A

Study on monocular vision distance measurement based on neural network

REN Gong-chang, LIU Chong-zhan, LIU Peng, ZHANG Ge

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A new method of monocular vision ranging is presented based on gaussian imaging principle and automatic focusing technology in the paper. The distance is calculated by neural network and the double pulse of focal length and image distance provided by zoom lens. Firstly, the sharpness values of the target image of various object distances are obtained according to the principle of optical imaging. Secondly, automatic focusing is achieved by the improved and varied step-length climbing search strategy, meanwhile, the stepping motor steering and the number of pulse are recorded. Then, the distance measurement is accomplished by the neural network, trained based on experimental data. Finally, the area method is used to confirm the number of focal length pulse, and further improve the measurement speed and accuracy. Taking the barn ranging as an example, the neural network training result shows that the sample error and the input and output regression coefficients and the mean of relative error satisfy the accuracy requirements. The feasibility of the method is verified. The complicated camera calibration is avoided and the calculation is simple and easy to implement in this method, which provides a new reference and theoretical basis for the re-

* 收稿日期:2017-06-15
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1079); 陕西省科技厅农业科技创新计划项目(2010NKC-32)
作者简介:任工昌(1962—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:产品创新理论、机电设备状态监控

冲数控制步进电机转角及方向。控制模块根据图像清晰度的变化,确定单片机发送的脉冲数以及电机转向,同时进行记录。测距系统实物图如图 2 所示。



图 2 测距系统实物图

从工程实际应用出发,本系统采用基于图像处理的自动调焦系统,如图 3 所示。自动调焦采用聚焦深度法进行研究,聚焦深度法属于遍历搜索范畴,具有较高的灵活性和智能性,只需通过改变算法便可提升调焦系统性能。

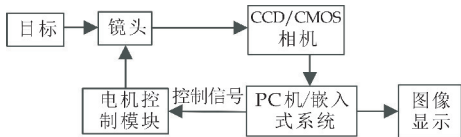


图 3 基于图像处理的自动调焦系统

图像质量评价是自动调焦过程的重要步骤,用于自动调焦的图像清晰度评价函数应具有无偏性、单峰性、灵敏度高、信噪比好等特点^[10],根据所拍摄目标物的特点,选取适当的评价算法计算图像清晰度^[11],通过对比不同帧的图像清晰度值决定调焦方向。本系统的应用对象为大型粮库,拍摄的图片信息为接近平面状态的粮食颗粒物,边缘检测对整个质量评价结果影响较大。基于此,采用基于空域的 Brenner 函数进行质量评价。具体的函数表达式如式(4)所示。通过 Matlab 软件对该函数进行程序编写,然后由 Matlab 计算得到具体图像清晰度值,最后通过对比函数清晰度值的大小确定图像清晰度的变化情况。Brenner 函数只计算单一水平方向的梯度,但计算的是二阶梯度,即相差两个像素点的像素灰度值,同时进行灰度差值的平方运算,提高边缘梯度值的重要性,无需再设定阈值^[12,13],具有较好的响应速度以及准确度较高。

$$E = \sum_x \sum_y [I(x+2,y) - I(x,y)]^2 \quad (4)$$

1.3 搜索策略

根据图像质量评价结果判断图像的离焦程度,根据数据处理单元发出的控制信号,电机驱动模块实现镜头感光器件的位置变化,使整个测距系统呈

现正焦图像。本研究采用改进的爬山搜索算法,结合自适应步长确定搜索策略,距离正焦位置较远时,即图像清晰度值变化较大时,采用较大步长的粗调焦加快进程,本系统采用五级脉冲进行调节;距离正焦位置较近,即图像清晰度值变化不明显时,采用较小步长的精调焦保证精度,本系统采用一级脉冲调节,在不同的应用对象或者精度要求时,可以通过改变脉冲级数达到响应速度和精度要求,最终得到理想的搜索结果。

1.4 面积法确定焦距脉冲数

本研究中采用的是变焦镜头,需要同时调节焦距和像距,而且采用了以遍历搜索为原理的聚焦深度法实现自动调焦,存在的问题是如何实现两个调焦环的联动调节?如果完全按照遍历搜索进行,工作量过大不能保证系统的响应速度。针对之前研究需要将结果带回到公式验证以及会有出错率的情况,提出根据设定的目标物面积初步确定物距范围,根据文章前面提出的神经网络样本数据选取的是变化明显部分,可以根据初步得到的物距范围确定焦距脉冲数,并且可以得到更好的准确度和更快的响应速度。

首先进行实验,给定焦距脉冲数为 30,拍摄在 0~200 cm 内间隔为 10 cm 的图像序列,利用 Halcon 软件自动识别并计算目标图像中小圆的面积。目标图像的区域识别如图 4 所示。

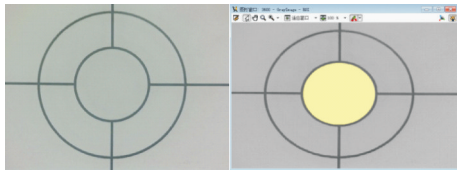


图 4 目标图像自动区域识别

图像区域识别结束后,利用 Halcon 软件计算得到对应区域的相关参数^[14],包括圆心的坐标、半径和面积。图 5 所示为自动识别后控制变量的结果,最终可以得到圆的半径为 101.478 pixel,面积为 32 052 pixel,在本次选取面积进行研究。

由表 1 可知,当面积大于 12 039 pixel 时,对应物距小于 10 cm,根据神经网络样本集的选取原则确定焦距脉冲数,然后再根据搜索策略最终得到像距脉冲数,然后通过神经网络实现精确的物距测量。以此类推,可得到 2 m 以内的所有情况。

通过 Halcon 软件对拍摄的图像序列进行识别及面积计算,得到面积与物距的对应关系。表 1 所示为部分数据(50 cm 以内)的对应结果。

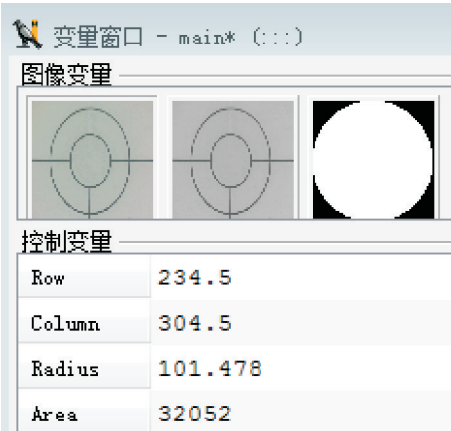


图 5 目标图像识别结果

表 1 面积测量结果

序号	1	2	3	4	5
物距/cm	10	20	30	40	50
面积(pixel)	120 039	45 621	24 344	15 193	10 029

1.5 系统运行步骤

系统运行过程如图 6 所示. 首先启动测距装置, 调节焦距脉冲数为 30, 拍摄目标物, 识别并计算圆的面积, 初步确定物距范围, 然后确定精确测量时的焦距脉冲数. 根据爬山算法确定正焦位置, 记录像距脉冲数. 最后通过 Matlab 中的 sim 命令, 利用已训练的网络实现测量, 测得物距.

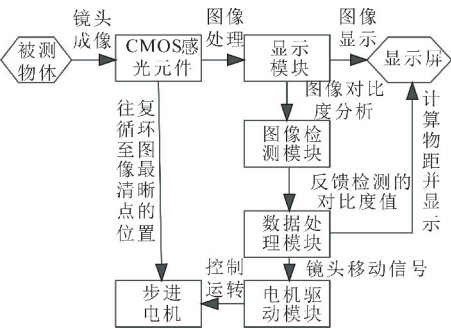


图 6 系统运行流程图

2 基于神经网络的非线性关系

通过实验建立物距与焦距和像距脉冲数对应的数据库, 需要找到焦距脉冲数和像距脉冲数与物距之间的某种关系, 但是考虑到此两者构成的映射中, 输入数据为二维数据, 为此无法采用一般的拟合关系进行拟合. 所以提出使用神经网络来描述此两者之间的非线性关系^[15].

2.1 数据库建立

通过聚焦深度法只能确定最清晰图像的位置, 不能确定对应的像距以及摄像机焦距, 因为省略了摄像机标定, 故没有相应的相机内外参数, 不能用

高斯公式直接计算出物距. 利用建立的测距装置, 沿某一固定方向等距离采集目标图像序列, 每次移动距离为 50 mm, 根据图像清晰度评价函数依次进行图像处理、计算清晰度值, 记录每一张图像对应的焦距脉冲数和像距脉冲数. 以 2 m 为例, 做 40 组实验, 焦距从近焦到远焦共 60 个脉冲, 固定焦距脉冲数时, 随着物距的不断增大, 像距脉冲数先增大, 随后保持不变. 然后改变焦距脉冲数, 重复上述步骤. 最终得到一个物距、焦距脉冲数和像距脉冲数对应关系的数据库.

2.2 神经网络训练样本值

本次选择的样本值为焦距脉冲数不变时, 像距脉冲数变化明显的的数据, 因为实际应用中, 根据图像清晰度值的变化可知, 在寻找整个正焦位置的过程中, 像距脉冲数变化较为明显, 所以只选择显著性变化的数据.

神经网络工具箱提供拟合工具以解决数据拟合问题. 在数据拟合中, 神经网络需要从一个数据集到另一个数据集的映射. 为了方便操作, 在此使用 MATLAB 中自带的神经网络工具箱. 工具箱采用前向神经网络来完成拟合, 包括两层神经元, 隐藏层使用 sigmoid 传输函数, 输出层则是线性的^[16]. 给定足够多的训练数据和足够多的隐藏神经元, 网络能良好地拟合多维数据. 训练时网络采用 Levenberg-Marquardt 算法, 即 trainlm 函数.

拟合过程是一个数据集到另一个数据集的映射. 在 Input 中输入上述数据库中焦距和像距脉冲数, 在 Target 中输入其对应的物距. 在本次训练中, 设定将 70% 的数据划分为训练样本, 15% 的数据划分为验证样本, 剩下 15% 的数据为测试样本. 设定隐含层神经元个数为 10. 具体参数设置如图 7 所示.

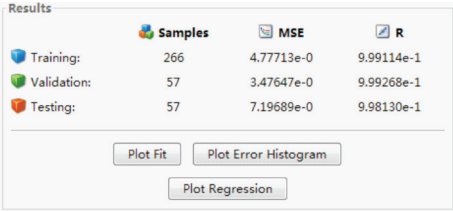


图 7 神经网络拟合工具箱训练参数设置

训练完成后, 显示对话框上输出迭代次数、迭代所用时间以及误差等, 如图 8 所示. 同时获得误差直方图如图 9 所示, 以及回归图如图 10 所示.

由输出结果对话框图 8 可知, 训练的迭代次数为 36 次, 训练时间为 1 s, 证明使用神经网络训练用时较短.

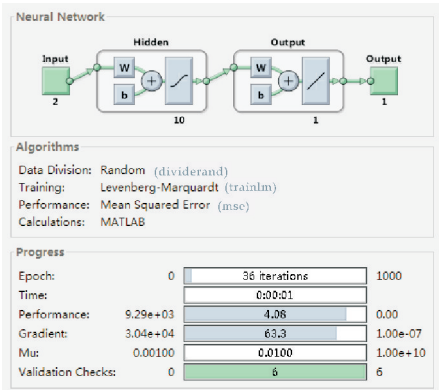


图 8 输出结果对话框

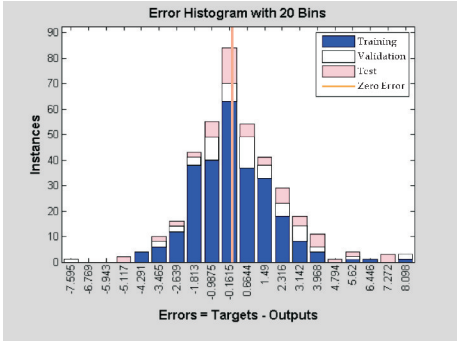


图 9 误差直方图

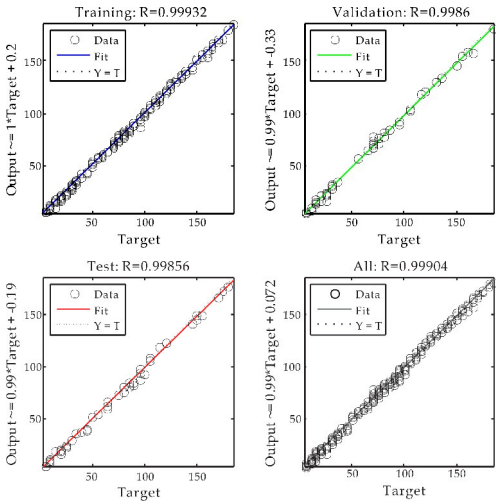


图 10 训练结果回归图

由误差直方图图 9 可知,样本误差集中在 $\pm 2.5\text{ cm}$ 之间,证明神经网络获得的焦距脉冲数和像距脉冲数与物距的关系较为精确.由回归分析图图 10 可知,输入数据和输出数据的回归系数大于 0.9,表示了焦距脉冲数和像距脉冲数与物距相关性很强,这是因为我们的样本数据选择的是像距脉冲数变化明显的部分,在前面工作中给出了通过面积初步确定焦距脉冲数的过程,可以保证实际应用中采用的是样本数据变化明显的部分.

3 测距实验精确度分析

在 0~200 cm 范围内,以 2.5 cm 为单位,选取 80 组距离进行实验,在不同距离下通过摄像头获取系列图片,并根据图像清晰度评价算法计算清晰度值,寻找正焦位置并记录对应的脉冲数,再通过神经网络进行预测,最后将计算结果和实际物距进行对比,分析误差是否满足测距精度要求.本次实验共有 80 组数据对本测距方法进行了验证,在此只取部分数据如表 2 所示,进行精确度验证结果表述.

表 2 精确度实验数据

实际物距 /cm	神经网络预测			分段函数拟合		
	实验结果 /cm	误差 /cm	相对误差 /%	实验结果 /cm	误差 /cm	相对误差 /%
20	20.847 4	0.847 4	4.237 2	19	1	5
30	30.275 2	0.275 2	0.917 3	26.428 7	3.571 3	11.90 4
40	39.121 9	0.878 1	2.195 3	39.286	0.714 0	1.785
60	59.492 6	0.507 4	0.845 7	59.2862	0.713 8	1.189 7
80	79.470 8	0.529 2	0.661 5	82.369	2.369 0	2.961
100	99.677 5	0.322 5	0.322 5	98.7478	1.252 2	1.252
120	119.657	0.342 9	0.285 8	118.335	1.664 7	1.387
140	141.376	1.375 6	0.982 6	142.483	2.483 1	1.774
160	158.850	1.149 8	0.718 6	158.447	1.553 2	0.971
180	180.349	0.349 7	0.194 3	183.031	3.031 3	1.684
200	200.872	0.872 6	0.436 3	202.699	2.699 0	1.349

在表 2 中列出了通过神经网络预测的结果,还列出了分段函数拟合得到的结果.分段函数拟合是根据像距脉冲数变化明显的要求,按焦距脉冲数进行函数分段,得到多段线性关系式.从表 2 中可以得到,通过分段函数拟合测量的结果除去 20 cm 和 30 cm 对应的误差较大之外,其余均小于 3%.而对于通过神经网络得到的结果,除去 20 cm 和 40 cm 的结果略大外,其余的均小于 1%,并且整体相对误差均值约为 1%,满足精确度要求.并且随着物距的增大,误差和相对误差并没有随之明显的增大,说明此系统具有较好的稳定性,适用于物距变化较大的情况.测量误差的主要原因有:电机搜索复位时带来的机械误差;摄像头采集图像过程中光照等环境因素以人为操作的不准确性.

4 结论

本文所介绍的测距方法是在高斯公式和自动调焦原理基础上,将变焦镜头、前向神经网络和物距与双脉冲数非线性关系相结合的单目视觉测距方法,不需要繁复的摄像机标定工作,只需要评价图像的清晰度,最终得到系统与被测物体的距离,并且验证了前向神经网络在单目视觉测距中具有较好的效果.通过大量的实验验证了系统的可行性,精确度的相对误差均值小于 1%,满足精确度要求和稳定性要求.本测距系统对于在封闭环境中

静止物体的测量具有较为突出的优势,通过更换精确度更高的摄像头,可以实现更大的测距范围,具有结构简单、原理简明、受环境因素影响小的特点,因此可以将其推广到煤炭、金属原料和化工等行业的仓储中应用。

参考文献

[1] 杨 勇,任工昌,郭海春.智能粮库曲面建模的设计与实现[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2012,30(1):29-32.

[2] 林 鹰,付 洋.散装仓粮食数量识别关键——矩形标尺图像识别[J].浙江工业大学学报,2007,41(10):1 643-1 646.

[3] 任工昌,张 戈,刘 朋.粮仓计量技术进展与展望[J].食品工业,2017,38(2):241-244.

[4] 韩延祥,张志胜,戴 敏.用于目标测距的单目视觉测量方法[J].光学精密工程,2011,19(5):1 110-1 117.

[5] 屈玉福,刘子悦,江云秋,等.自适应变尺度特征点提取方法[J].光学精密工程,2017,25(1):188-197.

[6] 肖大伟,翟军勇.轮式移动机器人单目视觉的目标测距方法[J].计算机工程,2017,43(4):287-291.

[7] 郭 磊,徐友春,李克强,等.基于单目视觉的实时测距方法研究[J].中国图象图形学报,2006,11(1):74-81.

[8] Kehtarnavaz N. Development and real-time implementation of a rule-based auto-focus algorithm[J]. Real Time Imaging,2003,9(3):197-203.

[9] 陈国金.数字图像自动聚焦技术研究及系统实现[D].西安:西安电子科技大学,2007.

[10] 苑嘉辉,蔡洪波,刘 奇,等.广角望远镜实时自动调焦的清晰度评价方法[J].光学精密工程,2017,25(5):1 368-1 377.

[11] 王建元,郭 威,刘 洋.基于图像识别的移动机器人自动完成充电[J].电测与仪表,2017,10(10):103-107.

[12] 洪裕珍,任国强,孙 健.离焦模糊图像清晰度评价函数的分析与改进[J].光学精密工程,2014,22(12):3 401-3 408.

[13] 刘雪超.基于数字图像处理的自动调焦技术研究[D].长春:中国科学院研究生院(长春光学精密机械与物理研究所),2014.

[14] 周 甫,郑 堤,张 松.基于 HALCON 的单目视觉工件位姿测量方法研究[J].机械制造,2017,55(630):85-90.

[15] 张雨浓,劳稳超,余晓填,等.两输入幂激励前向神经网络权值与结构确定[J].计算机工程与应用,2012,48(15):102-106.

[16] 李 亚,樊汝森,蒋 伟,等.基于 BP 神经网络的智能台区识别方法研究[J].电测与仪表,2017,54(3):25-30.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 136 页)

[4] 管 洋.基于注塑机的伺服机械手的研究[D].青岛:青岛科技大学,2013.

[5] 李敬宇,谢清源,李一前.五轴伺服注塑机械手[P].中国专利:CN201728805,2011-02-02.

[6] 潘开洪.注塑产品横走伺服取出机械手[P].中国专利:CN202640719U,2013-01-02.

[7] 施宏豫,胡正义,陈旭凯,等.一种用于注塑机中实现贴膜和产品取件的设备[P].中国专利:CN204209899U,2015-03-18.

[8] 曹三燕.机械手静态误差分析及动态误差初探[D].天津:河北工业大学,2013.

[9] 焦国太.机器人位姿误差的分析与综合[D].北京:北京工业大学,2002.

[10] 丁希仑,周乐来,周 军.机器人的空间位姿误差分析方法[J].北京航空航天大学学报,2009,35(2):241-245.

[11] 刘永青,袁祖强,戴加全,等.三关节机械臂运动精度的误差分析及补偿策略[J].机械设计,2014,31(3):29-33.

[12] 吴健荣,王立权,王才东,等.机器人精度设计的方法研究[J].哈尔滨工程大学学报,2010,31(10):1 367-1 372.

[13] 祝建礼.多自由度检测机器人控制系统开发与位姿误差补偿[D].杭州:浙江大学,2007.

[14] 候士杰.机器人结构参数辨识与位姿误差补偿研究[D].南京:南京航空航天大学,2012.

[15] 栾本言,孙首群,田科技.六自由度工业机器人位姿误差的补偿方法[J].信息科技,2015(1):191-194.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0143-05

一种二值图像物体形状特征计算方法

何立风, 高启航, 赵 晓, 姚 斌

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:二值图像连通域(物体)的形状特征(面积、周长、圆形度和重心等)在物体识别、文档图像分析等计算机视觉领域有着广泛的应用. 在进行连通域形状特征的计算时, 首先要使用连通域标记算法将每个连通域用不同标号标记, 再计算每个连通域的形状特征. 针对现有的相关算法只能计算没有孔洞的连通域的形状特征的问题, 提出一种可以计算含有孔洞的物体的形状特征的算法. 在基于边界追踪的连通域标记算法的基础上, 在进行连通域标记的同时融合形状特征的计算. 算法在线性时间内完成且所需内存空间小. 实验结果表明, 算法能正确地、有效地计算含有孔洞的物体的形状特征.

关键词:二值图像; 连通区域; 边界追踪; 形状特征

中图分类号:TP391.4 **文献标志码:**A

An algorithm for calculating the shape features of objects in binary image

HE Li-feng, GAO Qi-hang, ZHAO Xiao, YAO Bin

(College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The shape features (area, perimeter, circularity and centroid) of connected components (objects) in a binary image are widely used in object recognition, image analysis and some fields of computer vision. When calculating shape features of connected components, we first need to use a connected-component labeling algorithm to label each connected component with a unique label, and then calculate the shape features of each connected component. Conventional methods can only calculate the shape features of connected components with no holes. This paper proposes an algorithm for calculating the shape features of each connected component, in which there may be holes. Based on a contour-tracing connected-component labeling algorithm, the proposed algorithm calculates shape features of objects during connected-component labeling. The proposed algorithm runs in linear time and needs little memory space. The experimental results showed that proposed algorithm can calculate the shape features of objects in a binary image correctly and effectively.

Key words: binary image; connected component; contour tracing; shape features

* 收稿日期:2017-09-11

基金项目:国家自然科学基金项目(61471227,61601271,61603234); 陕西省科技厅科技计划项目(2016SF-444); 陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(16JK1087)

作者简介:何立风(1963—),男,湖南永州人,教授,博士生导师,研究方向:图像处理、模式识别、人工智能

0 引言

二值图像连通域(物体)的形状特征提取是物体识别、图像分析和计算机视觉等领域不可或缺的处理。连通域的形状特征一般包含面积、周长、圆形度和重心等^[1-3]。连通域形状特征的计算一般以连通域标记算法为前提,首先要对图像中的各个连通域用不同的标号进行标记,再根据标号对各个连通域进行形状特征的计算。主流的连通域标记算法^[4]有以下两类:

(1)标号传播算法^[5,6]。该类算法首先寻找一个未标记的像素,将其用一个新的标号进行标记,再用该标号标记该像素所在连通域的所有其他像素。此类算法中最高效的是文献^[6]中提出的基于边界追踪的连通域标记算法。

(2)基于等价标号解析的算法^[7-17]。此类算法按照扫描像素的次数可分为多次扫描^[7,8]、二次扫描^[9-16]和四次扫描^[17]算法。首先,对扫描中遇到的前景像素分配一个暂定标号并将属于同一连通域的不同暂定标号记录为等价标号(同一连通域上的所有暂定标号都将是等价标号)。其次,通过解析等价标号关系,将等价标号中的最小标号作为该连通域所有暂定标号的代表标号。最后,将各个像素的暂定标号用其代表标号进行替换,得到最终的标号。

针对现有的物体形状特征提取的方法^[1-3]只能处理不含孔洞的物体的局限性,本文提出一种计算含有孔洞的物体的形状特征的算法。在上述的连通域标记算法中,文献^[6]中提出的基于边界追踪的连通域标记算法可以在进行标记的同时提取连通区域的边界,并具有一次标记、标号值不会改变且标号值连续的特点。本文提出的算法是在基于边界追踪的连通域标记算法的基础上,融合了物体形状特征计算。实验结果表明本算法能有效地进行连通域标记和物体形状特征提取。

1 背景知识

$M \times N$ 的二值图像 $I(M, N)$ 在 (x, y) 处的像素及其值用 $p(x, y)$ 表示,其中 $0 \leq x < M, 0 \leq y < N$ 。本文中假定二值图像中的前景(物体)像素为黑色,取值为 1,背景像素为白色,取值为 0;图像中的所有边界像素均为背景像素(值为 0);连通域为 8 连通域。

连通域标记示意图如图 1 所示。经过标记的图像,每个连通域上的像素都由一个相同的标号(数

字)标记,不同的连通域代表不同的物体,具有不同的标号。由于二值图像中的前景像素值为 1,所以为了区分标号值与原始二值图像的前景像素值,在基于边界追踪的连通域标记算法中,连通区域的标号取 2 以上的整数。

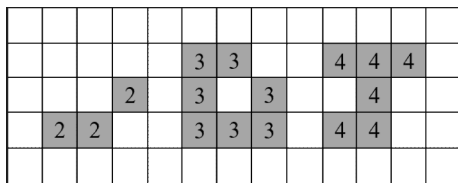


图 1 连通区域标记示意图

1.1 连通域基本形状特征的定义

连通区域基本形状特征主要有面积、周长、圆形度和重心等^[2]。

(1) 面积

面积的定义:连通域内所有像素的个数,用 A 表示。

(2) 周长

连通域的周长是其外边界像素的总长度,用 P 表示。在连通域中可能出现的 4 种边界模式如图 2 所示。 a 和 b 两种模式代表边界像素不在同一行或同一列,这种情况相邻两个像素间的长度为 $\sqrt{2}$; c 和 d 两种模式代表边界像素在同一行或同一列,这种情况相邻两个像素间的长度为 1。按照此规则计算出的连通域的外边界像素总长度即为连通域的周长。

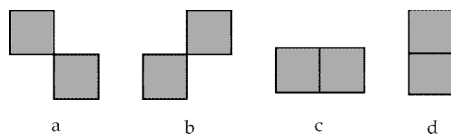


图 2 四种边界模式

(3) 圆形度

圆形度是衡量连通域形状的重要特征,是表示连通域圆形程度的指标,值介于 0 和 1 之间,用 C 表示。圆形度的计算与连通域的面积与周长有关。如果连通域中含有孔洞,则计算圆形度时的面积包括孔洞面积 H 。圆形度的计算公式如下所示:

$$C = 4\pi \cdot (A + H) / P^2 \quad (1)$$

从公式(1)中可以看出,当 $C=1$ 时,连通区域即为圆形; C 越小,连通区域与圆形差距越大。

(4) 重心

连通区域的重心和中心含义相同,用所有像素点的中心位置表示。中心位置即所有坐标点的行和列的坐标值的平均值。设重心坐标为 (X, Y) ,计算公式如下所示:

$$X = \frac{\sum_{p(x_i, y_i) \in I\mathcal{X}_i} 1}{A} \tag{2}$$

$$Y = \frac{\sum_{p(x_i, y_i) \in I\mathcal{Y}_i} 1}{A} \tag{3}$$

1.2 边界追踪标记算法

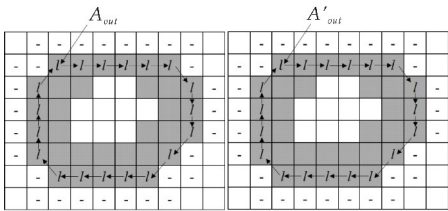
连通域形状特征的计算是基于连通域标记算法的. 边界追踪标记算法是连通域标记算法中的一种典型算法,该算法能同时完成连通域标记和连通域边界提取. 边界追踪标记算法的大致思路是:从上到下、从左到右扫描图像像素,当扫描到前景像素时,按照下面四个步骤处理:

(1)当扫描到的前景像素是未标记的外边界像素 A_{out} 时,首先用一个新的标号 l 标记该像素,然后从该像素出发进行外边界追踪操作直到回到像素 A_{out} ,用相同的标号 l 标记这个连通域的外边界上所有的像素,如图 3(a)所示;

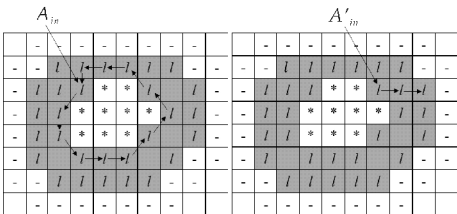
(2)当扫描到的前景像素是已标记过的外边界像素 A'_{out} 时,将同一行上与该像素相连接的所有前景像素用 A'_{out} 的标号进行标记,如图 3(b)所示;

(3)当扫描到的、已标记过的前景像素是未经内边界追踪处理过的内边界像素 A_{in} 时,从该像素出发进行内边界追踪操作直到回到像素 A_{in} ,并用 A_{in} 的标号标记该内边界上的所有像素,如图 3(c)所示;

(4)当扫描到的前景像素是已经内边界追踪处理过的内边界像素 A'_{in} 时,将同一行上与该像素相连接的所有前景像素用 A'_{in} 的标号进行标记,如图 3(d)所示.



(a) 未标记的外边界 (b) 已标记的外边界



(c) 未处理的内边界 (d) 已处理的内边界

图 3 边界追踪标记步骤示意图

另外,在以上四个步骤中,当进行外边界追踪时,用-1 标记与边界像素邻接的背景像素,在图 3

中用“-”表示;在进行内边界追踪时,用-2 标记与边界像素邻接的背景像素,在图 3 中用“*”表示.

算法中的边界追踪方法简述如下:

边界追踪的目的是找到连通域的外边界或内边界. 边界追踪的大致思路为:设 P 为边界追踪的起始当前像素,初始检查方向为 K . 如果 P 是一个孤立像素,则结束追踪;否则,从 K 方向开始沿顺时针方向检查该方向上的 P 的邻接像素,如果检查中的邻接像素为前景像素,则该像素也是边界像素,把该像素作为当前像素继续(重复)边界追踪处理,直到下列两个条件同时得到满足时终止:①当前像素为起始像素 P ;②检查方向与起始像素 P 的初始检查方向 K 一致.

外边界追踪与内边界追踪的唯一区别在于初始检查方向不同. 方向标号表示图如图 4 所示. 外边界追踪的初始方向为起始像素 P 的正上方,在图 4 中为像素 A_0 的方向;内边界追踪的初始方向在 P 的正下方,在图 4 中为像素 A_4 的方向.

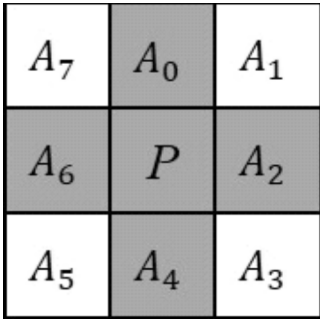


图 4 方向标号表示图

2 基于边界追踪的连通域形状特征计算方法

在使用边界追踪标记算法对连通域进行标记时,需要对连通域的边界进行追踪. 在进行边界追踪的同时,可以计算连通域的边界长(周长),这为计算连通域的形状特征提供了极大的方便. 如上所述,连通域的形状特征包括面积、周长、圆形度和重心. 根据前述形状特征的定义,可在边界追踪标记的基础上按照下列方法计算连通域的形状特征:

(1)连通域的面积 of 连通域上所有像素个数之和,所以只须在连通域标记过程中添加对每一个标号的像素的计数操作,就可以在结束图像扫描时完成所有连通域的面积计算;

(2)连通域的周长为外边界的长度,因此可以在对连通域进行外边界追踪的过程中同时计算该连通域的周长;

(3)重心坐标是连通域内所有像素点的坐标的

平均数,所以在标记连通域时,对同一标号的像素的横纵坐标分别进行累加,在标记结束后用相应的累加值除以该连通域的面积就可得到重心坐标;

(4)圆形度与连通域的面积、连通域内的孔洞面积以及连通域的外周长有关,由公式(1)计算.各个连通域的面积和连通域的外周长可由上述(1)和(2)分别获得.而各个连通域的孔洞面积可以在标记结束后,通过再次扫描图像计算.

算法的伪代码如下:

算法:使用边界追踪标记算法计算连通域基本形状特征

```

Initialize  $A, H, P, C, X, Y \leftarrow 0$ 
 $l=2$ 
 $x=0, y=0$ 
While  $y < N$ 
| While  $x < M$ 
| | If  $p(x, y) = 1$ 
| | | If  $p(x, y)$  是未被标记的外边界像素
| | | |  $OuterTrace(p(x, y), l)$ 
| | | | If  $p(x, y)$  是未被内边界追踪处理过的像素
| | | | |  $InnerTrace(p(x, y), l)$ 
| | | | End If
| | | |  $l++$ 
| | | Else
| | | | While  $p(x, y) = 1$ 
| | | | | If  $p(x, y)$  是未被标记的内边界像素
| | | | | |  $InnerTrace(p(x, y), p(x-1, y))$ 
| | | | | Else
| | | | | |  $p(x, y) = p(x-1, y)$ 
| | | | | |  $A[p(x, y)] += 1$ 
| | | | | |  $X[p(x, y)] += x, Y[p(x, y)] += y$ 
| | | | | End If
| | | | |  $x++$ 
| | | | End While
| | | End If
| |  $x++$ 
| End While
|  $y++$ 
End While
% 计算孔洞面积
 $x=0, y=0$ 
While  $y < N$ 
| While  $x < M$ 
| | If  $p(x, y)$  属于标号  $m$  的孔洞部分:
| | |  $H[m] += 1$ 

```

```

| | End If
| End While
End While
% 计算各个连通域的圆形度和重心
 $i=2$ 
While  $i < l$ 
|  $C[i] = 4\pi * (A[i] + H[i]) / (P[i]^2)$ 
|  $X[i] / = A[i], Y[i] / = A[i]$ 
End While

```

在执行外边界追踪函数 $OuterTrace$ 时,从像素 $p(x, y)$ 开始沿外边界追踪边界像素,边标记边计算累加面积和周长,并将检查到的背景像素标记为-1. 该函数伪代码如下:

```

Function  $OuterTrace(p(x, y), l)$ 
| For 从像素  $p(x, y)$  开始的外边界追踪处理中
| | 的每个当前像素  $p(u, v)$ 
| | | If  $p(u, v)$  是背景像素
| | | |  $p(u, v) = -1$ 
| | | Else
| | | |  $p(u, v) = l$ 
| | | |  $A[l] += 1$ 
| | | |  $X[l] += x, Y[l] += y$ 
| | | | If  $p(u, v)$  与前一个外边界像素在同行或同列
| | | | |  $P[l] += 1$ 
| | | | Else
| | | | |  $P[l] += \sqrt{2}$ 
| | | End If
| | End If
| End For
End

```

由于连通域内边界与周长无关,所以在执行内边界追踪函数 $InnerTrace$ 时,不需要计算周长,其伪代码如下:

```

Function  $InnerTrace(p(x, y), l)$ 
| For 从像素  $p(x, y)$  开始的内边界上追踪处理
| | 中的每一个当前像素  $p(u, v)$ 
| | | If  $p(u, v)$  是背景像素
| | | |  $p(u, v) = -2$ 
| | | Else
| | | |  $p(u, v) = l$ 
| | | |  $A[l] += 1$ 
| | | |  $X[l] += u, Y[l] += v$ 
| | | End For
End

```

第一次扫描完毕后,对于标号为 l 的连通域,

其面积和外周长分别为 $A[l]$ 和 $P[l]$;重心的横纵坐标可分别由 $X[l]=X[l]/A[l]$ 和 $Y[l]=Y[l]/A[l]$ 计算. 由于在对标号为 l 的连通域的内边界追踪时将扫描到的背景像素用 -2 标记,孔洞部分可以看作以 -2 为边界的背景像素的连通域. 在第二次扫描中,统计孔洞部分的像素个数就能得到相应的孔洞面积. 这样,标号为 l 的连通域的圆形度 $C[l]$ 可由 $C[l]=4\pi*(A[l]+H[l])/(P[l]^2)$ 计算. 如果连通域不含孔洞,则在第二次扫描中不会做任何处理,所以算法也同样适用于不含孔洞的连通域形状特征的计算.

3 实验结果

为了验证本文提出的计算物体特征算法的有效性,在图 5(a)所示的测试图像进行了测试. 算法程序用 C 语言编写,编译环境为 GCC 5. 4. 0,操作系统为 Ubuntu14. 04 64 位. 计算机硬件配置为: Intel i5-3470 3. 2 GHz 双核处理器,4 GB 内存. 图 5(b)是经过连通域标记的图像,每个连通域上方的数字代表其标号值. 表 1 为各个连通域(物体)的各种形状特征的计算结果. 算法在测试图像上运行 500 次的平均运行时间为 7. 36 毫秒.

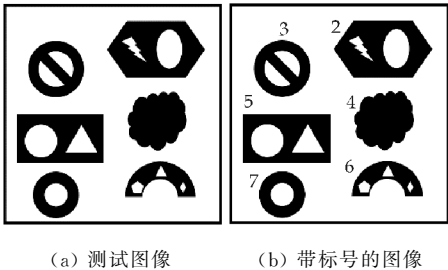


图 5 测试图像与标记后的图像

表 1 连通域形状特征计算结果

标号	周长	面积	孔洞面积	重心(X)	重心(Y)	圆形度
2	1 228. 77	75 949	21 192	205	688	0. 81
3	867. 50	41 440	12 622	291	236	0. 90
4	1 002. 01	57 186	0	531	711	0. 72
5	1 266. 00	64 525	28 271	602	266	0. 73
6	984. 19	27 611	4 876	789	720	0. 42
7	711. 97	27 992	8 625	868	237	0. 91

4 算法性能分析

基于边界追踪的连通域标记算法只需扫描图像一次. 在扫描过程中,非边界像素只访问一次,边界像素被访问的次数不超过 4 次,因此算法在线性时间内完成^[6],时间复杂度为 $O(n)$,其中 n 为图像的像素个数. 本文提出的算法在第一次扫描图像时,与连通域标记算法对像素的扫描方式和访问模式相同,在第二次扫描时,只对孔洞区域进行处理,

故本文算法的时间复杂度也为 $O(n)$. 基于边界追踪的连通域标记算法在原始图像上完成标记,不需要占用额外空间,因此其空间复杂度为 $O(1)$. 本文连通域形状特征计算方法与此标记算法相比只需要存储各个连通域的形状特征量等,故算法所占空间仅依赖于连通域的数量. 由于像素个数为 n 的图像的最大连通域的数量为 $n/4^{[11]}$,因此本文算法的空间复杂度为 $O(n)$.

5 结论

本文在基于边界追踪的连通域标记算法的基础上,首次提出了一种计算二值图像中含孔洞物体的形状特征的算法. 本文提出的计算含有孔洞的物体的形状特征的算法优点有:①可以同时进行连通域标记和形状特征的计算;②除了计算连通域的形状特征,算法还可以直接提取连通域的边界;③本文算法在线性时间和线性空间内完成;④本文算法可扩展性好,经过简单扩展还可应用于欧拉数、密度等其他形状特性的计算. 实验结果表明本算法可以有效的计算二值图像中含有孔洞的连通域的基本形状特征.

参考文献

[1] Rafael Gonzalez, Richard Woods. 数字图像处理[M]. 3 版. 阮秋琦,阮宇智. 北京:电子工业出版社,2017.

[2] Richard Szeliski. 计算机视觉:算法与应用[M]. 1 版. 艾海舟,兴军亮. 北京:清华大学出版社,2012.

[3] David Forsyth, Jean Ponce. 计算机视觉——一种现代方法[M]. 2 版. 高永强. 北京:电子工业出版社,2017.

[4] He L, Ren X, Gao Q, et al. The connected-component labeling problem: A review of state-of-the-art algorithms[J]. Pattern Recognition, 2017(70): 25-43.

[5] Hu Q, Qian G, Nowinski W L. Fast connected-component labelling in three-dimensional binary images based on iterative recursion[J]. Computer Vision and Image Understanding, 2005, 99(3): 414-434.

[6] Chang F, Chen C J, Lu C J. A linear-time component-labeling algorithm using contour tracing technique[J]. Computer Vision and Image Understanding, 2004, 93(2): 206-220.

[7] He L, Chao Y, Suzuki K. A run-based one-and-a-half-scan connected-component labeling algorithm[J]. International Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence, 2010, 24(4): 557-579.

[8] 冯海文,牛连强,刘晓明. 高效的一遍扫描式连通区域标记算法[J]. 计算机工程与应用, 2014, 50(23): 31-35.

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0148-06

基于均值背景与三帧差分的运动目标检测

亢 洁, 李晓静

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了实现对外监控视频中人体运动目标的准确提取,针对传统的三帧差分法在运动目标检测过程中容易出现“空洞”现象,提出了一种基于均值背景与三帧差分的运动目标检测算法.该算法通过将经均值背景建模得到的视频当前帧的背景加入到三帧差分中与视频当前帧和视频当前帧的下一帧分别进行邻间差分,避免了背景像素点对前景检测带来的影响,解决了三帧差分法在运动目标检测过程中存在的“空洞”问题.仿真结果表明,该算法在完整性和准确性方面要优于传统的运动目标检测算法,可以在复杂背景环境中实现快速的运动目标提取.

关键词:均值背景建模;运动目标检测;三帧差分

中图分类号:TP391 **文献标志码:**A

Moving object detection based on mean background and three frame difference

KANG Jie, LI Xiao-jing

(College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:To realize the accurate extraction of the moving object in the surveillance video, since the traditional three frame difference method can not avoid “hollow” while detecting the moving object,an algorithm that based on three frame difference and mean background is proposed. The algorithm is that by using the background of the current frame of the video to difference with the current frame of the video and the next frame of the video to make the three frame difference method avoid the influence of the background pixels in the process of moving object detection and eliminate the “hole” phenomenon. The simulation results show that the proposed method performs better than the traditional algorithms and moving object can be detected quickly in complicated background circumstances.

Key words:mean background modeling; moving object detection; three frame difference

0 引言

近年来,国际上一些恶性的恐怖事件,如美国 911 事件、伦敦地铁爆炸事件和俄罗斯地铁爆炸事件等,已经使得人们充分认识到传统人力视频监控系统的不足,人们迫切希望提高视频监控系统的智能化水平,希望视频图像不再只作为事故发生后处理的证据,而是在异常事件发生前就能做出隐患预

* 收稿日期:2017-06-18

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JM8329);陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1092);咸阳市科技计划项目(2011K07-03)

作者简介:亢洁(1973—),女,陕西潼关人,副教授,博士,研究方向:数字图像处理、模式识别

警,因此监控视频中的人体异常行为检测成为了许多学者的研究热点^[1].运动目标检测作为人体异常行为分析的首要工作近年来也受到了广泛关注.准确且完整的运动目标检测结果对人体异常行为分析具有很大的影响,因此对监控视频中的运动目标检测研究具有重要意义^[2].

运动目标检测是指在序列图像中检测出变化区域并将运动目标从背景图像中提取出来.传统的运动目标检测方法包括帧差法、背景减除法和光流法.帧差法是在连续的图像序列中两个或三个相邻帧间采用基于像素的时间差分并且阈值化来提取出图像中的运动目标.帧差法的优点是算法简单,速度快,易于硬件实现^[3],能够较好的适应环境变化大的情况,但对于图像序列中运动缓慢的目标,难以有效检测出完整前景,运动实体内部容易产生较大“空洞”^[4].光流法是通过建立目标运动矢量场,用图像序列中像素在时间域上的变化以及相邻帧之间的相关性来找到上一帧跟当前帧之间存在的对应关系,从而计算出相邻帧之间物体的运动信息的一种方法^[5].光流法在运动背景环境中也可以对运动目标进行检测,但其最大的缺点是计算量过大,难以做到实时检测.背景减除法的关键就在于背景模型的建立^[6],而背景图像容易受到外界环境的影响,对光照和场景变化非常敏感,因此背景准确的自适应更新是背景减除法的关键^[7-9].

三帧差分法是一种快速而且简单的运动目标检测算法,但是其检测结果经常出现“空洞”现象.针对传统的三帧差分法在运动目标检测过程中容易出现的“空洞”问题,本文在三帧差分法的基础上提出了一种将均值背景建模与三帧差分相结合的运动目标检测算法.通过将视频帧的背景加入到帧间差分中从而消除了背景像素点对于前景检测效果的影响,能够解决传统三帧差分法在运动目标检测过程中所存在的“空洞”问题,并且可以实现对运动目标的快速提取.本文所提到的监控视频场景为室外公共区域,例如校园、公园等公共场所,考虑到监控视频中摄像头大多为静止的,因此将本文算法与传统的三帧差分法、混合高斯背景减除法(Gaussian Mixture Model, GMM)、视觉背景提取法(Visual Background Extractor, VIBE)^[10]以及平均背景法进行了比较.

1 三帧差分法

帧间差分法是一种通过对视频图像序列中相邻两帧作差分运算来获得运动目标轮廓的方

法^[11],它可以很好地适用于存在多个运动目标和摄像机移动的情况.当监控场景中出现异常物体运动时,帧与帧之间会出现较为明显的差别,两帧相减,得到两帧图像亮度差的绝对值,判断它是否大于阈值来分析视频或图像序列的运动特性,确定图像序列中是否有物体运动.但是它提取的运动目标往往比实际的目标要大,通常会出现“鬼影”现象.另外,由于检测出来的目标是前后两帧相对变化的部分,无法检测到重叠部分导致检测到的目标发生“空洞”现象.三帧差分法是在两帧差分的基础上进行改进,将相邻的三帧图像作为一组进行差分.

三帧差分法的原理如下:

选取图像序列中连续的三帧图像 $I_{k-1}(x, y)$, $I_k(x, y)$, $I_{k+1}(x, y)$. 计算相邻两帧图像的差值:

$$\begin{cases} A_{(k,k-1)}(x, y) = |I_k(x, y) - I_{k-1}(x, y)| \\ A_{(k+1,k)}(x, y) = |I_{k+1}(x, y) - I_k(x, y)| \end{cases} \quad (1)$$

对得到的差值图像通过选择合适的阈值 T 进行二值化:

$$\begin{cases} B_{(k,k-1)}(x, y) = \begin{cases} 1 & A_{(k,k-1)}(x, y) \geq T \\ 0 & A_{(k,k-1)}(x, y) < T \end{cases} \\ B_{(k+1,k)}(x, y) = \begin{cases} 1 & A_{(k+1,k)}(x, y) \geq T \\ 0 & A_{(k+1,k)}(x, y) < T \end{cases} \end{cases} \quad (2)$$

再对所得的差分图像进行逻辑“与”操作:

$$D_k(x, y) = \begin{cases} 1 & B_{(k,k-1)}(x, y) \cap B_{(k+1,k)}(x, y) = 1 \\ 0 & B_{(k,k-1)}(x, y) \cap B_{(k+1,k)}(x, y) = 0 \end{cases} \quad (3)$$

三帧差分法的原理图如图 1 所示.三帧差分法虽然可以消除帧间差分带来的“虚影”现象,但是当运动目标速度较慢时运动前景内部依然会产生较大“空洞”.

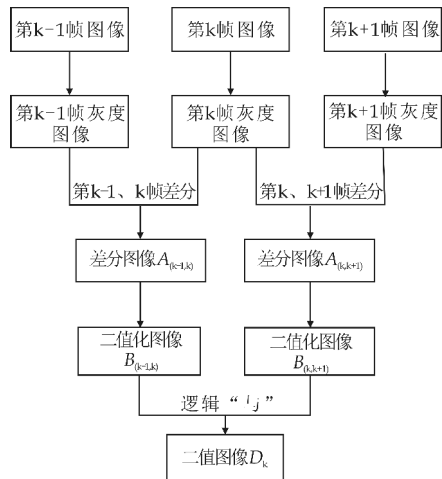


图 1 三帧差分法原理图

2 均值法背景建模

在传统的背景减除运动目标检测方法中,背景建模是完成目标检测的首要工作.目前主要的背景建模方法包括单高斯模型、混合高斯背景建模、滑动高斯平均模型、码本模型和 VIBE 等方法.混合高斯背景建模算法的缺点是计算量相对比较大,速度偏慢,对光照敏感^[12];VIBE 方法在背景建模过程中容易产生“鬼影”,且算法耗时比较多^[13].这些新的背景建模方法的提出提高了前景检测的准确性和完整性,但同时随着算法复杂度的提升,算法的快速性则受到了影响.为了能够快速检测出监控视频中的运动目标,因此本文考虑选用简单且快速的背景建模方法——均值法背景建模.

当实际的监控场景不是太复杂时,可以采用均值法建立背景模型.均值法实质上是一种统计滤波的思想.在一段时间内,将采集到的多帧图像相加,求其平均值,这个平均值就作为参考的背景模型.具体计算式如下:

$$Avg_k = \frac{1}{N}(f_k + f_{k-1} + f_{k-2} + \cdots + f_{k-N+1}) \quad (4)$$

其中, Avg_k 为采集到第 k 帧图像时系统建立的背景模型; N 为平均的帧数; $f_k, f_{k-1}, \cdots, f_{k-N+1}$ 为包含当前帧在内的系统所保存的连续 N 帧图像.

本文算法的应用场景为室外的监控视频的背景,认为视频中的背景不会发生突变,因此本文在应用均值法对视频第 k 帧进行背景建模时不事先给定平均的帧数 N ,而是采用视频的前 k 帧进行求平均,如式(5)所示:

$$Avg_k = \frac{1}{k}(f_k + f_{k-1} + f_{k-2} + \cdots + f_1) \quad (5)$$

其中, Avg_k 为第 k 帧视频背景模型; $f_k, f_{k-1}, \cdots, f_1$ 为视频序列中连续的前 k 帧图像.即本文若对第 k 帧视频背景建模时,采用前 k 帧视频图像的平均值作为第 k 帧视频的背景.本文通过均值法背景建模的原理图如图 2 所示.

平均背景法进行运动目标检测的原理非常简单,就是从视频或者摄像头中获得一系列的帧,然后取这些帧中的平均像素值来表征背景.通过给这些平均像素值加上一定的阈值范围就构成了背景模型,在新加入的图像中如果对对应位置的像素超出了这个背景模型中对对应位置像素的阈值范围,则将

该像素点归为前景点.

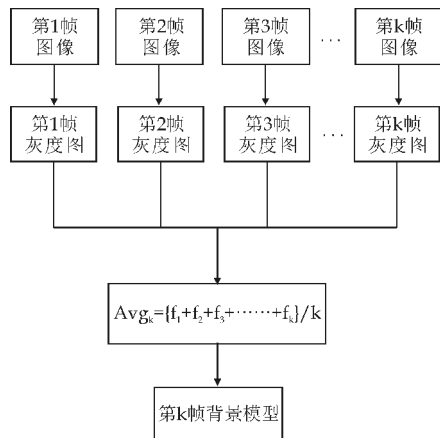


图 2 均值背景建模原理图

基于均值背景建模的运动目标检测也存在一些缺点,例如在检测过程中背景图像中可能会存在前景的虚影而导致的前景检测中出现误检以及“空洞”的问题,因此本文考虑将均值建模所得的背景加入到三帧差分中,通过帧间差分避免了背景中的前景虚影对于前景检测效果的影响,同时也减少了背景像素点对于前景检测导致的误检.

3 基于均值背景的改进三帧差分法

传统的三帧差分法选取视频中相邻的三帧图像进行邻间差分,直接对包含前景与背景图像进行差分,对于背景较复杂或是灰度化后背景与前景像素相近的情况很容易出现漏检或是误检.因此本文考虑将背景图像引入到三帧差分中,通过前景与背景的差分来消除背景像素对于前景检测的影响.

均值背景建模即采用视频中多帧连续的图像均值来作为视频帧的背景,此法不仅适用于处理灰度图像也适用于彩色图像的处理.其特点是算法简单,处理速度快,能够快速得到视频的背景且用于求均值的视频连续帧数越多时所得背景模型越接近于真实背景.

在一段监控视频中,一般认为连续的两帧之间背景图像不发生变化^[14].因此本文对视频当前帧的背景进行了提取,通过当前帧与背景图像的差分可以得到当前帧运动人体的检测结果;视频当前帧的下一帧与背景图像进行差分时则可以得到视频下一帧的运动人体检测结果,那么在两帧连续的视频图像中人体的大部分像素位置基本没有发生变化,此时本文就将两次运动人体的检测结果进行逻辑“与”之后的结果作为视频当前帧的运动目标检

测结果.

为了实现对监控视频中的运动目标的快速提取,因此本文提出了基于均值背景与三帧差分的运动目标检测算法.通过将视频的背景加入到三帧差分中从而避免了背景像素点对于前景检测的影响,再利用连续两帧之间运动人体的相似性^[15]从而得到运动前景.采用一种简单快速的背景建模方法使得算法能够在满足准确性和完整性的同时算法的快速性不会受到影响,能够实现对监控视频中运动目标的快速提取.

本文算法的基本思想为:将三帧差分法的中间帧用经均值背景建模所得的背景进行代替,视频当前帧做为三帧差分的前一帧,视频当前帧的后一帧作为三帧差分的后一帧,再利用三帧差分的思想进行邻间差分并将差分所得结果进行逻辑“与”,最后对逻辑运算后的结果进行数学形态学膨胀处理得到最终的运动目标检测结果.

算法的步骤如下:

Step1 读入视频段中的所有帧并进行保存,记为 $I_1, I_2, \dots, I_M \in N^{m \times n}$, 其中 M 为视频段中的总帧数, m, n 为每帧图片的大小;

Step2 对于视频第 k 帧的运动目标检测,本文选取 $I_1, I_2, I_3, \dots, I_k, I_{k+1}$ 帧的图像 ($k+1 \leq M$), 并对其进行灰度化处理;

Step3 通过均值背景建模提取视频第 k 帧的背景,得到背景图像灰度图 Avg_k :

$$\text{Avg}_k = \frac{1}{k} (I_1 + I_2 + \dots + I_k) \quad (6)$$

Step4 求解差分图像 A_1, A_2 :

$$\begin{cases} A_1(x, y) = |I_k(x, y) - \text{Avg}_k(x, y)| \\ A_2(x, y) = |I_{k+1}(x, y) - \text{Avg}_k(x, y)| \end{cases} \quad (7)$$

Step5 对所得差分图像进行阈值化处理,其中阈值 T 由多次仿真实验所得:

$$\begin{cases} B_1(x, y) = \begin{cases} 1 & A_1(x, y) \geq T \\ 0 & A_1(x, y) < T \end{cases} \\ B_2(x, y) = \begin{cases} 1 & A_2(x, y) \geq T \\ 0 & A_2(x, y) < T \end{cases} \end{cases} \quad (8)$$

Step6 对阈值化后的二值图像进行逻辑“与”

$$D(x, y) = \begin{cases} 1 & B_1(x, y) \cap B_2(x, y) = 1 \\ 0 & B_1(x, y) \cap B_2(x, y) = 0 \end{cases} \quad (9)$$

Step7 对最终所得的二值图像 $D(x, y)$ 进行数学形态学膨胀处理得到最终的运动目标检测结果.

本文算法的原理图如图 3 所示.

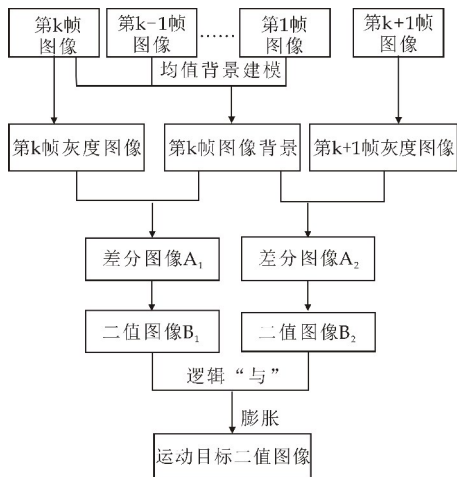


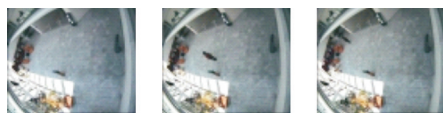
图 3 结合均值背景的改进三帧差分原理图

4 仿真结果分析

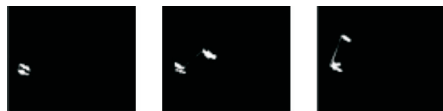
为了对本文算法的性能进行分析,本文选取 walking 视频, CASIA 视频集中的 fight 视频和 change detection 视频库中的 pedestrians 视频. walking 视频总共有 289 帧,每帧图片的大小为 384×288 , 帧速率为 25 帧/秒; fight 视频总共有 299 帧,帧速率为 25 帧/秒,每帧的大小为 320×240 ; pedestrians 总共有 165 帧,每一帧的大小为 240×240 . 本仿真实验在普通的笔记本电脑 (intel (R) Core(TM) i5-3337U CPU, 1.8 GHz, 内存为 4 GB) 上通过 MATLABR2011a 仿真软件完成.

在对所得差分图像进行阈值化处理时其阈值通过实验得到. 在仿真过程中发现阈值 T 大于 20 时,运动前景检测结果不完整;当所取阈值 T 小于 20 时,大部分背景像素被误检为运动前景. 因此本文将阈值 T 取为 20.

在仿真过程中本文在三组视频上对传统三帧差分法、混合高斯背景减除法、VIBE、平均背景法以及本文算法进行了比较,五种检测方法在三组视频中的检测前景效果图如图 4~6 所示.



(a) 第 30 帧原图 (b) 第 150 帧原图 (c) 第 250 帧原图



(d) 手工标注图(30) (e) 手工标注图(150) (f) 手工标注图(250)

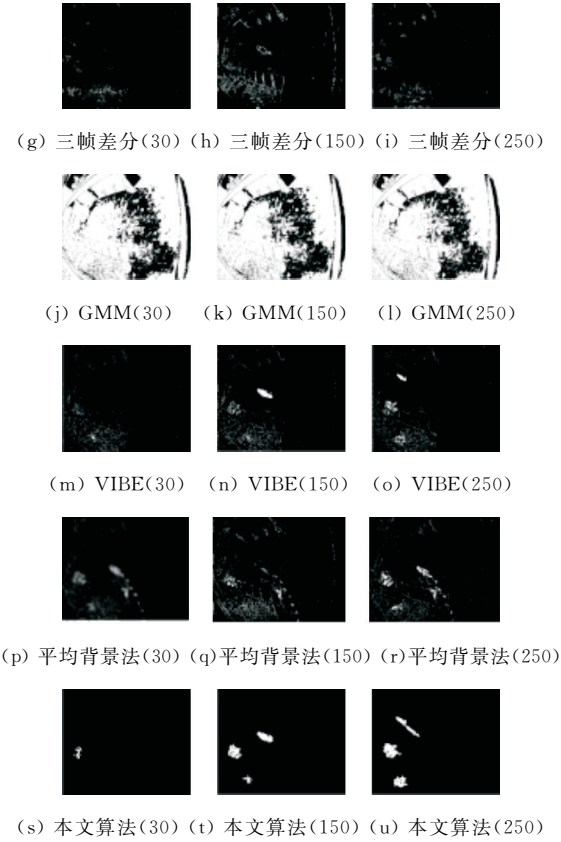


图 4 walking 视频上的运动前景检测效果图

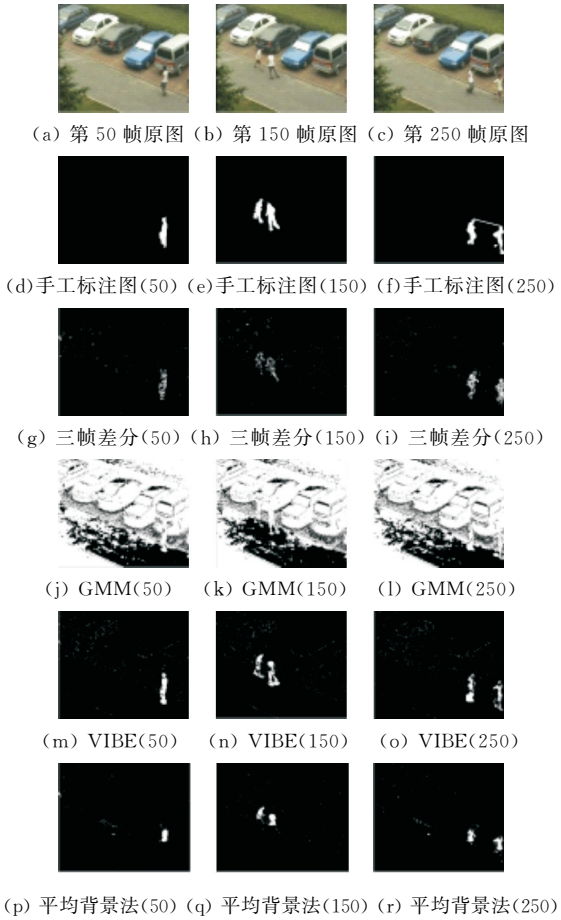


图 5 fight 视频上的运动前景检测效果图

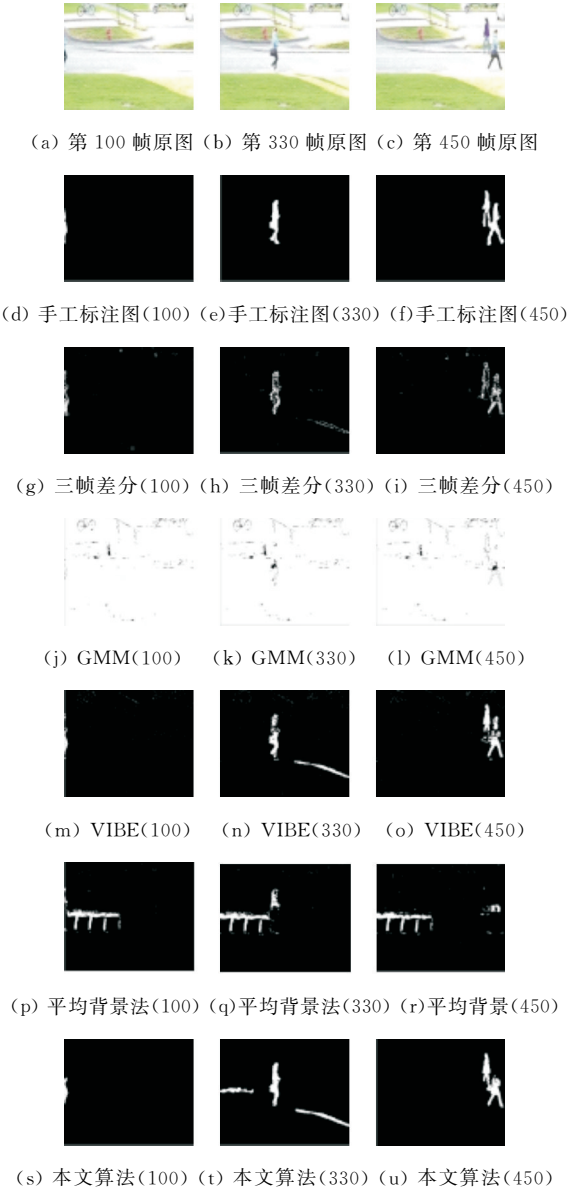


图 6 pedestrians 视频上的运动前景检测效果图

通过对比五种运动目标检测算法在三组监控视频中的前景检测效果图可以发现,三帧差分法在三组视频上的前景检测过程中都出现了大量“空洞”而导致检测结果不完整,并且由图 4 中的(i)可以发现,在 walking 视频中当运动目标距离镜头较远时还会存在检测不到的情况;混合高斯背景减除法在背景比较复杂或是光照强度较强的环境中会出现大量背景点被误检为前景点的情况;VIBE 算法基本可以实现完整准确地运动目标检测,但是当

运动目标位于强光照下时会出现漏检的情况,例如图 4 中的(n),(o);在图 4 中平均背景法只检测出少部分的运动前景,且有大量误检像素点;在图 5 中最终检测到的前景不完整;在图 6 中平均背景法出现了大量的误检点.本文算法在准确性和完整性方面略优于 VIBE 算法,但有时也会出现少量背景像素被误检为前景的情况,例如图 4 中的(t),(u).

为了定量地分析仿真结果,仿真结果采用通用的评估指标查准率(Precision, Pre)和查全率(Recall, Re)进行比较.其中查全率是检测的正确数与手工标注总数的比值;查准率是检测的正确数和检测总数的比值.两个指标的值同时较高时说明前景检测的效果更好.五种方法在不同视频集上的查全率和查准率如表 1 所示.

表 1 查全率(Re)和查准率(Pre)比较

	评价指标	walking	fight	pedestrians	平均值
三帧差分	Re/%	10	31	42	28
	Pre/%	5	56	48	36
GMM	Re/%	86	81	88	85
	Pre/%	3	2	2	2
VIBE	Re/%	42	59	72	58
	Pre/%	17	59	62	46
平均背景法	Re/%	21	37	17	25
	Pre/%	7	79	10	32
本文算法	Re/%	61	76	79	72
	Pre/%	27	81	67	58

从表 1 可以看出,混合高斯背景减除法的查全率比较高但是查准率却非常的低,这是因为混合高斯背景减除法在运动目标检测过程中将大量背景点误检为前景点;本文算法的查全率比三帧差分法高出 60%,查准率高出 38%;平均背景法的查准率与查全率跟三帧差分法大致相同;与 VIBE 算法相比本文算法的查全率与查准率均略高于 VIBE 算法.因此,综合来看本文算法在背景较复杂的环境中准确性和完整性要优于其他四种运动目标检测算法.

为了分析本文算法的快速性,本文以时间复杂度为评价指标对五种运动目标检测算法在三组视频上进行了比较,比较结果如表 2 所示.

表 2 五种方法在不同视频上的平均检测时间(t)

	walking	fight	pedestrians	平均值
VIBE	79.55s	55.03s	59.89s	64.82s
GMM	5.42s	3.48s	3.33s	4.08s
平均背景法	1.48s	1.26s	2.09s	1.61s
三帧差分	1.02s	1.41s	0.95s	1.12s
本文算法	6.50s	1.71s	4.13s	4.11s

通过对比可以发现三帧差分法、混合高斯背景减除法、平均背景法和本文算法都可以很快地检测出运动目标,VIBE 算法则需要较长时间才能检测出运动目标.由此看来,本文算法能够满足快速检测出运动目标的要求,且本文算法比较简单易于硬

件实现.

5 结束语

本文通过将经均值背景建模所得的背景加入到三帧差分中,避免了背景像素点对于前景检测的影响,消除了传统的三帧差分法在检测过程中存在的“空洞”问题,能够准确完整的提取运动目标,并且本文算法比较简单能够快速的检测到运动目标,易于硬件实现.本文算法的不足在于当运动目标处于光照较强的环境中时会出现误检,因此后续的工作将对算法进行改进使得算法具有更优的性能.

参考文献

[1] 黄凯奇,陈晓棠,康运锋.智能视频监控技术综述[J].计算机学报,2015,38(6):1 093-1 118.

[2] 凌志刚,赵春晖,梁彦,等.基于视觉的人行为理解综述[J].计算机应用研究,2008,25(9):2 570-2 578.

[3] 邱光能,全惠敏.基于对称差分 and 背景减的运动目标检测[J].计算机工程与应用,2014,50(13):158-162.

[4] 谢红,袁博,解武.LK 光流法和三帧差分法的运动目标检测[J].应用科技,2016,43(3):23-33.

[5] 袁国武,陈志强,龚健,等.一种结合光流法与三帧差分法的运动目标检测算法[J].小型微型计算机系统,2013,34(3):668-671.

[6] 邵奇可,周宇,李路,等.复杂场景下自适应背景减除算法[J].中国图象图形学报,2015,20(6):756-763.

[7] 王占凤,郭星,徐秋月.基于改进的混合高斯模型背景减除算法[J].河南工程学院学报(自然科学版),2013,25(3):65-68.

[8] 周晓,方玖琳,郑定超,等.基于三帧差分 and 滑动平均背景的运动目标检测[J].计算机测量与控制,2016,24(5):32-38.

[9] 孙明玉,丁莹,李文辉.一种自适应阈值的运动目标提取算法[J].计算机应用研究,2010,27(6):2 380-2 383.

[10] 魏洪涛,李瑾,吴细秀.融合帧差和 VIBE 的运动目标检测算法[J].计算机应用研究,2016,33(5):60-65.

[11] Sandeep Singh Sengari,Susanta Mukhopadhyal. A novel method for moving object detection based on block based frame differencing[C]// 3rd Int'l Conf. on Recent Advances in Information Technology. Dhanbad: Department of Computer Science and Engineering Indian School of Mines,2016:50-56.

[12] 魏玮,吴琪.三帧差结合改进高斯建模的运动目标检测算法[J].计算机工程与设计,2014,35(3):949-952.

[13] 赵光明,韩光,李晓飞,等.基于融合帧间差的改进vibe方法[J].计算机技术与发展,2015,25(3):76-80.

[14] 陈俊超,张俊豪,刘诗佳.基于背景建模与帧间差分的目标检测改进算法[J].计算机工程,2011,37(S):171-173.

[15] 杨国亮,鲁海荣,丰义琴.基于帧间相似性约束鲁棒主成分分析模型的运动目标检测[J].计算机应用与软件,2016,33(1):142-146.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2018)01-0154-06

基于 MQTT 的物联网系统 文件传输方法的实现

张玉杰, 刘 丽, 冯春倩, 张婷婷

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对物联网系统中设备与设备之间的文件传输需求,结合 MQTT 协议在物联网系统中的应用特点,提出了一种基于 MQTT 协议的文件传输方案,在文件拆分传输基础上增加应答、重传等机制,解决了 MQTT 协议在实现文件传输时硬件设备资源有限、传输过程中信道占用时间长、文件丢包等问题,实现了文件上传和下载等功能.最后通过搭建硬件平台,对文件传输的功能和可靠性进行测试,实验结果表明该文件传输方案可靠性好,适应于物联网系统中设备之间的远程文件传输.

关键词:物联网; 文件传输; MQTT; 应答确认; 超时重传

中图分类号:TP368.2 **文献标志码:**A

Implementation of file transfer method for Internet of things system based on MQTT

ZHANG Yu-jie, LIU Li, FENG Chun-qian, ZHANG Ting-ting

(College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China)

Abstract: Aiming at the requirement of file transfer between equipment and equipment in Internet of things system, combined with the application characteristics of MQTT protocol in Internet of things system, a file transfer scheme based on MQTT protocol is proposed, the confirmation reply, timeout retransmission mechanism is added on the basis of file split transmission to solves the problem during the MQTT protocol in fulfilling the file transfer that has limited resource resources, the channel takes a long time in the transmission process and packet, to achieve the file upload and download functions. Finally, the function and reliability of the file transfer are tested by setting up the hardware platform. The experimental results show that the file transfer scheme is reliable, and it is suitable for the remote file transfer between the devices in the Internet of things system.

Key words: Internet of things; file transfer; MQTT; the confirmation reply; timeout retransmission

* 收稿日期:2017-08-25

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2017GY-091); 西安市科技计划项目(2017068CG/RC031(SXKD006))

作者简介:张玉杰(1966—),男,陕西咸阳人,教授,硕士生导师,研究方向:信息采集与处理、模式识别、嵌入式系统开发

0 引言

MQTT (Message Queue Telemetry Transport, 消息队列遥测传输) 协议以其开销小、及时性好和可靠性高等优势在物联网系统中得到广泛的应用^[1], 其基于主题的发布订阅模型, 可方便实现物联网系统中节点设备一对一, 一对多的消息通信^[2]. 在物联网系统中, 常存在设备节点参数配置、设备与设备之间需要共享信息量较大的数据的场合^[3], 而这类文件数据大小仅为几十 kB 的等级. 因此, 提供一种开销小、可靠性高、简单灵活的文件传输方案就显得尤为必要.

TFTP 协议常被用于解决资源有限的嵌入式系统中的文件传输^[4], 将通信双方一方设置为客户端模式, 另一方为服务器模式, 即可实现设备到设备之间的文件传输. 由于物联网系统中终端节点设备大都分散在不同区域的局域网内, 使用该种方式, 难以避免通信过程中设备 IP 动态分配和内网穿透的问题. 若采取在公网中建立文件服务器, 设备做客户端的方式实现设备与设备的文件传输^[5], 需要系统额外增加文件服务器和文件消息通知功能, 增加了系统的复杂程度.

针对传统文件传输方法难以适应物联网系统设备到设备之间文件传输的场合的问题, 本文利用 MQTT 协议在物联网系统中设备与设备间消息通信的优势, 在 MQTT 通信的基础上, 通过文件拆分传输的方式, 能够快速实现物联网系统中设备到设备间的小文件传输, 具有实际应用价值.

1 文件传输方案的设计

1.1 文件传输问题分析

MQTT 是基于 TCP/IP 的即时通讯协议, 采用轻量级基于代理的发布/订阅式消息传输模式. 其结构如图 1 所示, 由 MQTT 客户端和服务端组成^[6]. 本文提出的基于 MQTT 协议的文件传输系统中, 通信的双方既可以是数据的发送方也可以是数据的接收方, 均属于 MQTT 客户端, 而 MQTT 代理服务器作为文件传输过程中的中转站, 不作为文件传输的对象进行考虑.

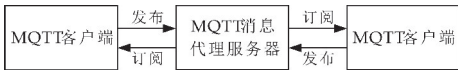


图 1 MQTT 协议基于主题发布/订阅通信结构图

MQTT 协议是一种针对小数据量消息传输的轻量级协议, 消息体主要由三部分组成: 固定报头, 可变报头和有效载荷, 固定报头是每个命令消息都必须包含的部分, 长度固定为 2bytes, 最大可表示的消息长度范围为 0~256 Mbyte^[7]. 虽然协议规定 MQTT 消息体中最大可以发送的字节数为 256 Mbyte, 但是若直接以最大长度进行文件传输, 会存在以下问题:

(1) 设备端在实现文件传输过程中, 需要开辟缓冲区存放所要发送的数据, 当传输的数据较大时, 相应的缓冲区的容量将会增大, 而工作在物联网底层的小型嵌入式硬件设备的资源是有限的^[8], 其内存资源很难满足需求;

(2) 由于文件传输系统中用于 MQTT 通信的通道是单一的, 若以最大长度进行文件传输, 当文件较大传输时间较长时, 传输通道将会被长时间占用, 从而无法保证系统中其它使用 MQTT 协议传输的业务消息的及时传输.

(3) MQTT 协议适应于工作在带宽低、网络环境不稳定的物联网环境中. 一旦出现网络故障等原因造成的文件传输出错现象, 由于 MQTT 协议本身不具备断点续传等功能^[9], 在恢复新一次文件传输时, 之前已经传输的文件数据将会丢弃, 造成了流量的浪费, 也降低了整个文件传输的效率.

因此, 需要综合考虑设备的硬件存储资源、传输通道占用情况、文件传输效率等多个因素, 设计基于 MQTT 协议的文件传输方法.

1.2 文件传输方案设计

针对上面的分析, 基于 MQTT 协议的文件传输方法, 以 MQTT 通信为基础^[10], 使用文件拆分传输方式进行文件传输, 在此基础上增加应答、重传等机制, 目的在于弥补文件拆分传输过程中可能会出现丢包现象, 从而增强文件传输的可靠性.

文件拆分传输包含以下几个环节: 提取信息-拆分-传输-接收-组装-检查. 为确保文件传输的可靠性, 通信过程中, 一方传输数据并接收应答, 另一方接收数据并给出应答. 并且通信双方各自实现超时重传, 若发送方超时将重新发送上次的数据包, 若接收方超时, 则将重传应答数据包. 图 2 为基于 MQTT 协议的文件传输方法的实现过程. 该文件传输方案描述了发送设备端向接收设备端传送文件的基本过程, 主要包括文件传输请求阶段、文件数据传输阶段、文件传输结束阶段三个阶段.

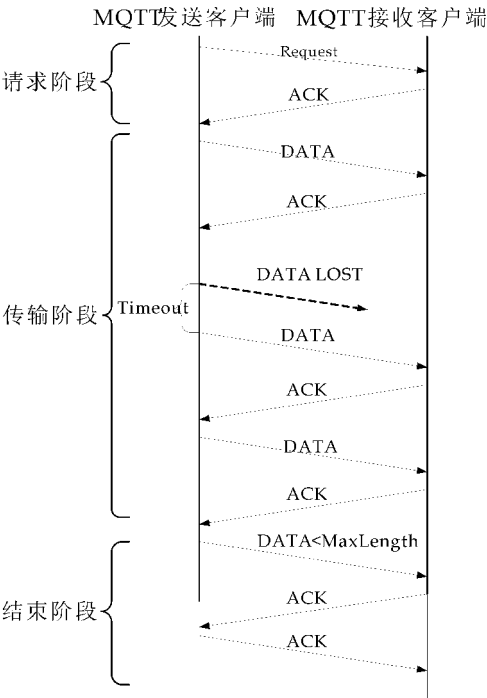


图 2 基于 MQTT 协议的文件传输方法的实现过程

文件传输请求阶段:发送方提取有关发送文件的大小属性,优先向接收方发送文件属性消息作为发起文件传输的请求,接收方接收并保存文件属性消息,读取文件大小,判断硬件资源是否满足,若满足则回复应答包,表示文件传输过程建立,进入文件数据传输阶段.文件数据传输阶段:发送方向接收方发送文件数据,等待接收方回复的应答包,超时后重发未被确认的数据包;接收方接收到数据后,回复文件数据包正确或者错误;当数据长度小于定义的最大数据包长度,则表示传输结束,接收方成功接收到最后一帧文件数据包后,进入文件传输结束阶段.

文件传输结束阶段:发送方向接收方发送最后一帧文件数据包,收到来自接收方的应答包之后,回复一个确认信号,表示整个文件传输操作已经结束.

2 文件传输的软件实现

2.1 系统软件架构

根据系统文件传输的设计需求,软件部分不仅包括 MQTT 通信的实现,还包括文件数据处理,文件传输,文件存储功能的实现.系统软件设计采用分层设计的思想,软件架构如图 3 所示,由硬件驱动层、系统层、应用层三部分组成^[11].

硬件驱动层主要包含以太网收发器

LAN8720A 驱动^[12]、串口驱动、SD 卡驱动等硬件驱动程序.系统层为上层应用层文件传输服务等功能的实现提供支持,包含操作系统,网络协议栈,文件编码数据格式等.其中 FreeRTOS 操作系统实现对整个系统的任务调度和管理;LWIP 协议栈是轻量级的 TCP/IP 协议栈^[13],适应于底层资源有限的嵌入式设备,是网络通信的基础;FatFs 文件系统提供对文件进行读写^[14],删除等操作的标准接口,方便实现对 SD 卡中的文件进行管理;Base64 编码、Json 库为文件数据格式的统一规范提供支持,使文件传输方法适用于不同场合的系统.应用层为功能的实现,主要包含 MQTT 通信实现、文件传输服务实现及其它相关的应用程序.

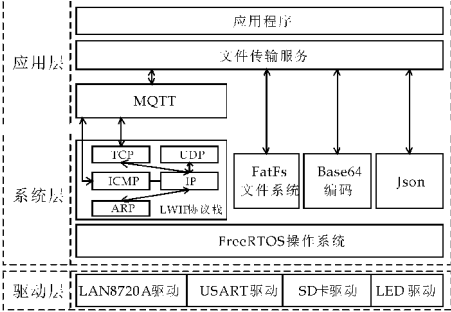


图 3 系统软件架构图

2.2 文件传输数据格式

根据文件传输的需求,将文件传输过程中数据帧主要分为以下几类:文件请求命令帧,请求应答帧,文件数据帧,数据接收应答帧,文件结束请求命令帧,结束应答帧.数据帧格式如表 1~6 所示.

表 1 文件请求命令帧格式

类型	标识符	命令类型	文件名称	文件大小
T	ID	CMD_6	FileName	FileSize

表 2 文件请求应答帧格式

类型	标识符	命令类型
T	ID	CMD_8

表 3 文件数据帧格式

类型	标识符	命令类型	文件数据	文件包大小	已上传字节数
T	ID	CMD_7	DataBuf	FileData Length	FileData Pos

表 4 文件数据应答帧格式

类型	标识符	命令类型	已接收字节数
T	ID	CMD_3	FileDataPos

表 5 文件结束请求命令帧格式

类型	标识符	命令类型
T	ID	CMD_8

表 6 文件结束请求应答帧格式

类型	标识符	命令类型
T	ID	CMD_5

在本设计中,当进行文件传输时,采用 JSON

键值对“属性,值”的形式^[15],来对文件传输的数据帧进行封装。为避免二进制文件直接嵌入在 JSON 字符串流中传输而破坏 JSON 字符串原有格式的问题,系统采用 Base64 编码对源文件进行编码^[16],将二进制文件数据转换为 Base64 字符后再以 JSON 的形式进行传输。

2.3 文件传输功能实现

由于文件传输过程中请求、响应过程等具有时间的不确定性,采取了“事件驱动+状态转移”的编程思想,对设备端的文件上传功能、文件下载功能进行实现.采用该方法进行程序设计时,关键的是需要对文件上传、文件下载的状态以及驱动各状态之间跳转的事件进行划分.

2.3.1 文件上传的实现

文件上传的实现过程划分为以下状态,包含空闲、上传请求、等待请求响应、发送数据、等待回复、发送结束请求、等待结束回复、上传成功、发送错误等九个状态.具体的状态转换过程如图4所示.

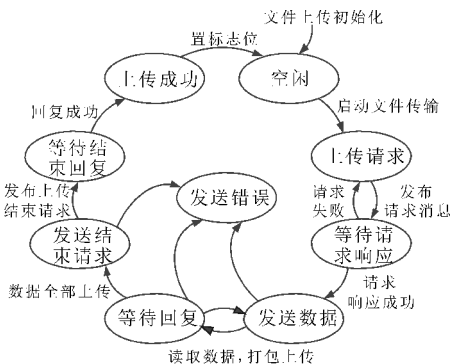


图 4 文件上传状态转换图

(1)发送端执行文件上传初始化操作后,进入空闲状态.

(2)启动文件传输事件触发状态进行跳转,进入上传请求状态.

(3)发布文件请求消息之后,进入到等待请求响应状态.

(4)若接收到拒绝请求回复,则返回至上传请求状态,若请求成功,发送文件数据命令,进入发送数据状态.

(5) 发送数据状态作为文件上传实现过程中的核心状态,通过与等待回复状态的配合,确保文件上传时确认应答以及超时重传机制的完整实现.该状态下,实现数据帧的打包、上传工作.

(6) 超时时间内,接收到数据回复后,继续返回发送数据状态;当超时时间到达,仍未接收到回复时,返回数据发送状态,重新发送上一帧数据;当数据都上传结束后,进入发送结束请求状态。

(7)发布上传结束请求后,进入等待结束回复

状态.

(8)回复成功,进入上传成功状态.

(9)上传成功状态中,置发送成功标志位,释放相关内存空间,返回至空闲状态.

2.3.2 文件下载的实现

文件下载的实现包含空闲、等待请求、准备接收、接收数据、等待文件传输结束、下载成功、下载错误等状态,具体的转换过程如图 5 所示。

(1)接收端执行文件下载初始化操作后,进入空闲状态;

(2)在空闲状态中,接收到发送端发来的文件传输请求时,启动文件下载,进入等待请求状态;

(3)若响应请求成功,则跳转至准备接收状态;
若请求响应失败,则返回至等待请求状态;

(4)当接收到文件数据命令时,进入接收数据状态:

(5)接收数据状态作为文件下载实现过程中的关键,实现文件数据的接收、保存工作,并对已接收的数据进行回复,若超时时间到达,仍未接收到数据,则重发上一帧回复应答帧.当接收到发送端的发送结束请求后,跳转至等待文件传输结束状态.

(6) 回复文件结束的请求成功后, 进入下载成功状态;

(7)文件下载状态中,置文件接收成功标志位,释放相关内存空间,返回至空闲状态.

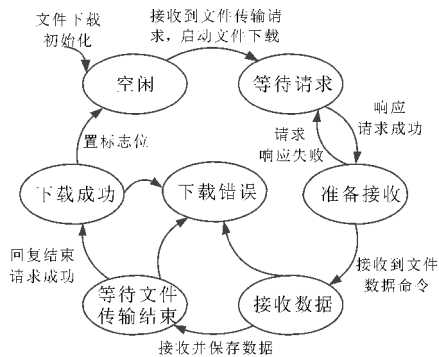


图 5 文件下载状态转换图

3 系统测试

3.1 测试平台的搭建

搭建一个完整的测试平台,对文件传输的性能进行测试。该系统包括两个 MQTT 设备端(均属于 MQTT 客户端,设备 A 发布消息的主题号为“device\A\out”,设备 B 发布消息的主题号为“device\B\out”),一个 MQTT 服务器。MQTT 服务器采用 Apache Apollo 服务器;MQTT 设备端硬件设计框图如图 6 所示,采用 STM32F407VET6 作为主控制器,选用 LAN8720A 作为以太网收发器,通过 RJ45 接口接入网络,此外还包括打印输

参考文献

[1] 许金喜,张新有. Android 平台基于 MQTT 协议的推送机制[J]. 计算机系统应用,2015,24(1):185-190.

[2] 姜妮,张宇. 基于 MQTT 物联网消息推送系统[J]. 网络新媒体技术,2014,31(2):47-51.

[3] 楼亮亮,金彦亮. 物联网设备无线固件升级技术的研究[J]. 单片机与嵌入式系统应用,2015,54(6):34-38.

[4] 李小波. 基于 ARM 的 TFTP 协议的实现[J]. 工业仪表与自动化装置,2016,18(6):4-9.

[5] 周兰凤,孟驰,彭俊杰. 一种基于云环境的文件存储策略的研究[J]. 计算机工程与科学,2016,38(2):262-268.

[6] 陈旖,许力,张美平. 适用于大规模无线传感器网的流量优化系统设计[J]. 计算机应用,2015,35(4):905-909.

[7] 温彬民. 一种基于自适应心跳机制的 MQTT 通信协议的研究与应用[D]. 广州:华南理工大学,2015.

[8] Lee S, Kim H, Hong D, et al. Correlation analysis of MQTT loss and delay according to QoS level[C]//Information Networking. Washington: IEEE Computer Society Washington,2013:714-717.

[9] Custura D. System for multicast file transfer[J]. Journal of Mobile Embedded & Distributed Systems,2012,4(1):31-37.

[10] D Thangavel,X Ma,A Valera,et al. Performance evaluation of MQTT and CoAP via a common middleware[J]. IEEE,2014,11(2):79-86.

[11] 张玉杰,郑培. KNX-TCP/IP 协议转换网关的设计与实现[J]. 自动化仪表,2014,35(12):49-52.

[12] 陈绍炜,魏刚. TMS320C6416 程序以太网远程更新技术研究[J]. 现代电子技术,2014,37(12):125-128.

[13] 孙棣华,陆旭,廖孝勇,等. 面向设备监控的 LwIP 协议栈扩展设计[J]. 电子技术应用,2013,39(6):10-13.

[14] 高兆强,王绍举,徐伟,等. FATFS 在嵌入式操作系统 FreeRTOS 中的移植与应用[J]. 现代电子技术,2017,40(6):65-67.

[15] 张为金. 资源共享与移动学习平台中若干 JSON 问题研究[D]. 西安:西安电子科技大学,2014.

[16] 罗江华. 基于 MD5 与 Base64 的混合加密算法[J]. 计算机应用,2012,32(S1):47-49.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 147 页)

[9] Wu K,Otoo E,Shoshani A. Optimizing connected component labeling algorithms[C]//Proceedings of the 19th International Conference on Information Processing in Medical Imaging. Glenwood:IEEE,2005:1 965-1 976.

[10] He L,Chao Y,Suzuki K. A run-based two-scan labeling algorithm[J]. IEEE Transactions on Image Processing,2008,17(5):749-756.

[11] He L,Chao Y,Suzuki K,et al. Fast connected-component labeling[J]. Pattern Recognition,2009,42(9):1 977-1 987.

[12] 谢宜壮,谭许彬,陈禾. 一种新的连通域标记算法[J]. 北京理工大学学报,2012,32(12):1 273-1 278.

[13] Zhao X,He L,Yao B,et al. A new connected-component labeling algorithm[J]. IEICE Transactions on Information & Systems,2015(11):2 013-2 016.

[14] 牛连强,彭敏,孙忠礼,等. 利用游程集合的标号传播实现快速连通域标记[J]. 计算机辅助设计与图形学学报,2015,27(1):128-135.

[15] Grana C,Borghesani D,Cucchiara R. Fast block based connected components labeling[C]//Proceedings of the International Conference on Image Processing. Cairo: IEEE,2009:4 061-4 064.

[16] He L,Chao Y,Zhao X,et al. Configuration-transition-based connected-component labeling[J]. IEEE Transactions on Image Processing,2014,23(2):943-951.

[17] Suzuki K,Horiba I,Sugie N. Linear-time connected-component labeling based on sequential local operations[J]. Computer Vision and Image Understanding,2003,89(1):1-23.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2018)01-0160-07

拓扑切换的多传感器网络化系统 分布式 H_∞ 滤波

池小波, 张利利, 贾新春

(山西大学 数学科学学院, 山西 太原 030006)

摘要: 研究一类带有随机切换拓扑的多传感器网络化系统的分布式 H_∞ 滤波问题. 首先提出一种新的监控机制来辨识拓扑的切换时刻, 并利用 Markov 链来建模若干拓扑模式间切换. 为了节约滤波系统的通信和计算资源, 基于拓扑切换时刻的采样输出引入一组拓扑依赖的分布式事件触发传输方案. 同时考虑主通道和冗余通道的数据丢包、拓扑切换与事件触发传输的影响, 将网络化滤波误差系统建模为一随机时滞系统. 利用 Lyapunov-Krasovskii 泛函, 给出有界实数引理使得滤波误差系统是稳定的且满足一定的衰减性能, 并提出一种事件触发参数和网络化滤波增益的协同设计方法, 最后通过仿真例子证明所设计滤波器的有效性和低能耗.

关键词: 传感器网络化系统; 分布式滤波; 事件触发传输方案; 拓扑切换

中图分类号: TP13

文献标志码: A

Distributed H_∞ filtering of multi-sensor networked systems with switching topology

CHI Xiao-bo, ZHANG Li-li, JIA Xin-chun

(School of Mathematical Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The problem of distributed H_∞ filtering for a class of multi-sensor networked system with stochastic switching topology is studied. Firstly, a new monitoring mechanism is introduced to identify the topology switching instants, and the switching of several topological modes is described by a Markov chain. To save the communication and computing resources of the proposed filtering system, a group of distributed topology-dependent event-triggered transmission schemes is introduced based on the sampled-outputs at the topology switching instants. Considering the packet dropouts both the main channel and the redundant channel, the topology switching and event-triggered transmission scheme, the networked filter error system is modeled as a stochastic time-delay system. By using a Lyapunov-Krasovskii functional, a bounded real lemma is obtained such that the filtering error system is asymptotically stable with a prescribed attenuation level. Also, a co-design method of the event-triggered parameters and the networked filter gains is proposed. Finally, an illustrative simulation is presented to demonstrate the effectiveness of the designed filter.

Key words: sensor networked systems; distributed filtering; event-triggered transmission scheme; switching topology

* 收稿日期: 2017-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(61374059); 山西省回国留学人员科研基金项目(2017-1024)

作者简介: 池小波(1984—), 男, 山西曲沃人, 讲师, 博士, 研究方向: 网络化控制系统

0 引言

随着无线传感器网络 (WSN) 在环境监测, 智能电网, 智能交通系统等领域中的广泛应用^[1], 基于传感器网络的分布式滤波或估计问题受到越来越多学者的关注^[2-4]. 分布式滤波系统中传感器自身采集数据的同时, 相邻节点间可以通过网络共享数据^[2-5]. 因此, 如何处理传感器间数据共享导致的网络特征和复杂耦合问题成为分布式滤波器设计的最重要的问题之一. 实际应用中 WSN 的网络拓扑通常受多种因素的影响, 例如节点故障、障碍物阻挡、环境以及其他网络诱导因素^[1]. 因此, 分布式滤波器的设计应考虑网络拓扑的变化^[6,7].

据作者所知, 有关拓扑切换的分布式滤波器的文献中很少有对其拓扑切换时刻的分析. 另一方面, 数据丢包, 能量和带宽约束也是在 WSN 中需要考虑的要素之一^[1]. 当两个采样数据之间存在微小波动, 或者系统状态接近平衡态时, 使用传统的周期采样传输方案会产生大量冗余包. 为了克服传统数据传输方案的缺点, 近年来, 提出了离散事件触发传输方案^[8]. 由于其能保持一定的系统性能, 同时有效的降低传输负载而受到广泛的关注, 参见文献[8-11]. 其次, 针对数据丢包问题, 大多数工作都是为了减小 WSN 中单信道丢包产生的影响^[11]. 然而, 为了保证通过事件触发机制传输的数据的可靠性, 冗余信道的加入将有助于解决丢包问题, 甚至减轻部分信道断开的影响^[12,13]. 因此, 在 WSN 中使用冗余信道来设计分布式滤波器是非常必要和重要的. 据作者所知, 关于具有冗余通道和事件

触发传输机制的多传感器网络化系统的分布式 H_∞ 滤波问题迄今少有研究.

本文研究了具有网络拓扑和事件触发传输机制的多传感器网络化系统的分布式 H_∞ 滤波问题. 主要贡献概括如下: (1) 提出了一个新的监测机制来辨识拓扑切换时刻. 并利用随机 Markov 链来表示若干拓扑模态切换过程. (2) 基于拓扑切换时刻的采样数据提出了一类分布式事件触发传输方案. (3) 同时考虑双通道数据丢包, 拓扑切换和事件触发传输方案, 将网络化滤波误差系统建模为随机时延系统. 同时提出了一种事件触发参数和滤波器增益的协同设计方法.

1 问题描述

考虑一类多传感器网络化分布式滤波系统, 如图 1 所示. 利用多个传感器节点分别采集待估计系统的输出 $y_i (i=1, 2, \dots, n)$, 并用于估计系统的信号. 图 1 中的变量参见模型 (1) 和 (2). 每个传感器节点都分别由传感器、零阶保持器 (ZOH)、滤波器、采样器、分布式数据处理器 (DDP) 和存储器组成. 其中, 传感器用于采集系统 (1) 的输出, 采样器用于采集滤波器的状态, DDP 用于检测事件触发条件来决定数据是否传输, 存储器包含多个存储单元, 可以检测新到达数据包的时间戳和 ID, 用来存储最新接收的采样状态, 同时主动丢弃非邻居节点的过时数据. 这里各节点之间依赖于 WSN 的拓扑结构进行通信. 本文引入冗余信道 2 来保证被触发滤波器状态传输的可靠性.

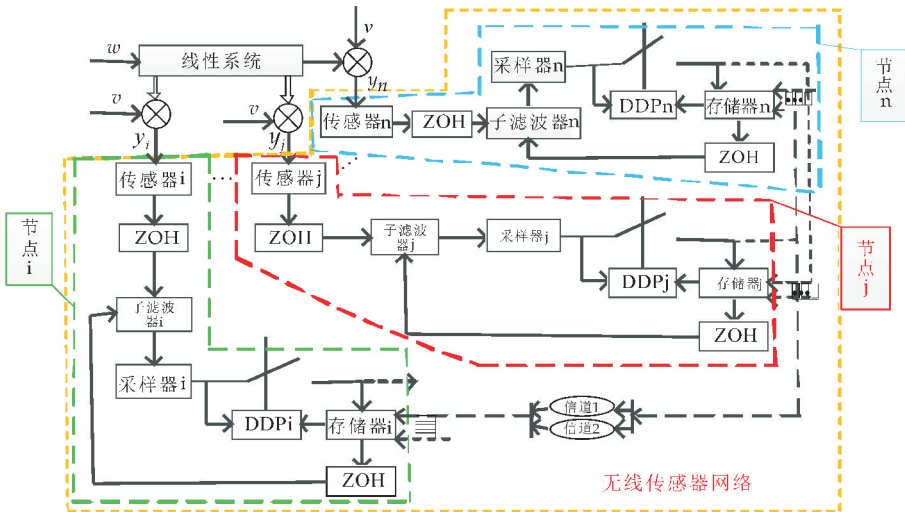


图 1 多传感器网络化分布式滤波系统

本文采用时变有向图 $G(k) = (V, E(k))$ 来表示多传感器间的通信拓扑, 其中, $V = \{1, 2, \dots, n\}$

为节点集, $E(k) \subseteq V \times V$ 为边集. 假设有向图 G 有 q 个拓扑模态, 定义拓扑切换信号 $\alpha(k): \{0, 1, 2,$

$\cdots\} \rightarrow (1, 2, \cdots, q)$, 记切换时刻为 t_k . 当 $kh \in [t_k, t_{k+1})$ 时, 定义有向图 $G(kh)$ 的邻接矩阵为 $A^{a(k)} = [a_{ij}^{a(k)}]_{n \times n}$, 其中, 当 $(i, j) \in E(k)$ 时, $a_{ij}^{a(k)} = 1$, 否则, $a_{ij}^{a(k)} = 0$. 节点 i 的所有邻居节点的集合定义为 $N_i^{a(k)}$. $L^{a(k)} = P^{a(k)} - A^{a(k)}$ 为图 $G(k)$ 的 Laplacian 矩阵, 其中, $P^{a(k)} = \text{diag}_n \{p_i^{a(k)}\}$ 为度矩阵, 对角线元素 $p_i^{a(k)} = \sum_{j=1}^n a_{ij}^{a(k)}$.

考虑如下的线性离散系统

$$\begin{cases} x(k+1) = Ax(k) + Bw(k) \\ z(k) = Mx(k) \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中: $x(k) \in R^n$ 和 $z(k) \in R^z$ 为系统状态和待估计系统信号, $w(k) \in R^w$ 为外部干扰, 满足 $w(k) \in l_2[0, \infty)$, 矩阵 A, B 和 M 是适当维数的常值矩阵, $x(0) = x_0$.

传感器 i 的噪声输出观测模型如下

$$y_i(t_k) = C_i x(t_k) + D_i v(t_k) \quad (2)$$

式(2)中: $y_i(k) \in R^y$ 是节点 i 的采样数据, $v(k) \in R^v$ 为测量噪声, 满足 $v(k) \in l_2[0, \infty)$, 假设 w 和 v 相互独立. 矩阵 C_i 和 D_i 是适当维数的常值矩阵. $t_k h, k \in N$ 表示由拓扑切换时刻决定的采样时刻.

注 许多因素可能导致网络拓扑结构频繁的改变. 因此, 这里假设传感器只在网络拓扑切换时刻进行采样是合理的. 下一小节将给出拓扑切换监测机制, 用来识别切换时刻 $t_k h$.

随机变量 $a_i(k)$ 和 $b_i(k)$ 分别表示主通道和冗余通道的数据包丢失现象, 假设 $a_i(k)$ 和 $b_i(k)$ 均为 Bernoulli 分布的随机序列, 并满足

$$\Pr\{a_i(k) = 1\} = \bar{a}_i, \Pr\{b_i(k) = 1\} = \bar{b}_i$$

上式中, \bar{a}_i 和 \bar{b}_i 为概率常数, 假设 $a_i(k)$ 和 $b_i(k)$ 是相互独立的.

1.1 拓扑切换监测机制和切换模型

无线传感器网络由分布在监测区域内的大量传感器节点组成, 如图 1 所示. 每个节点除了要采集待估计系统的数据以外, 还要将收集到的数据进行一定的处理, 之后将处理后的数据通过无线通道以单跳的方式传输至邻居节点, 但由于许多因素可能导致网络拓扑结构的改变, 因此需要对邻居节点集进行监测. 又因为无线传感器网络是以计算机为基础的数字化网络, 因此本文做如下假设:

(1) 假设每个节点的集被周期性监测, 监测时刻序列为 $Q_1 = \{0, h, \cdots, kh, \cdots\}$, 其中 $k \in N$, 传感器 i 只有在网络拓扑切换时刻才进行采样.

(2) 假设系统的采样时刻、每个滤波器的采样

时刻以及网络拓扑切换时刻是同步的, 均为 $t_k h, k \in N$, 两相邻采样间隔的上界为 $h_1 h, \sup_{k \in N} \{t_{k+1} - t_k\} \leq h_1$, 其中 h_1 为常数.

为了识别拓扑切换时刻, 本文引入如下监测机制: 在 kh 时刻, WSN 中的所有传感器节点都发送具有 ID 的 HELLO 包, 其中, 邻居节点之间通过 HELLO 包相互通信, 节点从邻居节点收到 HELLO 包, 记录下每个包中所有节点的 ID, 最后形成该节点的邻居节点集. 通过监测每个节点的邻居节点集的变化来识别拓扑切换时刻 $t_k h$.

根据上述拓扑切换监测机制, 可以获得切换拓扑时刻序列. 考虑实际应用中多传感器网络拓扑切换的随机性, 利用 Markovian 随机模型来表示拓扑模态的切换, 定义马尔科夫链 $\alpha(t_k)$ 取值于 $\Delta = \{1, 2, \cdots, q\}$, 且转移概率矩阵为 $\Pi = [\pi_{rs}]$, 其中 $r, s \in \Delta$ 表示马尔科夫模式, 其转移概率如下:

$$\text{prob}\{\alpha(t_{k+1}) = s \mid \alpha(t_k) = r\} = \begin{cases} \pi_{rs}, & r \neq s \\ \pi_{rr}, & r = s \end{cases} \quad (3)$$

式(3)中: π_{rs} 表示从拓扑模态 r 切换到拓扑模态 s 的概率, $\pi_{rs} \geq 0, \sum_{s=1}^q \pi_{rs} = 1, r, s \in \Delta$.

1.2 基于拓扑切换的分布式事件触发机制

为了使用相邻滤波器的数据来估计系统的信息同时节省 WSN 中受限资源的使用, 本文提出一个基于 WSN 的数据传输机制来收集邻居滤波器的采样数据. 具体如下:

$\mathcal{R}_i(k) :=$

$$\|\eta_i(k)\|_2^2 - \beta_i \left\| \sum_{j \in N_i^{a(k)}} (\hat{x}_i(t_{k_i}^i) - \hat{x}_j(t_{k_j}^j)) \right\|_2^2 \quad (4)$$

$$t_{(k+1)_i}^i = \inf\{t_k \mid t_k > t_{k_i}^i, \mathcal{R}_i(k) \geq 0\} \quad (5)$$

式(4)中: $\eta_i(k) = \hat{x}_i(t_k) - \hat{x}_i(t_{k_i}^i), k \in [t_k, t_{k+1}), t_k \in (t_{k_i}^i, t_{(k+1)_i}^i], \beta_i > 0$ 是阈值, $t_{k_i}^i$ 是滤波器 i 在 t_k 时刻前最新的事件触发传输时刻, 同理, $t_{k_j}^j$ 是滤波器 j 在 t_k 时刻接收节点 j 的最新状态的时刻, 即

$$k_j = \arg \min_p \{t_k^- - t_p^j \mid t_k^- > t_p^j, p \in N\}, k_i = \arg \min_p \{t_k^- - t_p^i \mid t_k^- > t_p^i, p \in N\}.$$

1.3 分布式滤波

基于事件触发传输机制和拓扑切换模型, 设计分布式滤波模型如下:

$$\begin{cases} \hat{x}_i(k+1) = A\hat{x}_i(k) + E\kappa_i(k) + \sum_{j \in N_i^{a(k)}} G_i^{a(k)} c_j(k) \\ \hat{z}_i(k) = M\hat{x}_i(k) \end{cases} \quad (6)$$

式(6)中:

$c_j(k) = a_j(k)\chi(k) - (1 - a_j(k))b_j(k)\chi(k),$
 $\chi(k) = \hat{x}_i(t_{k_i}^i) - \hat{x}_j(t_{k_j}^j),$
 $\kappa_i(k) = y_i(t_k) - C_i\hat{x}_i(t_k),$
 $\hat{x}_i(k)$ 是滤波器的状态, $\hat{z}_i(k)$ 是系统的估计信号,
 $G_i^{\alpha(k)}, E_i$ 是待设计的滤波器参数.

定义 $d_k = k - t_k, k \in [t_k, t_{k+1})$ 且满足 $0 \leq d_k \leq h_1$.

令 $\hat{x}_i(t_{k_i}^i) = \hat{x}_i(k - d_k) - \eta_i(k)$, 有
 $\eta_i^T(k)\eta_i(k) <$

$$\beta_i \sum_{j \in N_i^{\alpha(k)}} (\hat{x}_i(t_{k_i}^i) - \hat{x}_j(t_{k_j}^j))^T \sum_{j \in N_i^{\alpha(k)}} (\hat{x}_i(t_{k_i}^i) - \hat{x}_j(t_{k_j}^j)) \quad (7)$$

令 $e_i(k) = z(k) - \hat{z}_i(k), \xi(k) = \text{col}_n\{\hat{x}_i(k)\},$
 $\bar{x}(k) = \text{col}_n\{x(k)\}, \bar{\eta}(k) = \text{col}_n^i\{\eta_i(k)\},$
 $\bar{x}(k) = \text{col}_2\{\bar{x}(k), \xi(k)\}, e(k) = \text{col}_n\{e_i(k)\}$

由以上结论得到滤波误差系统如下:

$$\begin{cases} \hat{x}(k+1) = A_0\hat{x}(k) + A_1^{\alpha(k)}\hat{x}(k-d_k) + B_1^{\alpha(k)}\bar{\eta}(k) + B_2\bar{w}(k) \\ e(k) = \tilde{M}\hat{x}(k), t \in [t_k, t_{k+1}), t_k \in [t_{k_i}^i, t_{(k+1)_i}^i) \end{cases} \quad (8)$$

式(8)中: $\bar{A} = \text{diag}_n\{A\}, \bar{B} = \text{diag}_n\{B\},$
 $C = \text{diag}_n\{C_i\}, D = \text{diag}_n\{D_i\}, A_0 = \text{diag}_n\{\bar{A}\},$
 $\bar{w}(k) = \text{col}_2\{w(k), v(k-d_k)\}, \bar{E} = \text{diag}_n\{E_i\},$

$$A_1^{\alpha(k)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ \bar{E}C & G^{\alpha(k)}\tilde{L}^{\alpha(k)}W(k) - \bar{E}C \end{bmatrix},$$

$$B_2 = \begin{bmatrix} \bar{B} & 0 \\ 0 & \bar{E}D \end{bmatrix}, B_1^{\alpha(k)} = \begin{bmatrix} 0 \\ -G^{\alpha(k)}\tilde{L}^{\alpha(k)}W(k) \end{bmatrix},$$

$$G^{\alpha(k)} = \text{diag}_n\{G_1^{\alpha(k)}, \dots, G_n^{\alpha(k)}\}, \tilde{L}^{\alpha(k)} = L^{\alpha(k)} \otimes I, \tilde{M} = [\text{diag}_n\{M\} \quad -\text{diag}_n\{M\}],$$

$$\Gamma(k) = \text{diag}_n\{a_i(k)I\},$$

$$W(k) = \Gamma(k) + (I - \Gamma(k))\Upsilon(k),$$

$$\Upsilon(k) = \text{diag}_n\{b_i(k)I\}, \alpha(k) = r,$$

$$t \in [t_k, t_{k+1}), r \in \Lambda.$$

由式(7)可得

$$\bar{\eta}^T(k)\bar{\eta}(k) < (\xi(k-d_k) - \bar{\eta}(k))^T \Phi_1^{\alpha(k)} (\xi(k-d_k) - \bar{\eta}(k)) \quad (9)$$

式(9)中: $\Phi_1^{\alpha(k)} = (\tilde{L}^{\alpha(k)})^T \Phi_2 (\tilde{L}^{\alpha(k)}), \Phi_2 = \text{diag}_n\{\beta_i I\}.$

定义 针对初始条件 $\phi(0)$, 滤波误差系统(8)在 $\bar{w}(k) = 0$ 是均方指数稳定的, 假如存在常数 $\lambda > 0, 1 > \sigma > 0$ 使得

$$E\{\|\phi(k)\|^2\} \leq \lambda \sigma^k E\{\|\phi(0)\|^2\} \quad (10)$$

本文的主要目标是设计分布式 H_∞ 滤波器(6)和事件触发参数 β_i , 使得系统(8)满足以下条件:

(1) 在 $\bar{w}(k) = 0$ 时, 滤波误差系统(8)在均方意义下是指数稳定的.

(2) 在零初始条件下, 滤波误差 $e(k)$ 满足

$$\sum_{k=0}^{\infty} \|e(k)\|^2 < \gamma^2 \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \|\bar{w}(k)\|^2 \right\} \quad (11)$$

2 主要结果

2.1 分布式 H_∞ 滤波性能分析

定义如下的李雅普诺夫泛函

$$V_{\alpha(k)}(k) = \sum_{i=1}^3 V_i(k) \quad (12)$$

式(12)中:

$$V_1(k) = \hat{x}(k)^T P_{\alpha(k)} \hat{x}(k),$$

$$V_2(k) = \sum_{u=k-h_1}^{k-1} \hat{x}^T(u) Q_1 \hat{x}(u),$$

$$V_3(k) = \sum_{u=-h_1}^{-1} \sum_{v=k+u}^{k-1} h_1 \vartheta^T(v) R_1 \vartheta(v),$$

$$H_{ij} = H_i - H_j, I_2 = [0, I], P_r > 0,$$

$$r \in \Lambda, Q_1 > 0, R_1 > 0,$$

$$H_i = \begin{bmatrix} 0, \dots, 0, I, 0, \dots, 0 \end{bmatrix},$$

$$\vartheta(v) = \hat{x}(k+1) - \hat{x}(k),$$

$$\varphi_1(k) =$$

$$[\hat{x}^T(k), \hat{x}^T(k-d_k), \hat{x}^T(k-h_1), \bar{\eta}^T(k), \bar{w}^T(k)]^T$$

下面先介绍一个引理, 用于定理的证明

引理^[14] 对于给定的正整数 $m, n, \eta \in (0, 1)$

和矩阵 $W_1, W_2, R > 0$, 对定义域 R^m 上的任意向量 $\varphi(k)$ 定义函数 $f(\eta, R)$ 为

$$f(\eta, R) = \frac{1}{\eta} \varphi^T(k) W_1^T R W_1 \varphi(k) +$$

$$\frac{1}{1-\eta} \varphi^T(k) W_2^T R W_2 \varphi(k)$$

假如存在矩阵 $Y \in R^{n \times n}$ 使得 $\begin{bmatrix} R & Y \\ * & R \end{bmatrix} \geq 0$, 那么下

面的不等式成立:

$$\min_{\eta \in (0, 1)} f(\eta, R) \geq \varphi^T(k) \begin{bmatrix} W_1 \\ W_2 \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} R & Y \\ * & R \end{bmatrix} \begin{bmatrix} W_1 \\ W_2 \end{bmatrix} \varphi(k)$$

定理 1 对于给定正标量 $h_1, a_r, \bar{a}_i < 1, \bar{b}_i < 1$ ($i=1, 2, \dots, n$) 和滤波器参数 E_i, G_i^r ($r \in \Lambda$), 滤波误差系统(8)在均方意义下是指数稳定的, 并且满足给定的 H_∞ 性能 $\gamma > 0$, 假如存在实矩阵 $P_r > 0, Q_1 > 0, R_1 > 0$ 和一些具有适当维数的矩阵 Y 使得对 $\forall r \in \Lambda$ 下列不等式成立

$$\begin{bmatrix} R_1 & Y \\ * & R_1 \end{bmatrix} \geq 0 \quad (13)$$

$$\Omega_r = \begin{bmatrix} \tilde{\Xi}_1 & \tilde{\Theta}_1^T \hat{P}_s & \Theta_3^T \hat{P}_s & h_1 \tilde{\Theta}_2^T R_1 & h_1 \Theta_3^T R_1 \\ * & -\hat{P}_s & 0 & 0 & 0 \\ * & * & -\hat{P}_s & 0 & 0 \\ * & * & * & -R_1 & 0 \\ * & * & * & * & -R_1 \end{bmatrix} < 0 \quad (14)$$

$$\tilde{\Omega}_r = \begin{bmatrix} \tilde{\Xi}_1 & \tilde{\Theta}_1^T P_r & \Theta_3^T P_r & h_1 \tilde{\Theta}_2^T R_1 & h_1 \Theta_3^T R_1 \\ * & -P_r & 0 & 0 & 0 \\ * & * & -P_r & 0 & 0 \\ * & * & * & -R_1 & 0 \\ * & * & * & * & -R_1 \end{bmatrix} < 0 \quad (15)$$

式(14)中:

$$\begin{aligned} \tilde{\Xi}_1 &= H_1^T (Q_1 + \tilde{M}^T \tilde{M}) H_1 - H_3^T Q_1 H_3 - H_1^T P_r H_1 - \\ & H_4^T H_4 + (I_2 H_2 - H_4)^T \Phi_1^T (I_2 H_2 - H_4) - \\ & \gamma^2 H_5^T H_5 - \begin{bmatrix} H_{23} \\ H_{12} \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} R_1 & Y \\ * & R_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{23} \\ H_{12} \end{bmatrix}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Theta}_1 &= A_0 H_1 + \hat{A}_1^r H_2 + \bar{B}_1^r H_4 + B_2 H_5, \\ \tilde{\Theta}_2 &= (A_0 - I) H_1 + \hat{A}_1^r H_2 + \bar{B}_1^r H_4 + B_2 H_5, \\ \Theta_3 &= W_1 \tilde{A}_{12}^r H_2 + W_1 \tilde{B}_1^r H_4, \end{aligned}$$

$$\bar{A}_{12}^r = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & G^r \tilde{L}^r W \end{bmatrix}, \tilde{A}_{12}^r = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & G^r \tilde{L}^r \end{bmatrix},$$

$$A_{11} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ \bar{E}C & -\bar{E}C \end{bmatrix}, \bar{B}_1^r = \begin{bmatrix} 0 \\ -G^r \tilde{L}^r W \end{bmatrix},$$

$$\tilde{B}_1^r = \begin{bmatrix} 0 \\ -G^r \tilde{L}^r \end{bmatrix}, \hat{P}_s = \sum_{s=1}^q \pi_s P_s, r, s \in \Lambda,$$

$$W = \Gamma + (I - \Gamma)\Upsilon, \Gamma = \text{diag}_n \{a_i^- I\}, \Upsilon = \text{diag}_n \{\bar{b}_i^- I\}, W_1 = (W(I - W))^{1/2}, \hat{A}_1^r = A_{11} + \bar{A}_{12}^r.$$

证明: 考虑到切换时刻可能大于离散系统的运行时刻, 因此存在两种情况: (1) 系统的运行时刻就是切换时刻; (2) 系统的运行时刻不是切换时刻. 下面分别考虑系统运行时刻是否与随机切换时刻匹配的两种情形.

情形 1 当 $k = t_{k+1} - 1, k + 1 = t_{k+1}$ 时, 网络拓扑将发生切换, 则令 $\alpha(k) = r \in \Lambda$, 沿轨迹(8)作 $V(k)$ 的前向差分, 有

$$\begin{aligned} \Delta V_1 &= E\{V_1(k+1)\} - V_1(k) = \\ & E\{\tilde{x}(k+1)^T \hat{P}_s \tilde{x}(k+1)\} - \tilde{x}(k)^T P_r \tilde{x}(k) = \\ & \varphi_1^T(k) \{\tilde{\Theta}_1^T \hat{P}_s \tilde{\Theta}_1 - H_1^T P_r H_1 + \Theta_3^T \hat{P}_s \Theta_3\} \varphi_1(k) \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta V_2 &= E\{V_2(k+1)\} - V_2(k) = \\ & \varphi_1^T(k) \{H_1^T Q_1 H_1 - H_3^T Q_1 H_3\} \varphi_1(k) \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \Delta V_3 &= E\{V_3(k+1)\} - V_3(k) = \\ & E\{h_1^2 \vartheta^T(k) R_1 \vartheta(k) - h_1 \sum_{u=-h_1}^{-1} \vartheta^T(k+u) \end{aligned}$$

$$R_1 \vartheta(k+u)\} \quad (18)$$

其中, $\tilde{\Theta}_1, \Theta_3$ 见定理条件.

利用 Jensen 不等式的性质, 有

$$\begin{aligned} o &= -h_1 \sum_{u=-h_1}^{-1} \vartheta^T(k+u) R_1 \vartheta(k+u) \leq \\ & -\frac{h_1}{h_1 - d_k} \varphi_1^T(k) H_{23}^T R_1 H_{23} \varphi_1(k) - \\ & \frac{h_1}{d_k} \varphi_1^T(k) H_{12}^T R_1 H_{12} \varphi_1(k) \end{aligned}$$

由引理得

$$o \leq -\varphi_1^T(t) \begin{bmatrix} H_{23} \\ H_{12} \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} R_1 & Y \\ * & R_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{23} \\ H_{12} \end{bmatrix} \varphi_1(t) \quad (19)$$

由式(18)和(19), 可得

$$\begin{aligned} \Delta V_3 &\leq \varphi_1^T(k) \{h_1^2 \Theta_2^T R_1 \Theta_2 + h_1^2 \Theta_3^T R_1 \Theta_3 - \\ & \begin{bmatrix} H_{23} \\ H_{12} \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} R_1 & Y \\ * & R_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{23} \\ H_{12} \end{bmatrix}\} \varphi_1(k) \end{aligned} \quad (20)$$

式(20)中, $\Theta_2 = (A_0 - I) H_1 + \hat{A}_1^r H_2 + \bar{B}_1^r H_4$.

当 $\bar{w}(k) = 0$ 时, 由(16)~(20)和约束条件(9)

可得

$$\Delta V(k) \leq \varphi_1^T(k) \Sigma_r \varphi_1(k) \quad (21)$$

式(21)中:

$$\begin{aligned} \Sigma_r &= \Xi_1 + \Theta_1^T \hat{P}_s \Theta_1 + h_1^2 \Theta_2^T R_1 \Theta_2 + \\ & h_1^2 \Theta_3^T R_1 \Theta_3 + \Theta_3^T \hat{P}_s \Theta_3, \\ \Xi_1 &= H_1^T Q_1 H_1 - H_3^T Q_1 H_3 - H_1^T P_r H_1 - \\ & H_4^T H_4 - \begin{bmatrix} H_{23} \\ H_{12} \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} R_1 & Y \\ * & R_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{23} \\ H_{12} \end{bmatrix} + \\ & (I_2 H_2 - H_4)^T \Phi_1^T (I_2 H_2 - H_4) \end{aligned}$$

由(14)式和 Schur 补引理可知 $\Sigma_r < 0$, 因此, 有

$$\Delta V(k) < -\lambda_{\min}(-\Sigma_r) \|\varphi_1(k)\|^2 \quad (22)$$

其中, $\lambda_{\min}(-\Sigma_r)$ 是 $-\Sigma_r$ 的最小特征值. 根据文献[15]的引理 1 可知, 滤波误差系统(8)是均方意义下指数稳定的.

接下来, 将进行分布式 H_∞ 滤波性能分析, 假设在零初始条件下, 利用(20)有

$$\begin{aligned} J_N &= \sum_{k=0}^N e^T(k) e(k) - \gamma^2 \bar{w}^T(k) \bar{w}(k) = \\ & \sum_{k=0}^N \{e^T(k) e(k) - \gamma^2 \bar{w}^T(k) \bar{w}(k) \\ & [V(k+1) - V(k)]\} - V(N+1) \leq \\ & \sum_{k=0}^N [e^T(k) e(k) - \gamma^2 \bar{w}^T(k) \bar{w}(k) + \Delta V(k)] \leq \\ & \sum_{k=0}^N \varphi_1^T(k) \tilde{\Sigma}_r \varphi_1(k) \end{aligned} \quad (23)$$

式(23)中:

$$\begin{aligned} \tilde{\Sigma}_r &= \tilde{\Xi}_1 + \tilde{\Theta}_1^T \hat{P}_s \tilde{\Theta}_1 + \Theta_3^T \hat{P}_s \Theta_3 + \\ & h_1^2 \tilde{\Theta}_2^T R_1 \tilde{\Theta}_2 + h_1^2 \Theta_3^T R_1 \Theta_3, \end{aligned}$$

由(14)式和 Schur 补引理可知 $\tilde{\Sigma}_r < 0$, 即意味

着 $J_N < 0$, 因此在零初始条件下式(11)成立.

情形 2 当 $k \in [t_k, t_{k+1} - 1], k + 1 \neq t_{k+1}$ 时, 网络拓扑保持不变, 类似情形 1 的证明, 可以得到式(15). 证毕.

根据定理 1, 下面将给出分布式滤波(6)的设计方法.

2.2 滤波器参数设计

定理 2 对于给定正标量 $h_1, a_r, \bar{a}_i < 1$ 和 $\bar{b}_i < 1 (i=1, 2, \dots, n)$, 假如存在实矩阵 $P_r > 0 (r \in \Delta)$, $Q_1 > 0, R_1 > 0, \hat{E} = \text{diag}_n \{\hat{E}_i\}, \hat{G}_r = \text{diag}_n \{\hat{G}_{ir}\}, S_r = \text{diag}_{2n} \{S_{ir}\}$ 和一些具有适当维数的矩阵 Y 使得对 $\forall r \in \Delta$ 下列不等式成立

$$\begin{bmatrix} R_1 & Y \\ * & R_1 \end{bmatrix} \geq 0 \quad (24)$$

$$\hat{\Omega}_r = \begin{bmatrix} \hat{\Xi}_1 & \hat{\Theta}_1^T & \hat{\Theta}_3^T & h_1 \hat{\Theta}_2^T & h_1 \hat{\Theta}_3^T \\ * & Z_1 & 0 & 0 & 0 \\ * & * & Z_1 & 0 & 0 \\ * & * & * & Z_2 & 0 \\ * & * & * & * & Z_2 \end{bmatrix} < 0 \quad (25)$$

$$\tilde{\Omega}_r = \begin{bmatrix} \tilde{\Xi}_1 & \tilde{\Theta}_1^T & \tilde{\Theta}_3^T & h_1 \tilde{\Theta}_2^T & h_1 \tilde{\Theta}_3^T \\ * & Z_3 & 0 & 0 & 0 \\ * & * & Z_3 & 0 & 0 \\ * & * & * & Z_2 & 0 \\ * & * & * & * & Z_2 \end{bmatrix} < 0 \quad (26)$$

式(25)中:

$$\begin{aligned} \hat{\Theta}_1 &= S_r A_0 H_1 + S_r \hat{A}_1^T H_2 + S_r \bar{B}_1^T H_4 + S_r B_2 H_5, \\ \hat{\Theta}_2 &= S_r (A_0 - I) H_1 + S_r \hat{A}_1^T H_2 + S_r \bar{B}_1^T H_4 + S_r B_2 H_5, \\ \hat{\Theta}_3 &= S_r W_1 \hat{A}_{12}^T H_2 + S_r W_1 \bar{B}_1^T H_4, Z_1 = a_r^2 \hat{P}_s - 2a_r S_r, \\ Z_2 &= a_r^2 R_1 - 2a_r S_r, Z_3 = a_r^2 R_r - 2a_r S_r. \end{aligned}$$

则分布式滤波器(6)在给定的 H_∞ 性能下是可解的, 且滤波器增益 $G_i^{e(i)}, E_i$ 表达式如下:

$$G_{ir} = S_{(n+i)r}^{-1} \hat{G}_{ir}, E_i = S_{(n+i)}^{-1} \hat{E}_i.$$

证明: 在定理 1 中, 令 $P_r = S_r = \text{diag} \{S_{ir}\}$, 定义 $\hat{G}_{ir} = S_{(n+i)r} G_{ir}, \hat{E}_i = S_{(n+i)} E_i, Z_3 = \hat{P}_s^{-1} S_r, Z_4 = R_1^{-1} S_r, J_r = \text{diag} \{I, I, I, I, I, Z_3, Z_3, Z_4, Z_4\}$, 在式(14) 两边分别左乘和右乘 J_r , 使用 Schur 补引理得到式(25), 其中利用 $(a_r R - S_r)^T R^{-1} (a_r R - S_r) \geq 0$ 来解决非线性项. 同理可得式(26). 证毕.

3 仿真例子

考虑下面的离散线性系统

$$\begin{cases} x(k+1) = \begin{bmatrix} -0.2 & -0.5 \\ 1.5 & -1 \end{bmatrix} x(k) + \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} w(k) \\ z(k) = [0.5 \quad 0.5] x(k) \end{cases} \quad (27)$$

其中, 系统初始状态为 $x_0 = [1.3 \quad 2.5]$, 外部干扰选取 $w(k) = e^{-2k}$. 利用 3 个传感器节点分别采集待估计系统的输出, 每个传感器的量测模型为(2), 其中 $C_1 = [-0.1 \quad 1], C_2 = C_3 = [-2 \quad 1], D_1 = D_2 = 1, D_3 = 0.15, v(k) = e^{-k} \sin(2k)$.

假设网络在以下两个拓扑模式下进行切换, 其邻接矩阵对应如下:

$$A_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad A_2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Markov 切换转移矩阵 $\Pi = \begin{bmatrix} 0.4 & 0.6 \\ 0.3 & 0.7 \end{bmatrix}$, 其切换规

则如图 2, 令采样周期 $t_k = \begin{cases} 0.1 \text{ s } k=1, 3, 5, \dots \\ 0.05 \text{ s } k=2, 4, 6, \dots \end{cases}$ 则可得最大采样周期 $h_1 = 0.1 \text{ s}$, 选取事件触发参数 $\beta_1 = \beta_2 = 0.01, \beta_3 = 0.1$ 和参数 $a_1 = a_2 = 1, \bar{a}_i = \bar{b}_i = 0.5 (i=1, 2, 3), \gamma = 40$. 使用 Matlab Yalmip, 根据定理 2 可求得滤波器参数

$$G_{11} = \begin{bmatrix} 0.005 \ 5 & 0.074 \ 3 \\ 0.006 \ 7 & 0.038 \ 3 \end{bmatrix}, E_1 = \begin{bmatrix} -0.240 \ 0 \\ -0.590 \ 6 \end{bmatrix},$$

$$G_{21} = \begin{bmatrix} 0.007 \ 7 & 0.066 \ 0 \\ 0.007 \ 8 & 0.033 \ 9 \end{bmatrix}, E_2 = \begin{bmatrix} 0.064 \ 5 \\ 0.033 \ 9 \end{bmatrix},$$

$$G_{31} = \begin{bmatrix} 0.004 \ 9 & 0.075 \ 9 \\ 0.006 \ 5 & 0.039 \ 0 \end{bmatrix}, E_3 = \begin{bmatrix} 0.003 \ 0 \\ 0.002 \ 0 \end{bmatrix},$$

$$G_{12} = \begin{bmatrix} 0.003 \ 9 & 0.059 \ 0 \\ 0.006 \ 6 & 0.033 \ 8 \end{bmatrix},$$

$$G_{22} = \begin{bmatrix} 0.005 \ 8 & 0.052 \ 9 \\ 0.007 \ 6 & 0.030 \ 1 \end{bmatrix},$$

$$G_{32} = \begin{bmatrix} 0.003 \ 5 & 0.060 \ 3 \\ 0.006 \ 4 & 0.034 \ 5 \end{bmatrix}.$$

基于以上参数和事件触发条件(4), 利用 Matlab 中的 Simulink 模块进行仿真, 其中实际输出 $z(k)$ 和各个滤波器的输出估计值如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 从 12 s 之后系统输出信号及其各滤波器估计值的轨迹基本重合, 说明本文所设计的方法是有效的. 图 4 表示了三个滤波器节点的两个连续传输时刻之间的时间间隔, 基于文献[8]中的方法, 可计算出 3 个滤波器之间的数据包传输率约为 60.32%, 这意味着通讯资源可节省 39.68%, 由此可以看出采用事件触发策略可以减少数据传输率.

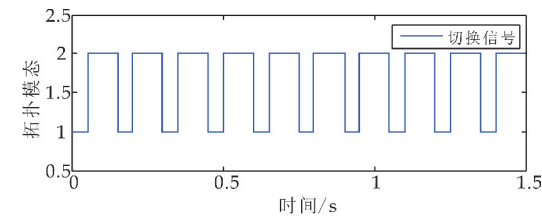


图 2 传感器网络的拓扑模式切换策略

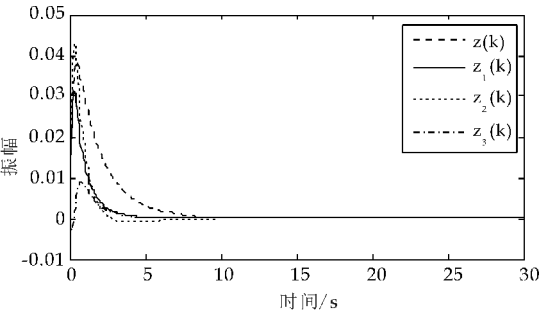


图 3 系统输出信号及其估计值

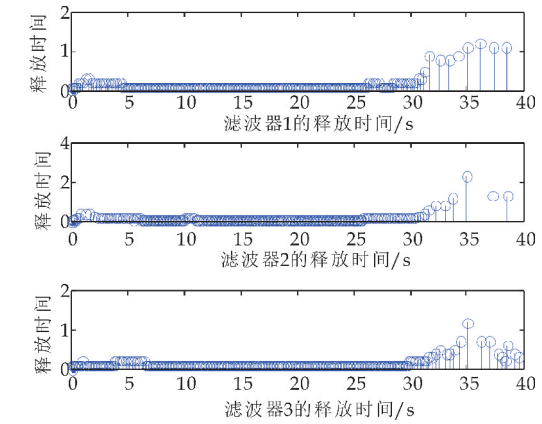


图 4 两个连续释放时刻的释放时间间隔

4 结论

本文研究了一类具有丢包、拓扑切换和事件触发方案的 WSN 下的分布式滤波问题,并提出了一种滤波器增益和触发参数的协同设计方法.接下来将进一步研究具有采样机制和拓扑切换异步的传感器网络系统的分布式滤波问题.

参考文献

[1] Yick J, Mukherjee B, Ghosal D. Wireless sensor network survey[J]. Computer Networks, 2008, 52(12): 2 292-2 330.
[2] Ge X H, Han Q L, Jiang X F. Distributed H_{∞} filtering of sensor networks with/without asymmetric intercommunication delays[C]//2013 IEEE International Symposium

on Industrial electronics, Taiwan: IEEE Industrial Electronics Society, 2013: 1-6.
[3] Matei I, Baras J S. Consensus-based linear distributed filtering[J]. Automatica, 2012, 48(8): 1 776-1 782.
[4] Ding D R, Wang Z D, Shen B. Recent advances on distributed filtering for stochastic systems over sensor networks[J]. International Journal of General Systems, 2014, 43(3-4): 372-386.
[5] Zhang X M, Han Q L, Yu X H. Survey on recent advances in networked control systems[J]. IEEE Transactions on Industrial Informatics, 2016, 12(5): 1 740-1 752.
[6] Liu B, Zhang X M, Han Q L. Event-triggered distributed H_{∞} filtering for networked systems with switching topologies[C]//2015 IEEE 13th International Conference on Industrial Informatics, Cambridge, United Kingdom: IEEE Industrial Electronics Society, 2015: 162-167.
[7] 于海洋. 传感器网络中的分布式 H_{∞} 滤波方式[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
[8] Yue D, Tian E G, Han Q L. A delay system method for designing event-triggered controllers of networked control systems[J]. IEEE Transactions on Automatic Control, 2013, 58(2): 475-481.
[9] Zhang H, Hong Q Q, Yan H C, et al. Event-based distributed H_{∞} filtering networks of 2-DOF quarter-car suspension systems[J]. IEEE Transactions on Industrial Informatics, 2017, 13(1): 312-321.
[10] Liu Q, Wang Z D, He X, et al. Event-based recursive distributed filtering over wireless sensor networks[J]. IEEE Transactions on Automatic Control, 2015, 60(9): 2 470-2 475.
[11] Zhang H, Zheng X Y, Yan H C, et al. Codesign of event-triggered and distributed H_{∞} filtering for active semi-vehicle suspension systems[J]. IEEE/ASME Transactions on Mechatronics, 2017, 22(2): 1 047-1 058.
[12] Ding D R, Wang Z D, Shen B, et al. Envelope-constrained H_{∞} filtering with fading measurements and randomly occurring nonlinearities: The finite horizon case[J]. Automatica, 2015, 55: 37-45.
[13] Zhang L X, Ning Z P, Wang Z D. Distributed filtering for fuzzy time-delay systems with packet dropouts and redundant channels[J]. IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics: Systems, 2016, 46(4): 559-572.
[14] Park P G, Ko J W, Jeong C. Reciprocally convex approach to stability of systems with time-varying delays[J]. Automatica, 2011, 47(1): 235-238.
[15] Wang Z D, Yang F W, Liu X H, et al. Robust H_{∞} filtering for stochastic time-delay systems with missing measurements[J]. IEEE Transactions on Signal Processing, 2006, 54(7): 2 579-2 587.

【责任编辑:陈 佳】