



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0001-03

麦草热水抽提工艺研究

张素风, 杨 恒

(陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021)

摘要:对麦草制浆前的热水抽提工艺进行了研究. 实验结果表明:随着抽提温度升高,抽提时间延长,麦草得率下降,抽提液 pH 值降低,固形物含量和酸溶木素含量有所升高. 采用傅立叶红外光谱(FT-IR)和热重分析(TGA),对抽提液性能进行了表征. 红外光谱分析表明 $1\ 041\ \text{cm}^{-1}$ 处存在半纤维素的特征吸收峰;热重分析表明抽提液主要失重温度在 $150\sim 450\ ^\circ\text{C}$ 之间,其中 $259.5\ ^\circ\text{C}$ 时失重速率最大,为 $0.295\ \%/^\circ\text{C}$.

关键词:麦草;热水抽提;红外光谱;热重分析

中图分类号:TS743⁺.11

文献标识码:A

Study on hot-water extraction of wheat straw

ZHANG Su-feng, YANG Heng

(College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The process of hot-water extraction before pulping was investigated in this paper. The results indicated that as the extraction temperature and time increase, the yield of wheat straw decreases, the pH value of the extracted solution decreased, with the increase of solids content and acid soluble lignin content. After extraction, the physical and chemical properties of hot-water extract were characterized by the Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) and Thermo Gravimetric Analysis (TGA). The FT-IR shows that there is the characteristic absorption peak of hemicellulose in $1\ 041\ \text{cm}^{-1}$. The TGA show that the main weight loss temperature of the extracts is between $150\sim 450\ ^\circ\text{C}$, and the maximum weight loss rate is $0.295\ \%/^\circ\text{C}$ appeared at $259.5\ ^\circ\text{C}$.

Key words: wheat straw; hot-water extraction; FT-IR; TGA

0 引言

我国森林资源贫乏,非木材纤维原料,尤其是麦草,一直是我国重要的制浆造纸原料之一.但是,草浆造纸存在规模小、质量低以及环境污染严重等问题.随着我国环境保护力度的加强,草浆造纸企业,尤其是中小型企业面临着严峻挑战.

近年来,面对全球的资源短缺与能源危机,生

物质能源以其可再生性和环保性越来越受到研究者的重视,生物精炼技术也得到了长足发展,这为制浆造纸企业的转型升级提供了新的契机.通过制浆造纸与生物精炼技术的结合,可以在植物纤维原料蒸煮之前通过预抽提的方式,先提取出部分半纤维素.提取出的半纤维素经分离后可以通过水解、发酵制取乙醇或直接提取乙酸等化学品;抽提后的植物纤维原料仍用于制浆造纸^[1-3].这样既可以做

* 收稿日期:2012-05-13

基金项目:陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ10-14)

作者简介:张素风(1972—),女,山西省洪洞县人,教授,研究方向:功能酶与纤维资源高效利用、特种纸研发

到生物质资源的充分利用,又能为制浆造纸企业带来附加的经济效益.

本实验中,在麦草蒸煮前进行热水抽提,探讨了抽提温度、抽提时间等对麦草热水抽提的影响.通过实验得到麦草热水抽提的较佳工艺条件,并通过傅立叶红外光谱(FT-IR)和热重分析(TGA)对抽提液的物化性能进行了表征.

1 实验部分

1.1 原料与设备

原料:麦草,取自陕西西安地区,贮存期半年以上,切成 20~30 mm 长的草片,装入塑料袋中,平衡水分后备用.

设备:陕西科技大学机械厂产 ZQS1 型 15 L 电热回转蒸煮锅,内置有 4 个小罐;美国布鲁克公司产 VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪;美国 TA 公司产 Q500 型热重分析仪;美国布鲁克公司产 LAMBDA-950 型紫外分光光度计等.

1.2 实验方法

热水抽提在电热回转蒸煮锅中进行,原料为 100 g 绝干麦草.抽提后,分别测定抽提液 pH 值、固形物含量和酸溶木素含量等指标.抽提后的麦草用水洗净,平衡水分后测定得率.

红外光谱分析在 VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪上进行,采用 KBr 压片法进行制片;热重分析在 Q500 型热重分析仪上进行,升温速率为 10 °C/min,最高温度 600 °C,气体氛围为氮气.

1.3 物检

抽提后麦草得率、抽提液 pH 值、固形物含量和酸溶木素含量等均按国家标准方法进行检测.

2 结果与讨论

实验中,麦草热水抽提的工艺条件如下:液比 1:6,抽提温度分别选择 80 °C、100 °C、120 °C、140 °C 和 160 °C,抽提时间(快速升温至抽提温度后的保温时间)分别为 30 min 和 60 min.

2.1 抽提过程中抽提液 pH 值的变化规律

抽提结束后,分别取部分抽提液测定其 pH 值.抽提过程中抽提液 pH 值的变化曲线如图 1 所示.随着抽提温度升高,反应时间延长,抽提液的 pH 值逐渐下降.在抽提温度由 120 °C 升至 160 °C 的过程中,pH 值的下降最为显著.

这是由于麦草中半纤维素的含量较高,且主要是聚木糖类,容易被热水抽提出来.热水抽提破坏了半纤维素上的乙酰基、糠醛酸取代物,生成了乙酸及其它有机酸.另外,温度显著影响水的介电常

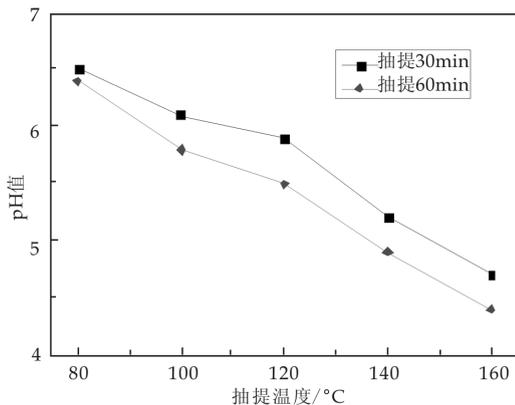


图 1 抽提液 pH 值的变化规律曲线

数,在高温作用下,水也显弱酸性.

2.2 抽提过程中抽提液固形物含量的变化规律

抽提过程中抽提液固形物含量随抽提条件的变化曲线如图 2 所示.随着抽提温度升高,抽提液固形物含量增加.在抽提温度升至 120 °C 之前,抽提液固形物含量的增加速率较慢;当抽提温度达到 120 °C 之后,固形物溶出速率有明显提高.

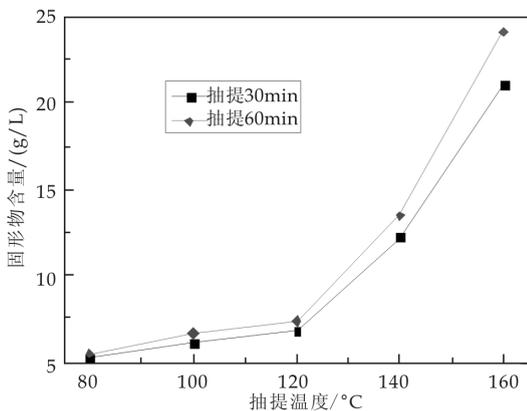


图 2 抽提液固形物含量的变化规律曲线

抽提温度在 100 °C 以下时,主要是脂肪、蜡、单宁、色素等水抽出物的溶出.随着预抽提温度升高,半纤维素溶出量增大,抽提液酸性增强,部分木素及少量纤维素也发生反应.

2.3 抽提过程中抽提液酸溶木素含量的变化规律

抽提过程中酸溶木素含量随抽提条件的变化曲线如图 3 所示.在抽提温度较低时,木素溶出量较少,但随着抽提温度升高,抽提液的酸性增强,酸溶木素含量开始增大.120 °C 至 140 °C 之间,酸溶木素含量上升最快;140 °C 以后,抽提液中酸溶木素的增加速率变缓.

由于植物纤维中的半纤维素通常是和木素以“木素-碳水化合物聚合物”(LCC)的形式结合在一起,经过热水抽提后,半纤维素部分溶出,可以提高木素的反应活性^[4].抽提温度较低时,半纤维素

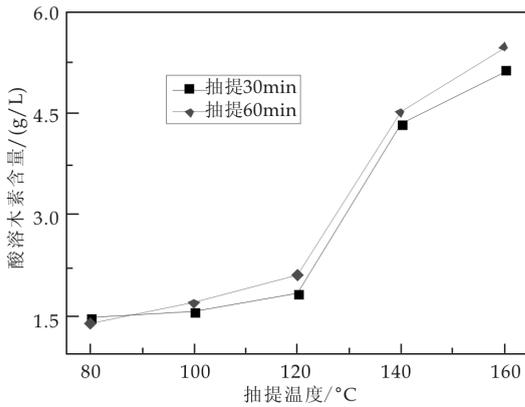


图3 抽提液酸溶木素含量的变化规律曲线

溶出较少,抽提液酸性较弱,木素溶出量也较少.随着抽提温度升高,半纤维素逐渐溶出,乙酸等有机酸的生成使得抽提液酸性增强,木素溶出量开始增大.

2.4 抽提后麦草得率随抽提工艺条件的变化规律

抽提后麦草得率随抽提工艺条件的变化曲线如图4所示.抽提温度80℃,抽提时间30min的条件下,抽提后麦草得率95.96%.随着抽提温度升高,抽提时间延长,抽提后麦草得率不断下降.抽提温度160℃,抽提时间60min时,麦草得率降至79.47%.从图4可看出,抽提温度升至140℃以上时,麦草得率随抽提温度的升高下降显著.

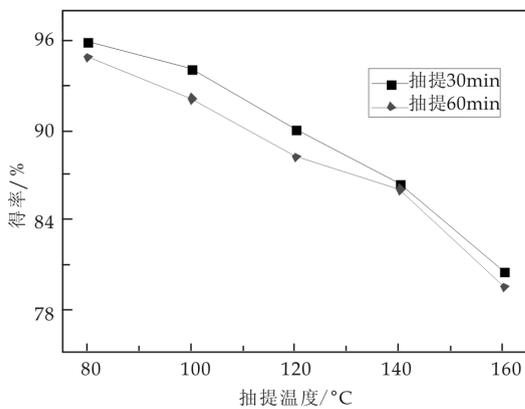


图4 抽提后麦草得率的变化规律曲线

热水抽提温度较高时,抽提液酸性增强,半纤维素和木素等溶出量增大,部分纤维素也发生水解反应,造成后续蒸煮成浆得率的损失.

2.5 抽提液的红外光谱分析

取适量的热水抽提液(抽提工艺条件为:抽提温度140℃,抽提时间60min,液比1:10),在电热恒温鼓风干燥箱中烘至绝干,干燥温度设定在80℃.然后利用KBr压片法进行制样,在VECTOR-22型傅立叶变换红外光谱仪上进行红外光谱分析,得到的红外光谱见图5所示.

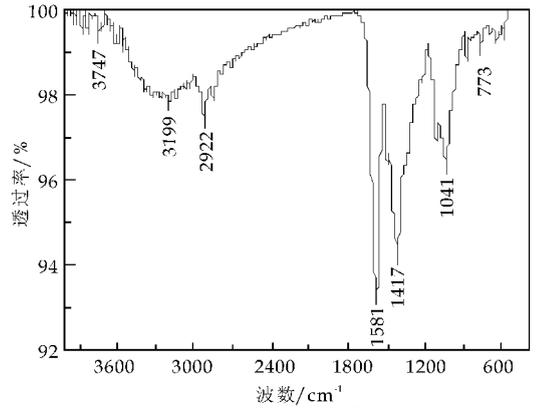


图5 抽提液的红外光谱图

3 000~3 750 cm^{-1} 范围内的吸收峰代表O-H的伸缩振动,此处强峰可能是由于样品含水所引起的.2 922 cm^{-1} 处的吸收峰可能是由于-CH₂的伸缩振动引起.1 581 cm^{-1} 处的强吸收峰说明存在C=C,可能是木素芳香环振动所引起.1 417 cm^{-1} 处的吸收峰可能是由于-CH₂的弯曲转动或者是羧酸盐的对称伸缩振动所引起的.1 170~1 000 cm^{-1} 是聚木糖的典型吸收区.1 041 cm^{-1} 处的较强吸收峰则被认为是半纤维素的特征吸收峰.650~1 000 cm^{-1} 表示C=C-H,773 cm^{-1} 处可能是 β -糖苷键的吸收峰^[5].

2.6 抽提液的热重分析

取适量的抽提液80℃温度条件下烘至绝干.在美国TA公司产Q500型热重分析仪上进行热重分析,升温速率10℃/min,最高温度600℃,气体氛围为氮气.得到的热重曲线(TG)及其对应的微分曲线(DTG)见图6所示.

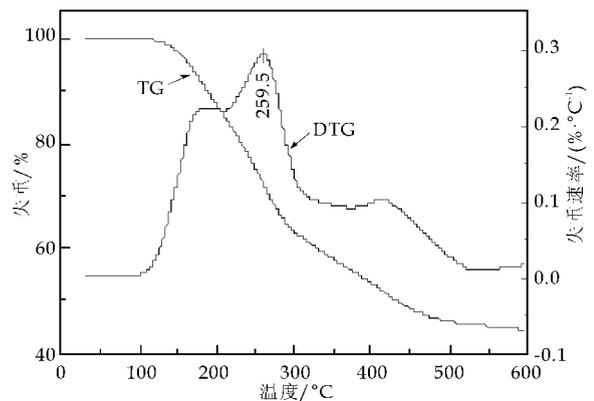


图6 抽提液的热重曲线图

在600℃温度范围内,研究了热水抽提液的质量损失随温度的变化关系.由于样品事先在电热恒温鼓风干燥箱中烘至绝干,干燥温度设定在80℃,

(下转第7页)



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0004-04

絮凝-氧化-超滤相结合法处理造纸黑液的研究

刘存海, 韩利萍, 刘刚

(陕西科技大学 化学与化工学院 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 研究采用复合絮凝技术—化学氧化—超滤技术相结合的方法处理造纸黑液. 先经复合絮凝确定最佳工艺条件: PAC-PFS-CPAM=5:2:2(体积比), pH=6.8, 测其上清液, 使废水的 COD 由 $102\ 984\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $982\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 再经 10% 的过硫酸铵氧化, COD 又降至 $203\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 最后采用自制的超滤膜离心处理, 使废水的 COD 降至 $86\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

关键词: 造纸黑液; 复合絮凝剂; 超滤法; 超滤膜

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

Study on treating papermaking black liquor by the combination of flocculation-oxidation-ultrafiltration

LIU Cun-hai, HAN Li-ping, LIU Gang

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

Abstract: This paper used compound flocculation technology-oxidation-the combination of ultrafiltration method for the treatment of papermaking wastewater. The first compound flocculation determined the optimum process conditions: PAC-PFS-CPAM=5:2:2 (the volume ratio), the pH of 6.8, take clear liquid for determination, wastewater COD index from $102\ 984\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ was reduced to $982\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; then the 10% of ammonium persulfate oxidation process, the COD index was reduced to $347\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Finally the self-regulating ultrafiltration membrane centrifuge process, wastewater COD index was dropped to $86\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: papermaking black liquor; compound flocculating agent; ultrafiltration method; ultrafiltration membranex

0 引言

近几年来,随着造纸工业的迅速发展,造纸黑液因其排放量大、COD 指数高、色度深等特点,已对环境造成了危害,严重地威胁着人们的身体健康.因而,探索一种工艺相对简单, COD 降解能力强的新型废水处理方法势在必行.传统的造纸黑液

处理方法主要有碱回收法、酸析法、LB-1 碱析法、絮凝沉淀法,以及生物处理法等^[1].絮凝法广泛应用于各种水处理系统,可以最大限度地除去废水中胶体污染物^[2],在造纸领域中广泛应用.再经氧化处理可进一步降低上清液的 COD 值^[3].而超滤分离技术是一项高效的分离、净化和浓缩技术,应用于造纸废水处理的研究已取得实质性进展,并已开

* 收稿日期:2012-05-06

作者简介:刘存海(1955—),男,陕西省周至县人,副教授,研究方向:环境化学

始进入工业化阶段^[4]。超滤是通过膜的筛分作用将溶液中大于膜孔径的大分子溶质截留,使其与溶剂及小分子组分分离的膜过程^[5]。本课题主要通过絮凝氧化处理造纸黑液,使 COD 大幅度降低,最后通过超滤离心使废水达到循环利用的要求。

1 实验部分

1.1 材料来源

造纸黑液来源:西安兄弟纸业有限公司提供,COD 值为 $102\ 984\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 值为 8.2;膜材料:树脂纤维。

1.2 主要试剂和仪器

试剂:聚合硫酸铁 PFS(工业级),焦作市应用化学研究所;阳离子聚丙烯酰胺 CPAM(工业级),化工部广州 CPAM 工程技术中心;聚合氯化铝 PAC(工业级),巩义市康源化工厂;过硫酸铵(A.R.),陕西宝化有限责任公司;氢氧化钠(C.R.),天津市科密欧化学试剂有限公司;聚乙烯醇;浓硝酸。

仪器:电热鼓风机干燥箱(上海实验仪器厂)、21 型分光光度计(上海第三分析仪器厂)、DR1010 COD 测定仪(美国 HACH)、PHS-25 数字酸度计(上海精密科学仪器有限公司)、Sartorius 塞多利斯天平(北京塞多利斯仪器系统有限公司)、YB Y-200 摇摆式高速中药粉碎机(广州市一搏机电设备有限公司)、571 型 COD 测定仪(上海精密科学仪器有限公司)、小型离心机(自制)。

1.3 实验方法

1.3.1 处理工艺条件实验

处理造纸黑液的工艺流程如图 1 所示。

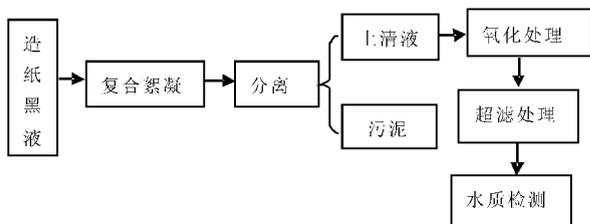


图 1 造纸黑液的工艺流程

造纸黑液先经复合絮凝处理,过滤出上清液,采用过硫酸铵进一步氧化,静置,使 COD 含量降低,最后经超滤膜离心处理,检测上清液中各项技术指标,合格后循环利用。

1.3.2 膜的制备

取少量经粉碎的树脂纤维放于 100 mL 的烧杯中,按一定比例加入 NaOH/尿素浸泡 24 h,使其褪色^[6],放入 35% 的硝酸中脱脂,蒸馏水清洗,过滤,加入一定量比例的聚乙烯醇,搅拌待其混合,制成一定浓度的纤维素粘稠液。将玻璃板经蒸馏水洗、无水乙醇超声波清洗烘干之后,用刮刀在其上面刮成一定厚度的膜,然后连同玻璃板一起浸入到凝胶浴中,使其充分凝胶,得到厚度为 2 mm 左右的透明对称膜,浸入 30% 的甘油水溶液增塑 30 min,自然晾干,待用^[7]。

1.3.3 絮凝剂的絮凝性能试验

(1) 单一絮凝剂的选择

取 8 只 200 mL 的烧杯进行编号,分别加入 100 mL 造纸黑液,再分别用移液管加入 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL、6.0 mL、7.0 mL、8.0 mL 浓度为 $10.0\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAC 溶液,调节 pH,搅拌 15 min,静置 12 h,测定上清液的 COD 值。绘制出 COD 值—絮凝剂加入量的关系曲线。同法分别绘制 COD 值对聚合硫酸铁(PFS)、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)两种絮凝剂用量的关系曲线(PAC、PFS 和 CPAM 浓度分别为 $5.0\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $8.0\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.0\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

(2) 复合絮凝剂的选择

取 8 只 100 mL 的烧杯进行编号,分别加入造纸黑液 50 mL,均加入聚合氯化铝的最佳量,再将聚合硫酸铁分别以 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL、6.0 mL、7.0 mL、8.0 mL 加入,搅拌 15 min 后静置 24 h,测定上清液的 COD 值,绘制出 COD 随絮凝剂加入量的变化曲线。以确定 PAC 与 PFS 混合使用的最佳比例和用量。

再取 8 份 50 mL 黑液按上述比例和最佳投加量加入 PAC 和 PFS,将 CPAM 分别以 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL、6.0 mL、7.0 mL、8.0 mL 加入搅拌 15 min 后静置 24 h,测定上清液的 COD 值,并绘制 COD 随絮凝剂加入量的变化曲线,最终确定 PAC、PFS 和 CPAM 混合使用的最佳比例和用量。

(3) pH 值

分别取等量的造纸黑液于烧杯中,按照(2)的实验结果,加入复合絮凝剂的最佳配比量,调节 pH 值为 4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0,测定上清液的 COD 值,并绘制出 COD 随 pH 值变化曲线,确定最佳 pH。

1.3.4 絮凝后上清液氧化效果的实验

取 8 份经复合絮凝处理的上清液 50 mL 于烧杯中,先将 pH 调节在 8.0 左右,分别加入 10% 的过硫酸铵 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL、6.0 mL、7.0 mL、8.0 mL,加热煮沸一小时左右,静置,测其 COD 值。

1.3.5 超滤膜的制备及超滤实验

分别用含聚乙烯醇 2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5% 制备的超滤膜,自制离心机,处理絮凝和氧化后的黑液,分别测定 COD 和滤渣固含量。

2 结果与讨论

2.1 单一絮凝剂对造纸废水絮凝效果分析

选用三种不同的絮凝剂 PAC、PFS、CPAM 对造纸黑液进行处理,向等量的造纸废水中分别加入单一絮凝剂,搅拌,静置过滤出上清液,测其 COD,分别确定各絮凝剂的投入最佳量,如图 2 所示。

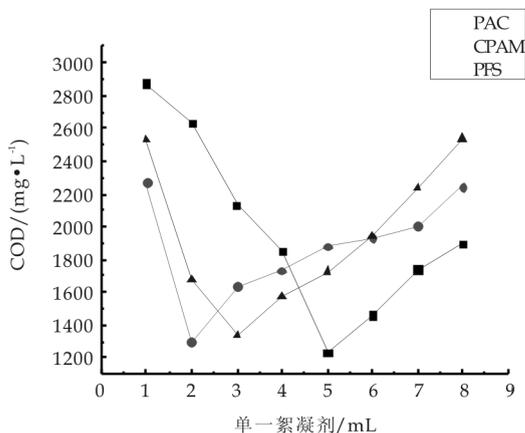


图 2 PAC、PFS、CPAM 的加入量与 COD 值的关系

按上述方法进行操作,当单独加入 PAC、PFS 时,溶液立即出现絮凝沉淀,搅拌静置一段时间,沉淀与上层清液的界面清晰;当单独加入 CPAM 溶液后,溶液没有发生明显变化,放置较长一段时间后,在少数烧杯底部和中部形成大块絮状沉淀,上清液颜色较深,故不适宜单独使用有机絮凝剂进行废水处理。

2.2 复合絮凝剂对造纸废水絮凝效果分析

由图 2 的实验结果发现:采用单一絮凝剂对造纸黑液进行处理,所形成的沉淀颗粒细小,未能形成大的絮团,且沉降速度较慢,使 COD 降低难以达到要求,因此,将絮凝剂 PAC、PFS、CPAM 进行复配,实验结果如图 3 所示。当复合絮凝的用量为 PAC : PFS : CPAM = 5 : 2 : 2 时,絮凝效果最佳,

COD 降低至 982 mg · L⁻¹。

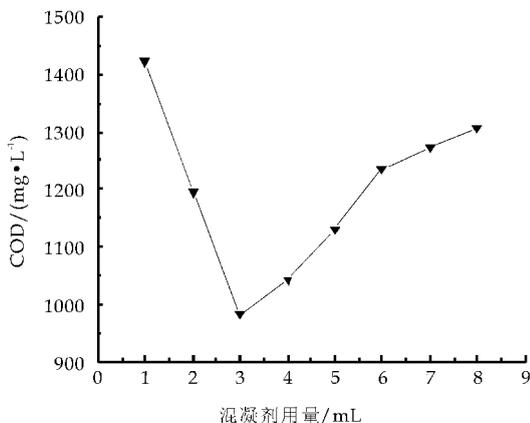


图 3 PAC、PFS、CPAM 的复合絮凝效果

2.3 复合絮凝最佳 pH 的确定

依据 2.2 所确定的复合絮凝剂的最佳配比量来处理造纸黑液,调节 pH,测其上清液的 COD 值,结果如图 4 所示。当 pH = 6.8 时,COD 值最低,效果最佳。

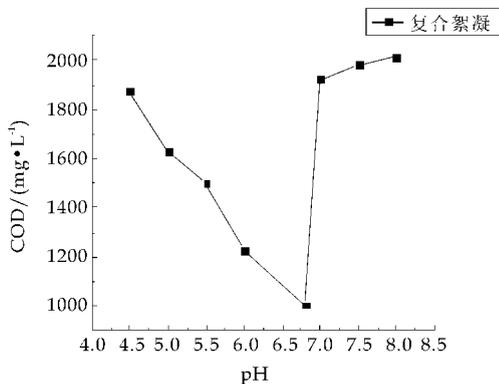


图 4 pH 对絮凝效果的影响

2.4 氧化效果分析

按 1.3.4 所述方法进行实验,用 10% 的过硫酸铵氧化处理复合絮凝后的造纸黑液,其氧化效果如图 5 所示。当过硫酸铵的加入量为 6 mL 时,上清液 COD 值最低为 203 mg · L⁻¹。随着过硫酸铵加入量的增大,COD 值几乎不变。

2.5 超滤膜效果分析

按 1.3.5 所述,采用自制的超滤膜离心机进行实验,结果如图 6 所示。对于每 20 g 树脂纤维,当聚乙烯醇的含量为 4% 时,经超滤处理后溶液中残余的滤渣固含量最少,且上清液的 COD 值最低为 86 mg · L⁻¹。主要因其孔径大小接近于超滤膜孔径(0.05 μm⁻¹nm),远大于水分子而小于造纸纤维的孔径。

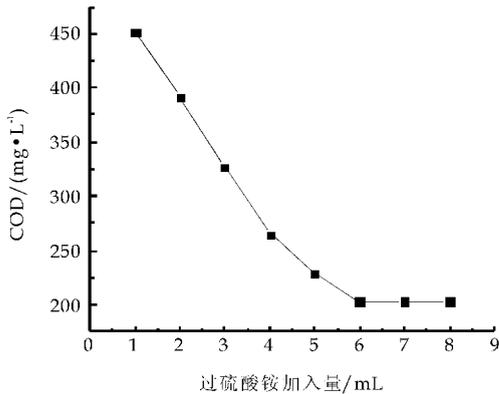


图5 过硫酸铵氧化效果

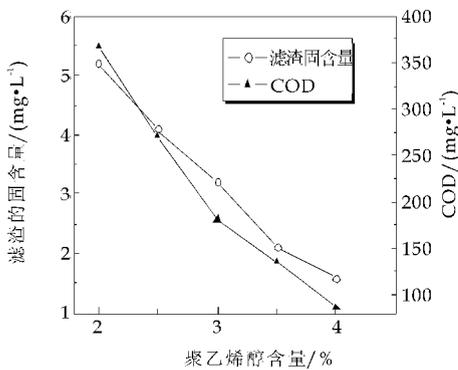


图6 聚乙烯醇含量与滤渣固含量、COD的关系

3 结论

针对西安兄弟纸业有限公司提供的造纸黑液,采用复合絮凝—化学氧化—超滤技术相结合的方法进行处理研究.实验结果表明:经处理后测其上清液,使 COD 由 $102\ 984\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $86\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率为 99.92%.黑液经处理可以循环利用,节约了大量水资源,并有效地保护了自然环境.

参考文献

- [1] 蔡涛,杨德菊.造纸工业废水治理技术的进展[J].造纸化学品,2006,18(2):28-31.
- [2] 吴红权.ZW130 混凝剂处理造纸废水[J].水处理技术,2002,28(6):357-359.
- [3] 刘存海,王廷平.造纸黑液循环利用的研究[J].陕西师范大学学报(自然科学版),2007,35(2):64-66.
- [4] 张奎,舒波.超滤技术处理造纸废水的研究与应用[J].四川环境,2010,29(2):134-137.
- [5] 朱长乐.膜科学技术[M].北京:高等教育出版社,2004:241.
- [6] 曾风采,武军.增塑剂对纤维素膜表面结构和性能的影响[J].包装工程,2006,27(1):16-17.
- [7] 吕阳成,吴影新.对 NaOH/尿素法制备纤维素膜的孔结构的控制[J].清华大学学报(自然科学版),2007,47(9):1503-1505.

(上接第3页)

所以初始阶段,失重率低.由 TG 曲线看出,抽提液主要失重温度在 $150 \sim 450\ ^\circ\text{C}$ 之间.半纤维素是由多种复合聚糖组成的,麦草中的半纤维素主要是聚木糖,其失重温度一般在 $190 \sim 350\ ^\circ\text{C}$ 之间,相比纤维素和木素要低得多.从图 6 中可以看出,当温度升至 $600\ ^\circ\text{C}$ 时,仍有 44.6% 的样品没有被分解,未分解部分可能是少量木素或部分盐类.由 DTG 曲线看出,样品在 $259.5\ ^\circ\text{C}$ 时失重速率最大,为 $0.295\ \%/^\circ\text{C}$.

3 结论

(1)随着抽提温度升高,抽提时间延长,麦草得率下降,抽提液 pH 值降低,固形物含量和酸溶木素含量升高.

(2)抽提液红外光谱分析表明 $1\ 041\ \text{cm}^{-1}$ 处存在半纤维素的特征吸收峰.热重分析表明抽提液主

要失重温度在 $150 \sim 450\ ^\circ\text{C}$ 之间,其中 $259.5\ ^\circ\text{C}$ 时失重速率最大,为 $0.295\ \%/^\circ\text{C}$.

参考文献

- [1] 于建仁,张曾,迟聪聪.生物质精炼与制浆造纸工业相结合的研究[J].中国造纸学报,2008,23(1):80-84.
- [2] Sung-Hoon Yoon, Adriaan Vaq, Heiningen. Kraft pulping and papermaking properties of hot-water pre-extracted loblolly pine in an integrated forest products biorefinery[J]. Tappi Journal, 2008, (7): 22-27.
- [3] 湛尧,翟华敏.生物精炼在造纸工业中的应用现状和前景[J].中华纸业,2008,29(2):21-23.
- [4] Su-feng Zhang. Effect of hot-water pre-extraction on alkaline pulping properties of wheat straw[J]. Advanced Materials Research, 2011, 236-238: 1174-1177.
- [5] 程合丽,詹怀宇,李兵云,等.玉米秆半纤维素的碱法提取与表征[J].中国造纸学报,2011,26(3):26-29.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0008-04

麦壳对模拟皮革废水中氨氮的吸附性能研究

丁绍兰, 贾丽娟, 刘泽航

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以天然麦壳为生物吸附剂,研究其对模拟皮革废水中氨氮的吸附性能,并考察温度、氨氮的初始浓度、麦壳吸附剂的投加量、溶液的pH,以及吸附时间等因素对吸附效果的影响.实验结果表明,实验在温度为45℃、氨氮初始浓度为50 mg/L、麦壳投加量为0.1 g、溶液pH为8、接触时间为5 h时,麦壳对氨氮的吸附去除效果最好,最大吸附量为8.144 mg/g.经1 mol/L的磷酸或氢氧化钠改性后,其氨氮吸附量反而下降.

关键词:麦壳; 氨氮; 吸附; 制革废水

中图分类号:X712

文献标识码:A

Study on adsorption performance of ammonia nitrogen in simulated tannery wastewater by wheat shell

DING Shao-lan, JIA Li-juan, LIU Ze-hang

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

Abstract: The adsorption performance of ammonia nitrogen in simulated tannery wastewater by wheat shells were investigated. The effect of temperature, the initial concentration of ammonia nitrogen, the dosage of wheat shell, the pH value of the solution and the adsorption time on the adsorption were also be discussed. The results showed that when the temperature was 45℃, the initial concentration of ammonia nitrogen was 50 mg/L, the wheat shells dosage was 0.1 g, the solution pH value was 8, the adsorption time was 5 h, the wheat shell had the best adsorption effect on ammonia nitrogen, and the maximum adsorption capacity was 8.144 mg/g. Compared with the inartificial wheat shell, the adsorption capacity of modified wheat shell was decreased.

Key words: wheat shell; ammonia nitrogen; adsorption; tannery wastewater

0 引言

水体中的氨氮是指以游离态 NH_3 和离子态 NH_4^+ 形式存在的氮. 作为营养盐污染物,氨氮在水体中含量较高时会导致水质恶化,生态系统失衡,引发富营养化危害^[1]. 皮革废水中的氨氮主要来源于脱毛、脱灰和软化等工序,使得综合制革废

水的氨氮质量浓度高达 300~600 mg/L^[2,3]. 很多方法可以有效去除废水中的氨氮,比如反渗透法、离子交换法、氨氮吹脱法、生物法、化学沉淀法、湿式催化氧化法^[4-7]等. 但是这些方法大多存在处理费用昂贵、易产生二次污染等缺点.

吸附法以其高效低耗、避免二次污染等优势在

* 收稿日期:2012-05-18

基金项目:陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:丁绍兰(1963—),女,山西省襄汾市人,教授,研究方向:清洁生产与水污染防治

水处理中已被广泛研究和应用.常用的吸附剂有以碳为原料的各种活性炭吸附剂和金属、非金属氧化物类吸附剂(如硅胶、分子筛、沸石等)^[8,9].其中,以生物质材料作为吸附剂的生物吸附法,由于材料易得、价格便宜、可再生、可降解等诸多优点,越来越受到废水处理行业的青睐和重视.

麦壳具多孔结构,具有大孔、大比表面积等特点,富含纤维素、木质素等化合物,其表面带有羟基、羧基等官能团,对阳离子污染物有较好的结合能力.Nurgul Basci 等^[10]研究了麦壳对 Cu^{2+} 的吸附效果.结果发现,pH 对吸附效果有较大的影响,当 pH 达到 5 时的吸附效果最好;麦壳对 Cu^{2+} 的去除率随着接触时间的增加而升高,随着 Cu^{2+} 初始浓度的增大而降低.

本文选用麦壳作为吸附剂,研究其对模拟皮革废水中氨氮的吸附效果,并考察接触时间、氨氮初始浓度、麦壳投加量、温度,以及溶液 pH 等因素对氨氮吸附量的影响,为寻求去除制革废水中氨氮经济合理的工艺,提供一定的理论基础.

1 试验部分

1.1 试验材料

所用天然麦壳来自附近农田,洗涤去除土壤和杂质,再用去离子水浸泡一昼夜,去除水面细小悬浮物以及可溶性物质.粉碎后过 0.5 mm 及 0.1 mm 筛,放入烘箱中,在 50 °C 下烘干备用.

1.2 试验仪器

UV759 紫外-可见分光光度计(上海精科)、TDW 温度控制仪(余姚捷达)、101-1AB 型电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特)、THZ-82 恒温振荡器(常州国华)、HY-4 调速多用振荡器(上海浦东)、PHS-25 型 pH 计(上海精科).

1.3 模拟制革氨氮废水的制备

准确称取 105 °C 干燥 2 h 的 NH_4Cl (优级纯) 3.821 5 g,用蒸馏水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀,此时溶液中的氨氮浓度为 1 000 mg/L,将此作为标准储备溶液,根据试验需要配置成相应浓度的溶液.

1.4 试验方法

准确移取一定浓度的氨氮溶液于 250 mL 锥形瓶中,用 1 mol/L HCl 或 1 mol/L NaOH 调节 pH,加入一定量的麦壳吸附剂,置于恒温水浴振荡器中振荡一定的时间,静止冷却后过滤,用水杨

酸分光光度法测定滤液中残余的氨氮浓度.

氨氮吸附量 q_e 按式 1 计算:

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

式中: q_e 为吸附量,mg/g; C_0 为废水中氨氮的初始浓度,mg/L; C 为吸附后氨氮的平衡浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 表示所用吸附剂量,g.

2 结论与讨论

2.1 时间对未改性麦壳吸附效果的影响

温度 45 °C,称取麦壳 0.1 g,投加到 100 mL 浓度为 50 mg/L 的氨氮溶液中,调节溶液 pH 为 8,研究氨氮去除率随吸附时间的变化,结果如图 1 所示.

麦壳对氨氮的吸附在初始的 30 min 内吸附迅速.随着吸附时间的增加,吸附速度逐渐趋于平衡,在 120~300 min 内基本达到吸附平衡,吸附 7 h 后,吸附完全达到平衡.

这是因为,吸附过程并不是一个单一的过程.一般情况下,吸附过程有两个步骤,吸附初始阶段为膜扩散(颗粒外部扩散)阶段,即吸附质从溶液中扩散至吸附剂表面的过程,这个过程一般速度较快;第二阶段为吸附阶段,即吸附质吸附在材料上的过程,此过程速度较慢^[11].

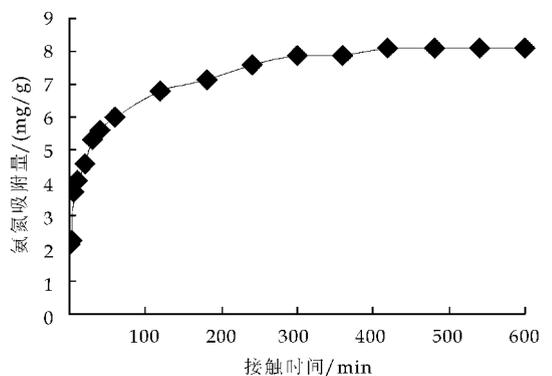


图 1 接触时间对氨氮吸附量的影响

2.2 氨氮浓度对未改性麦壳吸附效果的影响

温度 45 °C,称取麦壳 0.1 g,投加到 100 mL 不同浓度氨氮溶液中,调节溶液 pH 为 8 左右,接触时间为 5 h,研究氨氮初始浓度的影响,见图 2 所示.

随着氨氮初始浓度的增大,氨氮的吸附量迅速增加,当氨氮初始浓度达到 40 mg/L 时,基本达到平衡.氨氮的初始浓度可提供一种重要的驱动力来克服所有阻止液相和固相的所有分子的大量迁移

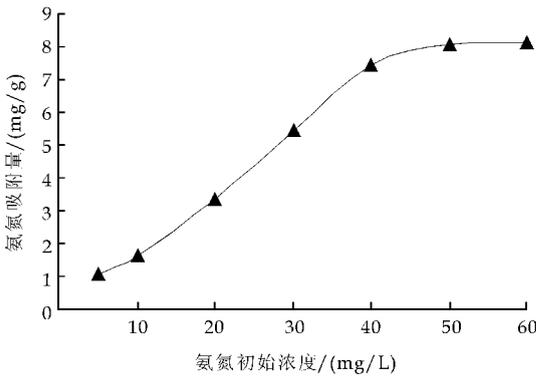


图 2 氨氮初始浓度对氨氮吸附量的影响

的力. 因此, 氨氮的浓度越高, 就使其和麦壳表面的接触机会就越多.

无疑, 较高的氨氮初始浓度将会增强吸附过程的进行. 但是, 由于麦壳的表面有限, 当氨氮的浓度达到一定程度后, 其吸附量将不再增加, 即达到吸附平衡.

2.3 吸附剂投加量对吸附效果的影响

温度 45 °C, 分别取 100 mL 初始浓度为 50 mg/L 氨氮溶液, 调节溶液 pH 为 8 左右, 吸附时间为 5 h, 考察不同麦壳投加量对吸附效果的影响, 其变化曲线见图 3 所示.

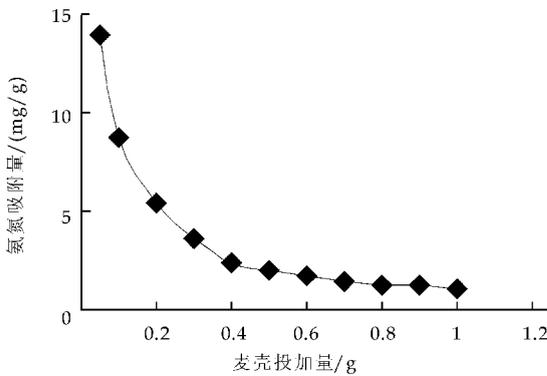


图 3 麦壳投加量对氨氮吸附量的影响

麦壳投加量对氨氮吸附效果影响较大, 随着麦壳投加量的增大, 氨氮的吸附量迅速降低. 增加生物吸附剂的剂量有助于增加表面积和更多的可用吸附位置. 但随着吸附剂量的增加吸附量反而减少, 可能是由于减少了吸附剂表面溶质传递速率, 也就是说, 每单位质量的吸附剂吸附的溶质, 随着生物物质吸附剂浓度的增加而减少.

2.4 温度对吸附效果的影响

称取麦壳 0.1 g, 投加到 100 mL 初始浓度为 50 mg/L 氨氮溶液, 控制 pH 值为 8, 吸附时间为 5 h, 研究温度对其吸附效果的影响, 其变化曲线见

图 4 所示.

温度对氨氮的吸附量有较大的影响, 随着温度的升高, 麦壳对氨氮的吸附量逐步增加. 在达到吸附平衡时, 氨氮的吸附量分别为 4.1 mg/g、6.125 mg/g、8.144 mg/g. 可见, 麦壳对氨氮的吸附属于吸热反应, 较高的温度有利于氨氮的吸附.

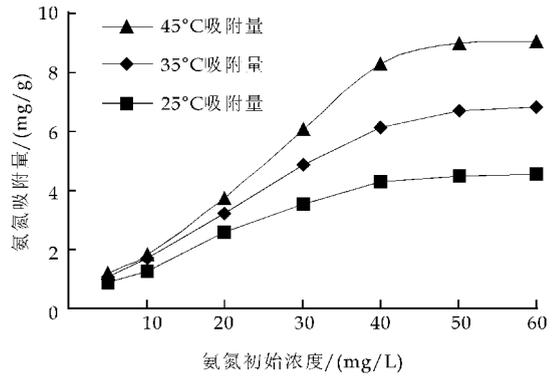


图 4 温度对氨氮吸附量的影响

2.5 pH 对吸附效果的影响

温度 45 °C, 称取未改性的麦壳 0.1 g, 投加到 100 mL 初始浓度为 50 mg/L 的氨氮溶液中, 吸附时间为 5 h, 研究 pH 对吸附效果的影响, 其变化曲线见图 5 所示.

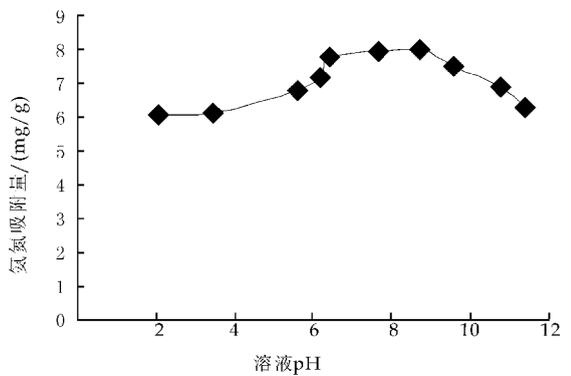
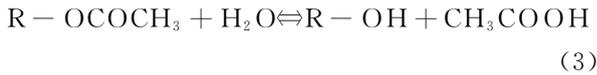


图 5 溶液 pH 对氨氮吸附量的影响

从图 5 可看出, 在酸性和碱性条件下, 麦壳对氨氮的吸附量均较低, pH 为 6~8 时, 氨氮的吸附量较大, 当 pH 为 8 时, 达到其最大吸附量 7.99 mg/g. 这是由于氨在水中主要以铵盐和游离氨的形式存在, 如式 2 所示:



高 pH 值会使平衡左移, 使液相中的 NH_3 所占比例增大. 因而在不同 pH 下, NH_4^+ 和 NH_3 所占的比例不同. 当 pH 小于 7 时, 氨氮多以 NH_4^+ 的形式存在, 但 pH 超过 7 以后, 随着 pH 的提高, 氨氮多以 NH_3 的形式存在.



同时由于纤维素存在式(3)中平衡,碱性条件下,平衡右移虽然结合 NH_4^+ 的氢氧根增多,但 NH_4^+ 急剧减少,导致最终吸附量急剧下降;同样在酸性条件下,纤维素平衡左移,虽溶液中 NH_4^+ 增加,但由于氢氧根减少,吸附量仍然较小。

此外,由于在强酸强碱条件下时,麦壳相当于被改性处理,破坏了其原有官能团,而由于温度相对较高,酯化反应加快,游离羟基被固化,导致麦壳所产生的游离羟基大幅度减少,导致吸附量较小。

2.6 化学改性对吸附效果的影响

称取一定量麦壳置于锥形瓶中,加入一定量 1 mol/L 氢氧化钠或磷酸,25 °C 下恒温搅拌(130 转/分钟),12 小时后去除液体部分,用去离子水洗净直至 pH 接近于 7。在烘箱中 50 °C 下烘干,即为改性麦壳。

温度 45 °C,称取两种改性麦壳 0.1 g,投加到 100 mL 不同浓度的氨氮溶液中,调节溶液 pH 为 8 左右,接触时间为 5 h,其结果见图 6 所示。

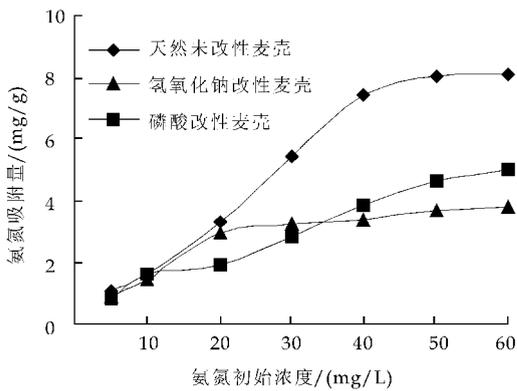


图 6 化学改性对氨氮吸附量的影响

经磷酸及氢氧化钠改性后的麦壳,吸附量反而下降。这可能与麦壳的化学组成有关。麦壳是一种天然生长的有机材料,主要由纤维素、半纤维素、木质素和麦壳提取物组成。

纤维素中每个葡萄糖均具有 3 个游离的羟基,经酸或碱改性后,纤维素、半纤维素等发生水解反应,游离羟基增加,在较高温度下与未改性麦壳相比吸附量增加,但随着温度相应升高,酯化反应加快,游离羟基被固化,导致游离羟基大幅度减少,吸附量反而下降;同时,碱处理破坏麦壳表面的蜡质层,使其扩散-渗透系数增大,超过最佳吸附孔径,反而不利于吸附反应的发生。

3 结论

麦壳对氨氮具有很好的吸附性,其对氨氮的吸附量受到接触时间、溶液 pH、麦壳投加量、氨氮的初始浓度,以及温度等因素的影响。随着麦壳投加量的增大,氨氮的吸附量迅速降低;随着温度的升高,吸附量逐渐增大;随着氨氮的初始浓度以及接触时间的增加,其吸附量逐渐增加并达到平衡; pH 为 6~8 时有利于麦壳对氨氮的吸附。

由于麦壳具有原料丰富、价格便宜、可再生、可降解等诸多优点,将其应用于制革废水深度处理并吸附氨氮后,含有高浓度氨氮的麦壳可以加工成氮肥,即可治理环境,又可体现农业废弃物的综合利用效益,具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] Yan D Y, Hou J, Zhu X Y, et al. A new approach to control crystallinity of resulting polymers: self-condensing ring opening polymerization [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21(9): 557-561.
- [2] 阮晓卿, 吴浩汀. 制革废水高浓度氨氮脱氮技术探讨 [J]. *中国皮革*, 2008, 37(19): 46-47.
- [3] 陈学群, 姚丹, 孔一. 制革废水氨氮达标和脱氮处理技术分析 [J]. *西部皮革*, 2008, 30(4): 27-31.
- [4] 袁维芳, 黄瑞敏, 陈克复. 制革废水氨氮处理的研究进展 [J]. *皮革化工*, 2004, 21(2): 9-12.
- [5] 高延耀, 周增炎, 朱晓君. 生物脱氮工艺中的同步硝化反硝化现象 [J]. *给水排水*, 1998, 24(12): 6-9.
- [6] Han R P, Zhang J H, Zou W H, et al. Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 125(1-3): 266-271.
- [7] 文艳芬, 唐建军, 黄稳水. MAP 化学沉淀法处理氨氮废水的工艺研究 [J]. *工业用水与废水*, 2008, 12(39): 33-36.
- [8] 张胜田, 江希流, 林玉锁, 等. 吹脱-沸石吸附法处理荧光粉生产废水研究 [J]. *环境工程学报*, 2007, 1(2): 29-33.
- [9] 王银叶, 贾堤, 施平平, 等. X 型纳米分子筛去除含油废水中 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的研究 [J]. *工业水处理*, 2004, 9(24): 36-38.
- [10] Nurgul Basci, Erdem Kocadagistan, Beyhan Kocadagistan. Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by wheat shell [J]. *Desalination*, 2004, 64(2): 135-160.
- [11] X. Zhang, R. Bai. Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption on chitosan-coated granules [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 264(1): 30-38.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0012-04

多壁碳纳米管对水中腐殖酸的吸附行为研究

王家宏, 毕丽娟, 马宏瑞, 赵倩

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以多壁碳纳米管为吸附剂对水中腐殖酸(HA)的吸附行为进行了研究,重点考察了各种因素下碳纳米管对腐殖酸吸附效果的影响,如吸附温度、吸附时间、溶液 pH、共存离子等。实验结果表明,在 15 °C, 25 °C 和 35 °C 条件下,多壁碳纳米管对腐殖酸的吸附等温线可以用 Freundlich 模型模拟,其实验条件下的最大吸附量分别为 37.77 mg/g, 41.89 mg/g, 52.95 mg/g;吸附剂对水中腐殖酸的吸附在 12 h 内可达平衡,且吸附动力学符合拟二级动力学方程;碳纳米管对腐殖酸的吸附量随溶液 pH 的增加而降低;水中金属阳离子的存在能促进腐殖酸的吸附,不同类型的阳离子对腐殖酸吸附效果影响的大小顺序为:Ca²⁺ > K⁺ > Na⁺。

关键词:多壁碳纳米管; 吸附; 腐殖酸

中图分类号:O613.71

文献标识码:A

Adsorption behavior of aqueous humic acid on multi-walled carbon nanotube

WANG Jia-hong, BI Li-juan, MA Hong-ru, ZHAO Qian

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

Abstract: In this study, multi-walled carbon nanotube (MWNT) was used as an adsorbent to remove humic acid (HA) from aqueous environment. Factors affecting the adsorption amount of HA on MWNT were mainly investigated, including adsorption temperature, adsorption time, solution pH values and co-existing ionic. As the results, adsorption isotherm of HA on MWNT can be fitted by Freundlich equation. In tested condition, the maximum adsorption amount of HA was 37.77mg/g, 41.89mg/g, 52.95mg/g at 15 °C, 25 °C and 35°C; The adsorption equilibrium can be achieved within 12 h, and the adsorption kinetics were fitted by the pseudo-second order kinetics model very well; Humic acid adsorption amount onto adsorbent decreased with the increasing of solution pH; The effect of different metal cations was in the order of Ca²⁺ > K⁺ > Na⁺.

Key words: MWNT; adsorption; HA

0 引言

腐殖酸(HA)是一种含酚羟基、羧基、醇羟基

等多种官能团的大分子多环芳香化合物,是水体中一种重要的还原性有机物,约占水中总有机物的 50%~90%^[1]. 腐殖酸易与饮用水氯消毒剂反应,

* 收稿日期:2012-05-31

基金项目:国家自然科学基金项目(21107065);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ10-21)

作者简介:王家宏(1979-),男,河南省信阳市人,副教授,博士,研究方向,环境功能材料

产生多种有毒副产物,如三氯甲烷、氯代乙酸、氯代酚、氯代酮、氯代醛等,这些副产物对人有“致癌、致畸、致突变”的作用^[2].因此,如何高效去除水中腐殖酸,已成为当前环境工程科学研究的热点问题之一.

吸附法是微污染水处理的常规技术,具有吸附效率高、操作简便等特点,在去除水中腐殖酸方面具有潜在优势.用于水中腐殖酸处理常用的吸附剂主要有活性炭、无机矿物和树脂吸附剂等.碳纳米管是直径为几个纳米到几十纳米的一维纳米结构,具有独特的物理、化学性质和较高的比表面积.多壁碳纳米管是具有多个石墨片层的碳纳米管^[3].作为吸附材料,碳纳米管具有优良吸附性能,在环境污染治理和污染的原位修复等方面具有较大的潜力.

目前研究表明,碳纳米管对水中重金属、有机物污染物等具有较好的吸附去除效果,而将碳纳米管用于水中腐殖质吸附去除方面的研究较少.因此,本研究拟以多壁碳纳米管为吸附剂,系统研究其对水中腐殖酸的吸附去除效果,重点考察多壁碳纳米管对腐殖酸的吸附等温线、吸附动力学以及水化学条件的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

药品及试剂:氯化钠、氯化钾、氯化钙等均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;腐殖酸钠购自Sigma公司;多壁碳纳米管购自深圳纳米港有限公司,其比表面积为 $100\sim 120\text{ m}^2/\text{g}$,长度 $< 2\text{ }\mu\text{m}$,直径为 $10\sim 20\text{ nm}$.

实验仪器:TE124S电子天平(赛多利斯科学仪器北京有限公司)、振荡培养箱(常州国华电器有限公司)、LRH-250-A生化培养箱(广东省医疗器械厂)、UV-2600AH紫外-可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司)、PHS-3C pH计(上海精密科学仪器有限公司)、磁力搅拌器(IKA公司).

1.2 吸附实验研究

1.2.1 吸附等温线

HA标准溶液的配制:准确称取 0.4 g HA溶于 1 L 容量瓶中,定容后溶液pH调至11,用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 纤维滤膜抽滤,再将滤液调到pH值为 $6.4\sim 15\text{ }^\circ\text{C}$ 避光保存,备用.腐殖酸的测定采用紫外分光光度法,最大吸收波长为 254 nm .

取HA初始浓度约为 $9\sim 90\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液 40

mL ,加入 20 mg 多壁碳纳米管吸附剂,分别于 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温条件下震荡反应 24 h .吸附平衡后过滤分离,上清液待测.HA的吸附量采用下式计算.以 Q_e-C_e 作图,则得吸附等温线.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

式中: Q_e 为平衡吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 与 C_e 分别为HA的初始浓度与平衡吸附浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); V 为溶液体积(L); M 为所用腐殖酸的质量(g).

1.2.2 多壁碳纳米管对HA的吸附动力学研究

准确称取 200 mg 多壁碳纳米管加入到 400 mL 广口瓶,分别加入浓度分别为 30 、 58 、 $79\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HA溶液,温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$.在磁力搅拌下开始计时吸附,于不同时间间隔,取样测定腐殖酸溶液浓度.吸附量按式(1)计算.

1.2.3 溶液pH值对吸附效果的影响

配置HA初始浓度为 $59\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,分别调节pH值在 $2\sim 10$ 的范围内,分别加入 20 mg 的吸附剂,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温条件下震荡反应 24 h ,吸附平衡后过滤分离,上清液待测.

1.2.4 离子强度对HA吸附效果的影响

配置HA初始浓度为 $59\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 离子浓度为 $1.25\sim 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分别加入 20 mg 的吸附剂,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温条件下震荡反应 24 h ,吸附平衡后过滤分离,上清液待测.

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线

图1为HA于 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温条件下在多壁碳纳米管上的吸附等温线.由图1可知,HA在多壁碳纳米管吸附剂上的吸附量,随着平衡浓度的升高而增加,也随着温度的升高而增加,在较低的平衡浓度下,能达到较高的吸附量,表明吸附剂对HA有较好的亲和性.

为进一步揭示腐殖酸在多壁碳纳米管上的吸附机制,采用Freundlich模型和Langmuir模型对吸附实验结果进行模拟.

Freundlich吸附等温方程比较适合于非均质或多层吸附现象的拟合,可用式(2)表示:

$$\lg q_e = \frac{1}{n} \lg C_e + \lg K_f \quad (2)$$

式中, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)为平衡吸附量; C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)为平衡浓度; K_f 是与平衡常数成正比的特征常数; n 是表征吸附作用力性质的特征常数.

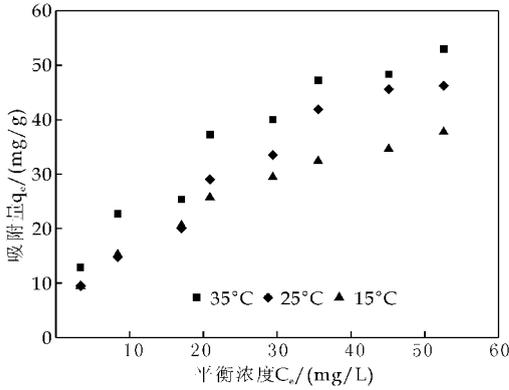


图 1 不同温度下多壁碳纳米管对腐殖酸的吸附等温线

Langmuir 吸附等温方程比较适合均质或单层吸附现象的拟合,可用式(3)表示:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

式中, q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为平衡吸附量; C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 为平衡浓度; q_m ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为最大吸附量; b (L/mg) 为吸附平衡常数。

在不同温度下, pH 值为 6.0 左右时,测定不同浓度腐殖酸溶液中吸附剂对腐殖酸的吸附量,分别用 Freundlich 等温方程和 Langmuir 等温方程进行拟合,拟合参数见表 1。

表 1 不同温度下 Freundlich 等温方程与 Langmuir 等温方程拟合的回归参数

温度 / $^{\circ}\text{C}$	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	n	$\lg K_f$	R^2	b /(L/mg)	q_m /(mg/g)	R^2
15	2.68	0.93	0.99	0.050	45.45	0.98
25	1.39	0.44	0.97	0.035	59.88	0.95
35	1.95	0.85	0.99	0.088	55.25	0.96

由表 1 可以看出, Freundlich 吸附等温方程拟合相关系数 R^2 较大, 大于 Langmuir 等温方程拟合的相关系数 R^2 , 表明可以用 Freundlich 吸附等温方程拟合腐殖酸在多壁碳纳米管上的吸附等温线, 说明多壁碳纳米管对腐殖酸的吸附是非均质吸附。 n 为 Freundlich 方程的特征常数, 一般而言, $n > 1$ 时为优惠吸附。腐殖酸在多壁碳纳米管的吸附等温线模拟参数 $n = 2.68, 1.39, 1.95$, 为优惠吸附。

2.2 吸附动力学

在腐殖酸初始浓度分别为 30.5 mg/L、57.95 mg/L、79.3 mg/L, pH 值为 6.0 左右, 吸附反应时间为 12 h, 温度为 298 K 下, 多壁碳纳米管对不同浓度腐殖酸吸附动力学曲线如图 2 所示。随着时间

的增长, 吸附速度趋于平衡, 不同初始浓度的腐殖酸达到吸附平衡的时间也不相同, 随着初始浓度的增大, 达到吸附平衡的时间增长。

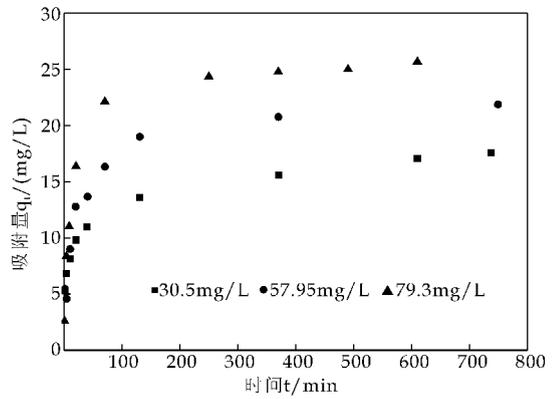


图 2 不同初始浓度下多壁碳纳米管对腐殖酸的吸附动力学

在固-液吸附体系中, 固体吸附剂表面的物理和化学性质并不是完全相同的^[4], 常用拟一级或拟二级动力学模型去描述。当吸附质初始浓度较高时, 吸附过程一般遵循拟一级动力学模型, 而吸附质初始浓度较低时, 吸附过程一般遵循拟二级动力学模型^[5]。由于本实验初始浓度较低, 所以采用拟二级动力学模型对实验所得的各个吸附动力学数据进行拟合, 并用拟合直线的线性相关吸附 R^2 作为拟合程度是否理想的依据^[6]。

拟二级动力学可用式(4)表示:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

式中, t 为吸附时间, 单位为 min; q_e 为平衡吸附量, 单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; q_t 为 t 时刻的吸附量, 单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; k_2 为拟二级动力学常数, 单位为 $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

在一定浓度 (30.5 mg/L、57.95 mg/L、79.3 mg/L) 下, 吸附动力学按照拟二级动力学方程式 (4) 进行拟合, t/q_t 与时间 t 的线性关系见图 3, 相关参数见表 2。

表 2 拟二级动力学方程的相关参数

C_0 / (mg/L)	R^2	k_2	q_e
30.5	0.997 0	3.06×10^{-3}	17.61
57.95	0.999 2	2.50×10^{-3}	22.22
79.3	0.999 7	3.30×10^{-3}	25.84

由表 2 的拟二级动力学结果看出, 拟合相关系数较高 ($R^2 > 0.99$), 且拟合计算的最大吸附量 $17.86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $23.26 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $28.57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 与实验结果 $17.61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $22.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $25.$

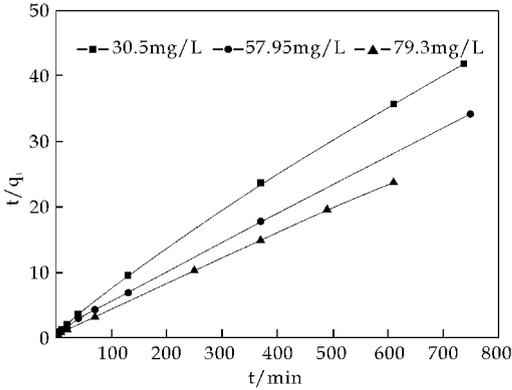


图 3 多壁碳纳米管吸附 HA 的二级动力学拟合

$84 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 基本一致,表明拟二级动力学方程可有效拟合不同初始浓度腐殖酸在多壁碳纳米管上的吸附过程。

由表 2 还可看出,在初始浓度为 30.5 mg/L 、 57.95 mg/L 、 79.3 mg/L 时,拟二级动力学参数 k_2 分别为 3.06×10^{-3} 、 2.50×10^{-3} 、 3.30×10^{-3} ,表明腐殖酸在多壁碳纳米管上的吸附速率随初始浓度升高而升高.可能是由于腐殖酸在多壁碳纳米管上的吸附为表面吸附,吸附量的大小取决于腐殖酸与吸附剂表面的结合位点,腐殖酸初始浓度越高,溶液与吸附剂表面的腐殖酸浓度差越大,吸附速率越快。

2.3 溶液 pH 值对 HA 吸附的影响

大量研究表明,pH 对腐殖酸在吸附剂上的吸附影响较大.图 4 显示了当 pH 由 2 增加到 10 时,多壁碳纳米管对腐殖酸的吸附量随 pH 变化的影响.随着 pH 的提高,多壁碳纳米管对水中腐殖酸的吸附量逐渐降低,且当 pH 在 3~7 时,多壁碳纳米管对水中腐殖酸吸附量降幅较大,由 $117.24 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降到 $42.11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;而在 $\text{pH} > 8$ 时,多壁碳纳米管对水中腐殖酸的吸附量基本不变。

2.4 离子强度对 HA 吸附的影响

大量研究表明,水中的腐殖酸易与水中的阳离子形成复合物,因此有必要对水体中不同金属阳离子对腐殖酸吸附的影响进行研究,结果如图 5 所示.水体中的金属阳离子的存在会促进腐殖酸的吸附,不同阳离子对腐殖酸在吸附剂上的吸附量的影响大小顺序为: $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$.其中 Na^+ 对腐殖酸的吸附量影响最小,当 Na^+ 离子浓度为 0~15 mmol. 时,HA 的吸附量由 $37.13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $74.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而当 K^+ 、 Ca^{2+} 离子浓度为 20

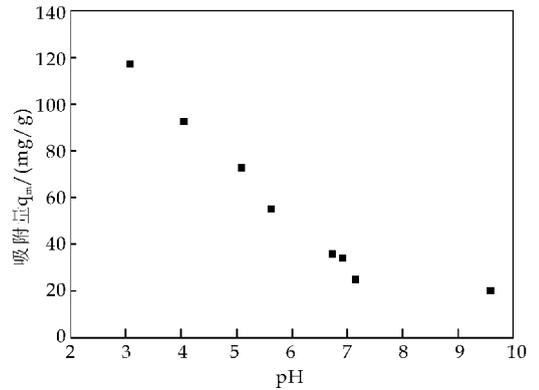


图 4 pH 对多壁碳纳米管吸附腐殖酸的影响

$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,对 HA 的吸附量分别达到 $86.47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $115.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,因此 K^+ 、 Ca^{2+} 离子能显著提高 HA 的吸附量。

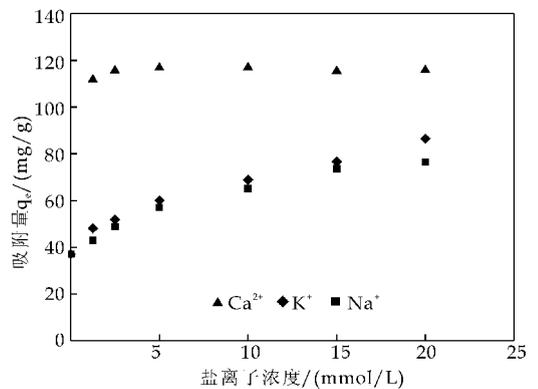


图 5 离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+})浓度对腐殖酸吸附的影响

3 结论

(1)多壁碳纳米管对水中 HA 具有较好的吸附去除效果,其对水中 HA 吸附等温线可用 Freundlich 等温方程模拟,吸附过程表现为非均质吸附现象,其实验条件下的最大吸附量分别为 37.77 mg/g 、 41.89 mg/g 、 52.95 mg/g ;不同浓度 HA 在多壁碳纳米管上的吸附动力学符合拟二级动力学方程。

(2)随着 pH 值的增加,多壁碳纳米管对水中腐殖酸的吸附量逐渐降低;离子强度的存在能促进多壁碳纳米管对 HA 的吸附,且随着离子浓度的增加吸附量增加,不同类型的阳离子对 HA 吸附效果影响的大小顺序为: $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ 。

(下转第 21 页)



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0016-06

胶原纤维吸附剂的研究进展

王学川, 步巧巧, 强涛涛, 任龙芳

(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:对胶原纤维的结构和性质进行了介绍,并且详细总结了胶原纤维吸附剂的制备原理及其应用技术,对其应用前景进行了展望。

关键词:胶原纤维; 制备原理; 应用技术

中图分类号:TS513

文献标识码:A

The research progress of collagen fiber adsorbents

WANG Xue-chuan, BU Qiao-qiao, QIANG Tao-tao, REN Long-fang

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

Abstract: The structure and properties of collagen fibers were introduced, and a detailed summary of the preparation principle and application technology of the collagen fiber adsorbents was made, in addition, the applying foreground of collagen fiber in adsorption was prospected.

Key words: collagen fiber; preparation principle; application technology

0 引言

在我国制革工业中,原料皮利用率仅仅在35%左右,每年产生大约140万吨的皮革废弃物^[1]。目前只有少量的废弃物被再利用,而大量的皮胶原没有被回收利用,造成了原料皮的资源浪费和严重的环境污染,因而如何充分利用皮革废弃物实现其资源化利用成为现今皮革行业发展的热点之一。研究表明,通过一定的物理化学处理可将皮革废弃物转化为胶原纤维,将其用于制作仿真皮纤维吸附材料、絮凝材料和过滤材料,一方面可以减轻皮革废弃物对环境的严重污染,另一方面还可以实现胶原纤维的资源化再利用。胶原纤维作为一种天然高分子材料,具有其独特的结构和性能,能够

被广泛应用于各个领域。胶原纤维属于结构性蛋白质,可生物降解,具有亲水而不溶于水的特点,在水中溶胀后呈分散状态,是一种潜在的生物质吸附剂,可广泛应用于废水处理等领域,符合有效利用制革废弃物和循环经济的要求。

胶原纤维是一种动物纤维,是骨骼、肌腱、骨间膜、皮肤、软骨、韧带等器官的基本结构物质,该纤维由胶原原纤维超微结构单元构成,而形成胶原原纤维的基本单位则是胶原蛋白。胶原蛋白是一种纤维状蛋白质,具有独特的棒状螺旋结构,物理机械性能优越,被广泛应用于各种工业领域^[2]。胶原纤维中含有大量的羧基、氨基、羟基活性基团,具有很高的反应活性,可与废水中的多种有害物质结合将其除去,并且胶原纤维具有优良的生物相容性,可

* 收稿日期:2012-05-08

基金项目:陕西省“13115”科技创新工程重大科技专项项目(2010ZDKG-61);西安市未央区科技计划项目(201118);咸阳市科技计划项目(2011K10-11);陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:王学川(1963—),男,山西省芮城县人,教授,博士生导师,研究方向:制革化学与技术

以生物降解,用来作为吸附剂处理废水不会对环境造成二次污染。

1 胶原纤维

1.1 胶原纤维的结构

胶原纤维的分子结构单位是原胶原,每个原胶原分子是由3条左手螺旋的多肽链相互缠绕拧成的一条紧密的右手复合螺旋,每条肽链有1 055个氨基酸,螺旋区由甘-x-羟脯和甘-脯-Y三肽(x, Y代表除甘氨酸和脯氨酸以外的其他任一种氨基酸残基)组成,其中甘-脯-Y三肽的数量为全部三肽总和的1/3,肽链中存在羟基赖氨酸和羟基脯氨酸,这是胶原蛋白的特征氨基酸,这两种环状氨基酸锁着整个胶原分子,使之难以拉开,故胶原具有微弹性和较高的抗张强度。多肽链中含有大量羧基、氨基、羟基等活性基团,具有很高的化学活性,能和水分子形成氢键,故胶原的亲水能力特别强。

胶原的二级结构是由三条肽链构成的三股螺旋,即三条呈左手螺旋的肽链形成右手复合螺旋,称为胶原大螺旋。三条肽链之间借助于链间氢键形成螺旋结构,构象紧密、僵硬,使胶原具有很高的稳定性。胶原错位排列形成初原纤维,五股初原纤维复合形成的右手大螺旋即为胶原纤维,胶原纤维的结构如图1所示^[3]。

1.2 胶原纤维的主要特点

胶原纤维的pH为6.5~7.5,在低pH条件下就可以发挥优良作用,天然胶原的等电点为7.5~7.8,略偏碱性。在绝干状态下胶原纤维比较硬而脆,其相对密度为1.4,但是经过冷冻干燥后,胶原纤维是一种白色或者接近白色的絮状干燥的纤维,吸水量是其本身质量的6~16倍,具有持水性、高吸水性、稳定性和较长产品货架期等特点。胶原纤维属结构性蛋白质,具有良好的生物相容性。肽链上存在有大量的-NH₂、-COOH、-OH等活性基团,具有较强的反应能力,能够与多种物质发生化学反应。胶原纤维亲水而不溶于水,在水中溶胀后呈分散状态,用于废水吸附处理后易于实现有害物质的分离,因而是一种潜在的优良的生物质吸附材料。

1.3 胶原纤维的提取方法

根据处理剂种类的不同,从皮革废弃物中提取胶原纤维的方法可分为:酸处理法、碱处理法、酶处理法、氧化法、机械处理法等。也可分为化学处理法、物理处理法和化学-物理结合法^[4]。

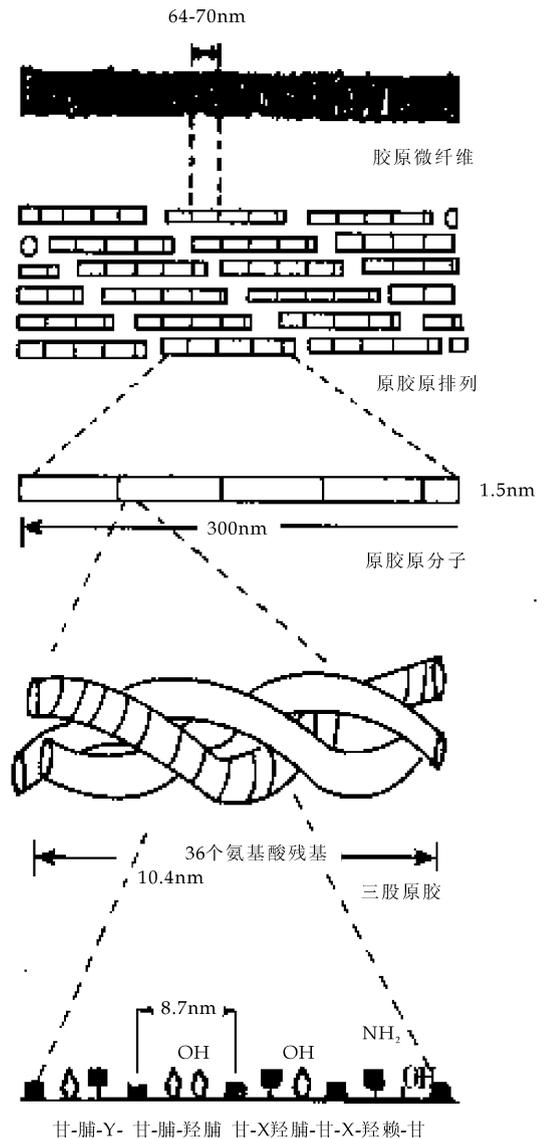


图1 胶原纤维的结构

酸处理法中常用的酸有乙酸、盐酸、草酸、柠檬酸、醋酸以及乳酸等,但是酸法提取的胶原纤维水解程度较大,只能得到小分子的胶原降解产物,而且色氨酸全部被破坏,丝氨酸和酪氨酸部分被破坏,并且产品得率较低,设备腐蚀严重;碱法是用Ca(OH)₂、NaOH和MgO等处理皮革废弃物,操作简便,但只能得到分子量较小的胶原产物,应用价值并不太高;酶法能弥补上述两种方法的部分缺点,具有一定的优越性,如反应速度快、时间短、条件温和、无环境污染、对蛋白质的成分破坏较小等,但酶处理对胶原的降解程度较大,胶原被降解为很小的肽,纤维产率较低,而且过程不容易控制;因此,目前采用最多的胶原纤维提取方法是化学-物理结合法,即将皮革固体废弃物用碱法或酸膨胀法处理后,使交织的胶原纤维变得蓬松,然后用捣碎

机将其粉碎,再用丙酮或甲醇等有机溶剂对粉碎物进行纤维分解,制成胶原短纤维而得以回收利用^[5]。

1.4 胶原纤维的研究现状

根据纤维形态,胶原纤维可分为非纤维形态的胶原纤维和纤维形态的胶原纤维。通过酸、碱、酶等处理从制革废弃皮屑中提取的胶原纤维是天然线形高分子,其氨基酸组成与人的皮肤组成非常接近,具有高度的亲和性,并且可生物降解,是一种“绿色”纤维,可广泛应用于各个领域。当前,国内外对胶原纤维的利用主要分为 2 类:一是着眼于胶原纤维独特的宏观性能即纤维性能,用于相纸底片、造纸、纺织等领域;二是着眼于其内在的生物性能即良好的生物相容性、可生物降解性和低抗原性,可广泛用于食品、化妆品、饲料、生物医学材料、药物缓释及组织工程材料、化工原料、废水处理等领域。

2 胶原纤维吸附材料

胶原纤维吸附材料主要是利用胶原纤维良好的生物性能和较强的反应能力,将其应用于废水处理行业,在达到去除有害物质的同时不造成对环境的二次污染,从皮革废弃物中提取的胶原纤维呈纤维状,具有亲水而不溶于水的特点,在水中溶胀后呈分散状态。其主要成分 I 型胶原为三股螺旋结构,并且构成胶原纤维的氨基酸富含多种活性基团,如羟基、氨基、羧基等,能够与废水中的多种有害物质结合后实现其与废水的分离,因此可将提取出的胶原纤维或对其进行适当的化学改性制备以胶原纤维为基质的吸附剂,用于废水中有害物质的去除,从而降低废水对环境的污染。此外,胶原纤维作为一种废水处理剂,具有高吸附量、低吸附强度和良好的吸附专一性,实现废水中有害物质的吸附分离后还可以对其进行解吸,将解吸后的胶原纤维和物质重新用于废水处理和工业生产,可以同时实现多种资源的重复循环利用,降低生产成本,提高经济效益。综上所述,胶原纤维是一种极具广泛应用前景的新型生物质吸附材料。目前国内外关于胶原纤维吸附材料的应用主要集中在以下几个方面。

2.1 中草药方面

中草药一般是通过一定的生产技术从植物中提取而来,但植物中单宁的大量存在会影响中草药制剂的纯度。研究表明^[6],中草药注射液中如果含有单宁会使血液中的蛋白质凝固,引起皮下出血,

甚至导致组织坏死等现象,对人体健康造成严重威胁。因此,对中草药制剂进行提纯,除去其中的单宁成分对中药行业的安全发展具有十分重要的意义。单宁又称鞣质,其分子结构中含有多个活性基团和活性部位,如酚羟基、醇羟基、羧基等。胶原纤维亲水而不溶于水,富含羟基、氨基、羧基和肽键等活性基团,可以与单宁的酚羟基形成多点氢键结合^[7],结合反应如图 2 所示^[8]。而植物中草药提取物中的其它成分(主要是小分子的酚类化合物)由于不含有足够的酚羟基,或缺乏邻位酚羟基结构,往往不能与胶原纤维形成多点氢键结合,在胶原纤维上的吸附量就比较低。正是由于胶原纤维及单宁独特的分子结构,为胶原纤维吸附材料对中草药中单宁的选择性吸附奠定了基础,为中草药的提纯开辟了一条新途径。但胶原纤维本身不耐微生物和化学物质的侵蚀,而且热稳定性较差,因此需要对胶原纤维进行适当的化学改性,从而得到具有较高热稳定性并可用于选择性地除去中草药中单宁的吸附材料。常见的化学改性方法主要是通过胶原纤维与醛类化合物或某些金属盐的反应,在其侧链基团之间形成交联,从而提高胶原纤维的化学稳定性和热稳定性。

廖学品^[9-11]等人以动物皮为原料提取胶原纤维,并用甲醛作为交联剂制备胶原纤维吸附材料,研究其对单宁的吸附能力,结果发现胶原纤维对茶多酚等多种单宁具有良好的吸附选择性和高吸附容量,通过一次吸附,单宁的去除率即可达 90% 以上,而其他有效成分损失率小于 10%。单宁在胶原纤维上的吸附属于氢键吸附,其吸附平衡符合 Freundlich 方程,其吸附动力学符合拟二级速度方程,吸附过程以化学吸附为主并且很容易就可发生,该研究为中药制剂中单宁的脱除提供了一种有效的方法;李娟^[12]等人用戊二醛交联胶原纤维制备的吸附材料用于虎杖提取物和银杏叶提取物中的鞣质吸附,结果表明该吸附材料对鞣质具有较高的吸附选择性,可以大大降低中草药中的单宁含量,提高中草药制剂的纯度;张琦弦等人^[13]以戊二醛交联胶原纤维为吸附剂通过柱层析研究其对芹菜素、槲皮素和杨梅素组成的三元黄酮类混合物中芹菜素的分离纯化特性,结果表明胶原纤维吸附剂对 3 种黄酮化合物表现出一定的吸附差异,对芹菜素的吸附作用最小,可用于植物提取混合物中芹菜素的分离提纯;张琦弦还研究了戊二醛交联的胶原纤维为吸附剂对芦丁和槲皮素的吸附分离特性,结果表明,在不同的介质中,胶原纤维吸附剂对芦丁

和鞣皮素的吸附作用力不同, 吸附材料能选择性的除去天然产物中的鞣质, 并能有效分离黄酮和生物碱混合物^[14]; 此外, 廖学品等人还研究了以铬、锆及钛交联制备的胶原纤维对单宁的吸附特性, 结果表明交联后胶原纤维的吸附性能有所提高, 但吸附效果不及醛交联胶原纤维. 这可能是因为铬、锆及钛交联将明显影响胶原纤维与单宁及有效成分的结合方式所造成的.

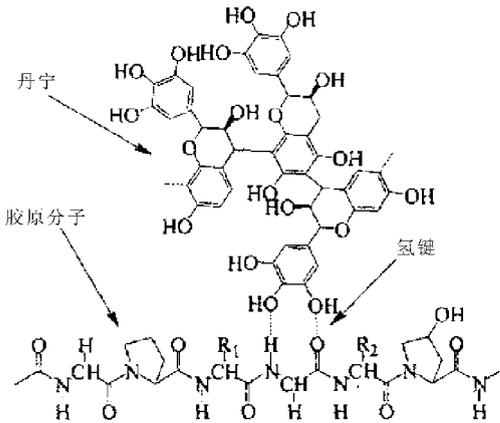


图 2 胶原纤维与单宁的结合示意图

2.2 金属离子废水的处理方面

工业废水中的重金属离子对环境和人体造成了严重威胁, 回收金属已成为环境保护的重大课题. 研究表明, 植物单宁可以与多种金属离子发生络合反应从而将其从废水中除去, 但是单宁易溶于水, 不适合单独作为吸附材料. 经制革化学领域的理论和实践证明, 单宁上的多个邻位酚羟基结构既可与胶原以氢键结合, 又可以与多种金属离子发生络合反应与静电结合, 因而, 利用胶原纤维和单宁有可能研究制备出一类新型吸附材料, 用于废水中金属离子的去除. 但氢键结合的植物单宁在吸附结束后可以被水和有机溶剂溶出, 无法实现吸附剂与废水的完全分离. 因此, 按制革工艺得到的固化单宁不能解决单宁的水溶性问题, 必须通过交联剂使其在胶原纤维—单宁之间形成牢固的共价交联, 提高材料的稳定性. 因此可以考虑通过醛的交联作用将单宁固化在胶原纤维上制备新型胶原纤维固化单宁吸附材料, 其固化结合模型如图 3 所示^[15].

廖学品^[8]通过选用不同类型单宁、使用不同的单宁载量、以及采用不同的制备方法, 调控不同固化单宁对各种金属离子的吸附能力和吸附选择性, 从而制备出了适合于不同应用领域和范围的金属离子吸附材料, 系统地研究了胶原纤维固化单宁对 Cu^{2+} 、 Au^{+} 、 Th^{4+} 、 Pb^{2+} 、 Mo^{6+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 等金

属离子的吸附特性, 结果表明胶原纤维固化单宁吸附材料对多种金属离子都具有较强的吸附能力和较高的吸附选择性, 有望用于废水中金属离子的有效富集; 唐伟^[16]研究了胶原纤维固化各种单宁及胶原纤维负载锆 (Zr-CF) 吸附材料对水体中重金属离子 Cd^{2+} 、 V^{5+} 和 Cr^{6+} 的吸附特性, 结果表明, 不同固化单宁的吸附能力大小顺序为: 固化杨梅单宁 > 固化黑荆树单宁 > 固化落叶松单宁, 并且对于不同的金属离子吸附过程遵循不同的吸附机理. 此外, 研究表明, Zr-CF 对不同金属阴离子最佳的吸附 pH 不同, 对 $\text{V}(\text{V})$ 吸附的最佳 pH 范围为 5.0 ~ 8.0, 而对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附的最佳 pH 范围为 6.0 ~ 9.0, 因此可以通过控制 pH 实现对混合物中不同金属离子的分离回收; 李娜^[17]等人研究了胶原纤维固化黑荆树单宁对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附, 结果表明胶原纤维固化单宁对金属离子的吸附容量虽然不及合成树脂和微生物, 但比活性炭的吸附容量高的多, 不仅吸附和解吸速度快, 而且再生性能好, 有望用于水体中金属离子的分离富集; 廖洋等^[18]于 2006 年通过单宁对皮革胶原纤维进行改性并将其作为一种吸附材料, 实现了对水体中 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 等重金属离子的吸附与富集.

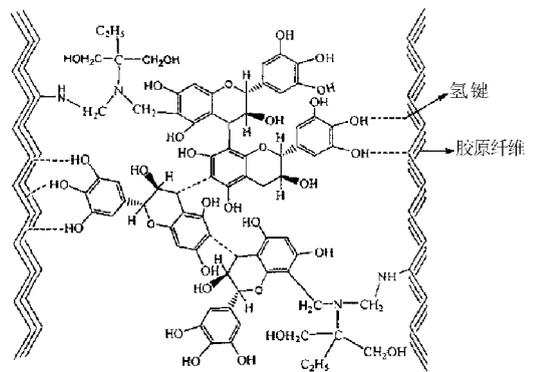


图 3 胶原纤维-醛-单宁结合模型

此外, 程远梅^[19]等人利用水合氧化钛对铀的高吸附选择性将钛负载在胶原纤维上制备吸附材料 (TICF), 并系统研究了该吸附材料对模拟氟铀废水中 UO_2^{2+} 的吸附规律, 结果表明, TICF 对 UO_2^{2+} 有较强的吸附能力, 溶液中共存的 F^- 对其吸附过程的影响较大, 可以通过加入掩蔽剂硝酸铝加以消除. 0.2 mol/L 的 HNO_3 溶液可以实现吸附剂的再生并循环利用; 焦利敏^[20]等人将三价铁固载在胶原纤维上制备吸附材料, 并研究了该吸附材料对电镀废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附特性, 结果表明该吸附材料对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附速度非常快, 在很短时

间内即可达到吸附平衡,并且吸附过程不受其他共存离子的影响,可有效用于电镀废水中 Cr(VI) 的去除;丁健刚^[21]等人用磷酰氯(POCl_3)对胶原纤维进行磷酸化,制备磷酸化胶原纤维(P-CF)吸附材料,研究了其对 Cu^{2+} 的吸附特性,结果表明 P-CF 对 Cu^{2+} 表现出了较强的吸附能力,有望用于废水中金属离子的吸附去除。

2.3 吸附处理染料废水方面

多数染料都具有毒性大且难生物降解的特点^[22],因而工业废水中染料的去除一直是环境保护的重要研究内容之一。由于阳离子型染料主要用于晴纶织物的印染,在实际工业生产中应用较少,而其他类型织物及革制品等的印染多使用阴离子型染料,如直接、酸性和活性染料等,故研究如何去除水体中的阴离子型染料、开发去除水体中阴离子型染料的吸附剂,具有更广泛的应用价值与前景。胶原纤维本身富含了大量的羟基、氨基、羧基等活性基团,这些活性基团不仅能与染料分子内的磺酸基、氨基、羟基及偶氮基以氢键或离子键的方式结合,还能和金属离子配合形成络合物。根据以上特点,可以利用铬废革屑或无铬废皮屑提取胶原纤维制成一种吸附染料的价廉吸附剂,同时也可以制备胶原纤维上固载不同金属离子的吸附剂增强其吸附能力,用于染料废水的脱色处理。顾迎春^[23]等以废弃皮屑为原材料,分别将 Al(III)、Fe(III) 和 Zr(IV) 通过配位结合于胶原纤维上,制备出一系列新型生物质吸附剂,即胶原纤维固载金属离子吸附剂(MLCF),并分别研究了其对活性艳蓝 KN-R、直接黄 R 和酸性嫩黄 G 3 种阴离子染料的吸附性能。结果表明该类吸附材料对阴离子染料具有较强的亲和力,在较低吸附剂用量条件下即可达到较高的染料去除率,并且在很短时间内可达到吸附平衡,有望用于染料废水的脱色处理。廖学品^[24]等研究了含铬废革屑对染料的吸附特性。结果表明:含铬废革屑不仅对阴离子染料具有较强的吸附能力,并且吸附剂容易再生,可以重复使用。此外,本课题组以三聚氰氨为交联剂,用乙二胺对制备的胶原纤维进行氨基化改性制备吸附材料,并研究了其对酸性黑染料的吸附性能,研究表明,改性后胶原纤维的吸附能力大大增加,对酸性黑染料具有较高的吸附容量,吸附过程符合 Freundlich 等温方程和拟二级速率方程,吸附速率较快,可用于阴离子染料废水的脱色处理。

2.4 其他方面

胶原纤维吸附材料还可用于蛋白质分离、水体

中细菌的去除以及其他有害阴离子的分离等领域。吴晖^[25]等人以牛血清蛋白(BSA)为模型物,研究了 Zr-CF 对蛋白质的吸附特性,结果表明 Zr-CF 对 BSA 表现出较强的吸附能力,再加上胶原纤维良好的生物相容性,故在蛋白质分离领域可能具有潜在的应用价值。陆爱霞^[26]等人将三价铁固化在胶原纤维上制备吸附材料,并对其吸附细菌的特性进行了研究,结果证明该材料对细菌具有较强的吸附能力,有望用于水体中细菌的去除;廖学品^[27-29]等人分别将 Fe(III)、Zr(IV)、Ce(III) 固定在胶原纤维上,研究了该类吸附剂对废水中的磷酸根、氟离子和砷酸根等离子的吸附过程,结果表明,该类吸附剂对水体中的阴离子有较强的吸附作用,可用于水体中有害阴离子的去除。

3 前景展望

目前对胶原纤维剂的研究仍主要集中于理论和半实用性方面,如材料的制造方法、理化及模拟性能等研究。虽然已经取得了许多有价值的成果,但离工业化应用还有相当的距离。因此,应在原有理论研究和应用的基础上需进一步拓宽其应用领域,一方面可以通过分子设计、仿生模拟、表面改性等方法生产性能优异的胶原纤维吸附剂,将其用于实际废水的处理;另一方面,可通过物理、化学方法对原有胶原纤维吸附材料进行改性,增加其活性基含量或种类,从而增强其吸附性能,实现对水体中有害物质的分离。此外,生产中还需对已有纤维材料进行改进和完善克服其缺点如不耐储存等,以满足实际应用的要求。

参考文献

- [1] 郭军,李想,段景宽,等. NBR/革屑复合材料性能研究[J]. 弹性体,2011,21(5):15-19.
- [2] 刘 鉴,张美云,申前锋. 胶原纤维结构形态及造纸性能[J]. 造纸纤维原料,2006,6(25):34-37.
- [3] Taylor M M, E J Thompson. Extraction of value added by produces from the treatment of chromium collagenous leather industry waste[J]. J. Am. Leather Chem. as-soc, 1997,81(1):5-13.
- [4] 李闻欣. 制革污染治理及废弃物资源化利用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:191-196.
- [5] 来国莉. 胶原纤维的分散及酶催化交联的研究[D]. 山东:山东轻工业学院,2006.
- [6] Russell A E, Shttleworth S G, Williams-wynn D A. Further studies vegetable tannage[J]. Journal of Society of Leather Technologists and Chemists, 1967,51(10):349-

- 361.
- [7] Usha R, Ramasami T. Influence of hydrogen bond, hydrophobic and electrovalent salt linkages on the transition temperature, enthalpy and activation energy in rat tail tendon collagen fiber[J]. *Thermochimica Acta*, 1999, 338: 17-25.
- [8] 廖学品. 基于皮胶原纤维的吸附材料制备及吸附特性研究[D]. 四川: 四川大学, 2004.
- [9] 廖学品, 陆忠兵, 邓慧, 等. 胶原纤维吸附材料除去茶多酚中的咖啡因[J]. *离子交换与吸附*, 2009, 19(3): 222-228.
- [10] 吕芬, 吕远平. 胶原纤维吸附法纯化茶多酚的特性研究[J]. *食品科学*, 2009, 30(14): 127-131.
- [11] 廖学品, 陆忠兵, 石碧. 胶原纤维对单宁的选择性吸附[J]. *中国科学*, 2003, 33(3): 245-252.
- [12] 李娟, 廖学品, 舒星旭, 等. 胶原纤维吸附剂对虎杖提取物中鞣质的选择性去除[J]. *中国中药杂志*, 2010, 35(5): 583-587.
- [13] 张琦弦, 张文华. 胶原纤维吸附剂对芹菜素的分离纯化性能研究[J]. *功能材料*, 2012, 5(42): 618-621.
- [14] 张琦弦, 李娟. 胶原纤维吸附剂分离芦丁和槲皮素[J]. *生物质化学工程*, 2012, 46(1): 1-5.
- [15] Lu ZB, Liao XP, Sun DH, et al. The reaction of vegetable tannin-aldehyde-collagen: a further understanding of vegetable tannin-aldehyde combination tannage[J]. *Soc Leather Technology and Chemists*, 2003, 87(5): 173-178.
- [16] 唐伟. 基于皮胶原纤维的吸附材料对重金属离子吸附特性研究[D]. 四川: 四川大学, 2006.
- [17] 李娜, 袁世斌, 李旭东. 胶原纤维固化黑荆树单宁吸附Cr(VI)的研究[J]. *应用与环境生物学报*, 2006, 12(2): 185-189.
- [18] 廖洋. 改性皮革胶原纤维对水体中Cd²⁺、Cr³⁺、Pb²⁺、Ni²⁺、Co²⁺等痕量重金属离子的富集与测定[J]. *分析试验室*, 2006, 7(25): 10-13.
- [19] 程远梅, 孙霞. 胶原纤维负载钛对氟铀废水中铀的吸附特性[J]. *化工学报*, 2011, 62(2): 386-391.
- [20] 焦丽敏, 廖学品. 胶原纤维固载铁对电镀废水中Cr(VI)的吸附[J]. *工业水处理*, 2008, 28(9): 17-20.
- [21] 丁健刚, 焦丽敏. 磷酸化胶原纤维对Cu²⁺的吸附特性研究[J]. *皮革科学与工程*, 2007, 17(5): 7-11.
- [22] Forgacs E, Cserhati T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters; a review[J]. *Environmental International*, 2004, 30: 953-971.
- [23] 顾迎春. 废弃皮胶原纤维固载金属离子吸附剂对阴离子型染料废水的脱色[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2008, 5(16): 647-657.
- [24] 廖学品, 张米娜, 王茹, 等. 制革固体废弃物的吸附特性[J]. *化工学报*, 2004, 55(12): 2051-2059.
- [25] 吴晖, 张米娜. 胶原固载Zr(IV)亲和吸附材料的制备及其对牛血清蛋白的吸附特性[J]. *生物质化学工程*, 2008, 42(1): 17-21.
- [26] 陆爱霞, 焦丽敏. 胶原纤维固载铁(III)吸附材料的制备及其吸附细菌[J]. *化工学报*, 2006, 57(4): 886-891.
- [27] 邓慧, 廖学品. 胶原纤维负载锆对废水中氟的去除[J]. *化学与生物工程*, 2011, 10(5): 21-24.
- [28] 丁云, 廖学品. 胶原纤维固载锆对含氟、磷废水中磷的去除[J]. *皮革科学与工程*, 2007, 17(1): 6-10.
- [29] 黄彦杰, 廖学品. 胶原纤维固载铁对砷As(V)的吸附特性[J]. *皮革化学与工程*, 2007, 17(2): 10-14.

(上接第15页)

参考文献

- [1] 林立, 孙卫玲, 倪晋仁. 天然水中离子对消毒过程中挥发性卤代烃生成的影响[J]. *环境化学*, 2004, 23(4): 413-419.
- [2] Shubo Deng, Renbi Bai. Adsorption and desorption of humic acid on aminated polyacrylonitrile fibers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 280(1): 36-43.
- [3] Rupesh Khare Suryasathi Bose. Carbon nanotube based composites-A review[J]. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2005, 4(1): 31-46.
- [4] Ho Y. S., Mc Kay G. The sorption of lead(II) ions on peat response to comment[J]. *Water Res.*, 1999, 33(16): 578-584.
- [5] Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 276(1): 47-52.
- [6] 崔康平, Jin Song, Paul H, et al. 阴离子粘土(LDH)吸附腐殖酸的动力学研究[J]. *安全与环境工程*, 2008, 15(2): 86-89.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0022-05

BiFeO₃ 薄膜的图案化制备及性能研究

 谈国强^{1,2}, 赵高扬¹, 王艳², 程蒙², 任慧君²

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:采用短波紫外光照射仪($\lambda=184.9\text{ nm}$)作为光刻设备,在光掩膜的覆盖下,将沉积在(111)Si基板上的十八烷基三氯硅烷(OTS)自组装单分子层(SAMs)进行刻蚀形成图案,并结合溶胶-凝胶法在功能化的OTS-SAMs表面制备图案化BiFeO₃薄膜,并对BiFeO₃薄膜性能进行研究.结果表明,所得图案化BiFeO₃薄膜为六方扭曲的钙钛矿结构,图案边缘轮廓清晰,宽度在200 μm 左右;在最大测试电场为385 kV/cm下,所得电滞回线有较好的对称性和饱和性,剩余极化强度为0.17 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,饱和极化强度为3.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽场强为19 kV/cm.在1 kHz~1 MHz的频率范围内,介电常数随频率增加逐渐减小,介电损耗较小.

关键词:BiFeO₃; 薄膜; 铁电性; 介电性; 图案化

中图分类号:O614.53⁺2; O614.81⁺1; TB43

文献标识码:A

Preparation and properties of patterning BiFeO₃ thin films

 TAN Guo-qiang^{1,2}, ZHAO Gao-yang¹, WANG Yan², CHENG Meng², REN Hui-jun²

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Using UV lithography ($\lambda = 184.9\text{ nm}$), the deposited octadecyltrichlorosilane (OTS) self-assembled monolayers (SAMs) on (111) silicon substrates was optically etched to form the pattern through a photomask. The patterning BiFeO₃ thin films were prepared on the functional OTS-SAMs by sol-gel method. At the same time, the properties of BiFeO₃ thin films were also studied. The results indicate that the as-prepared patterning BiFeO₃ thin films were rhombohedrally distorted perovskite structure. The pattern shows the clear boundaries and the width is 200 μm . At 385 kV/cm, the maximum testing electric field, the obtained hysteresis loop has the better symmetry and saturation. The remanent polarization is 0.17 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, the saturation polarization is 3.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and the coercive strength is 19 kV/cm. In the frequency range of 1 kHz~1 MHz, the dielectric constant decreases gradually as the frequency increases and the dielectric loss is lower.

Key words: BiFeO₃; thin films; ferroelectricity; dielectric property; patterning

* 收稿日期:2012-05-16

基金项目:国家自然科学基金项目(50872077)

作者简介:谈国强(1964—),男,上海市人,教授,研究方向:薄膜材料

0 引言

BiFeO₃ 具有三方扭曲的钙钛矿结构,室温下同时具有两种结构有序,即铁电有序($T_C=810\text{ }^\circ\text{C}$)和 G 型反铁磁有序($T_N=380\text{ }^\circ\text{C}$),是少数室温下同时具有铁电性和磁性的单相铁磁电材料之一.这种磁和电的相互控制在信息存储、自旋电子器件方面,磁传感器以及电容-电感一体化器件等方面都有着极其重要的应用前景,使其成为磁电材料的重要候选材料之一^[1-5].

自组装单层膜(self-assembled monolayers, SAMs)是指某些含有特定活性基团的分子在某些固体基底(例如 Si 基底)表面上发生化学吸附而得到的二维规则排列的单分子膜.自组装单层膜具有制备简单、有序程度高、常温下膜层对溶剂的稳定性好等优点.另外,自组装单层膜具有疏水性,在紫外光照射下可形成亲水性基团,可以制备出图案化基底.而且通过改变组装分子的结构(例如烷基链的长度和端基等),很方便地对膜层的有序程度、厚度及化学、物理和生物等性质进行控制^[6].

本工作利用短波紫外光照射仪($\lambda=184.9\text{ nm}$)作为光刻设备,在光掩膜的覆盖下,对沉积在 Si 基板上的十八烷基三氯硅烷(OTS)自组装单分子层(SAMs)进行刻蚀,得到图案化的 OTS-SAMs,并利用溶胶-凝胶法在功能化的 OTS-SAMs 上制备图案化 BiFeO₃ 薄膜.并对制备的 BiFeO₃ 薄膜其铁电性、介电性和磁性进行测定.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

十八烷基三氯硅烷(OTS 纯度 98%,购自天津泛氟国际贸易有限公司);五水硝酸铋(纯度 $\geq 99.0\%$,购自天津市环海化工厂);九水硝酸铁(纯度 $\geq 98.5\%$,购自国药集团化学试剂有限集团);柠檬酸(纯度 $\geq 99.5\%$,购自天津市化学试剂六厂);基片选用(111)Si;其它试剂均为分析纯试剂.

采用日本理学 D/max-3C 自动 X 射线衍射仪(XRD)进行物相鉴定,测量时,选用 Cu 靶的 Cu K α 射线,管电压和电流分别为 40 kV 和 200 mA,扫描步长为 0.020,扫描范围 15~70 $^\circ$ 采用日本 JEOL 公司的 JSM6700F 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)和日本 SPA400-SPI3800N 型原子力显微镜(AFM)对试样的表面形貌进行观察,并用 X 射线能量色散谱仪(EDS)对试样进行元素定量

分析.采用振动样品磁强计、HP4284Az 阻抗分析仪和 Precision Work Station 铁电测试仪分别对所得薄膜的磁性,介电性及铁电性进行测试.

1.2 自组装单层膜的制备及图案化

图案化薄膜制备过程如图 1 所示.将 Si 基片分别置于洗涤剂、丙酮、乙醇中超声波清洗 10 min,除去 Si 基片表面的油脂等杂质.每次超声波清洗后用蒸馏水冲洗基片,最后用氮气吹干.将洁净的 Si 基片置于紫外光照射仪中照射 20 min,然后迅速浸入新配制的含 1 vol%OTS(octadecyltrichloro-silane)-甲苯溶液中浸泡 30 min,使 Si 基片表面形成一层 OTS 单分子膜,将基片在丙酮中清洗,置于 120 $^\circ\text{C}$ 下保温 5 min,以去掉残留有机物.然后将 OTS-SAMs 基体在光掩膜的覆盖下,在紫外光($\lambda=184.9\text{ nm}$)下照射 30 min,OTS-SAMs 受紫外光照射的区域由于末端疏水性的烷基-CH₃ 发生光接枝,转变为亲水性的-OH,形成了硅烷醇,使得基体表面呈良好的亲水性;而未被紫外光照射的区域仍为烷基区域,基体表面呈现原有的疏水性^[7].这样就形成了亲水的硅烷醇区域和疏水的烷基区域相间的图案化模板,为图案化 BiFeO₃ 薄膜的制备做铺垫.

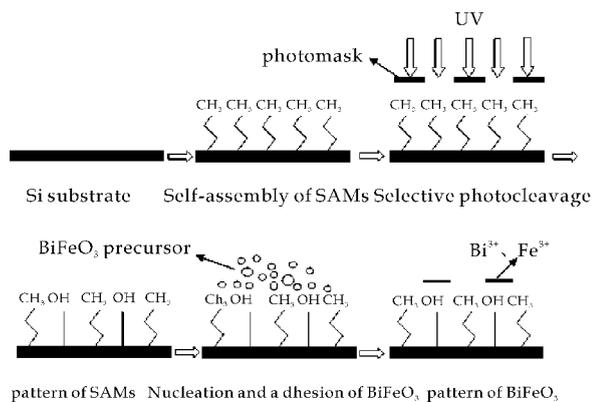


图 1 图案化薄膜制备过程示意图

1.3 前驱体溶液的配制及薄膜制备过程

将 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 以 1:1.1 (由于 Bi 氧化物在加热过程中易挥发,取过量 10%的五水硝酸铋)的摩尔比溶于稀醋酸中(水:醋酸=1:4),充分搅拌使之完全溶解,形成透明溶液,然后将柠檬酸按一定量摩尔比(金属离子总摩尔数与柠檬酸分子摩尔数之比为 2:1)加入到前一步配制的溶液中,保持溶液浓度为 0.3 mol/L,搅拌均匀得到稳定的 BiFeO₃ 前驱体溶液.采用提拉法制备薄膜,提拉速度为 3 cm/min,提拉过程结束后,将样品薄膜立即置于 60 $^\circ\text{C}$ 下干燥,然

后在 350 °C 的高温下进行预处理 10 min 以便络合物及有机物的分解. 最后将样品置于热处理炉中以 3 °C/min 的速率升温, 在 600 °C 的高温下保温 2 h.

2 结果与讨论

2.1 BiFeO₃ 薄膜的表征

图 2 是 BiFeO₃ 薄膜的 XRD 图. 可以看出, BiFeO₃ 薄膜衍射图谱与标准卡片的 72-2035 相符, BiFeO₃ 呈六方扭曲钙钛矿结构, 属于 R3m (160) 点阵结构. 无杂质峰出现, 且晶面的衍射峰强度较高、峰形尖锐, 表明所得 BiFeO₃ 薄膜纯度高、结晶良好.

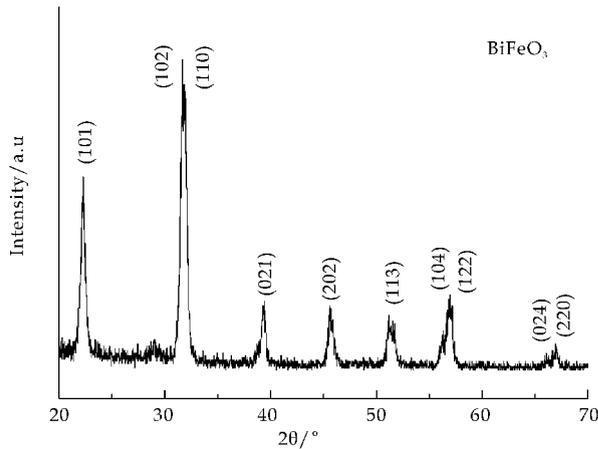


图 2 BiFeO₃ 薄膜的 XRD 图

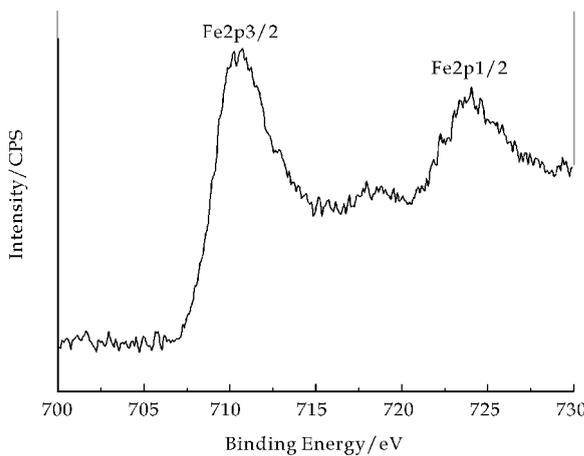


图 3 BiFeO₃ 薄膜中 Fe2p 的 XPS 谱

图 3 是 BiFeO₃ 薄膜中 Fe2p 的 XPS 谱图. 从图中可以看出, 由于自旋轨道的相互作用, Fe2p 分裂为 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2}, 峰位分别出现在 711.2 eV 和 724.6 eV. 对于 Fe³⁺, Fe2p_{3/2} 的峰值应介于 710.6 eV 和 711.2 eV 之间, 而对于 Fe²⁺, 峰值应该在 709.4 eV^[8,9]. 由此可见, 所制备的 BiFeO₃

薄膜中 Fe 的氧化态为 Fe³⁺, 并没有 Fe²⁺ 出现.

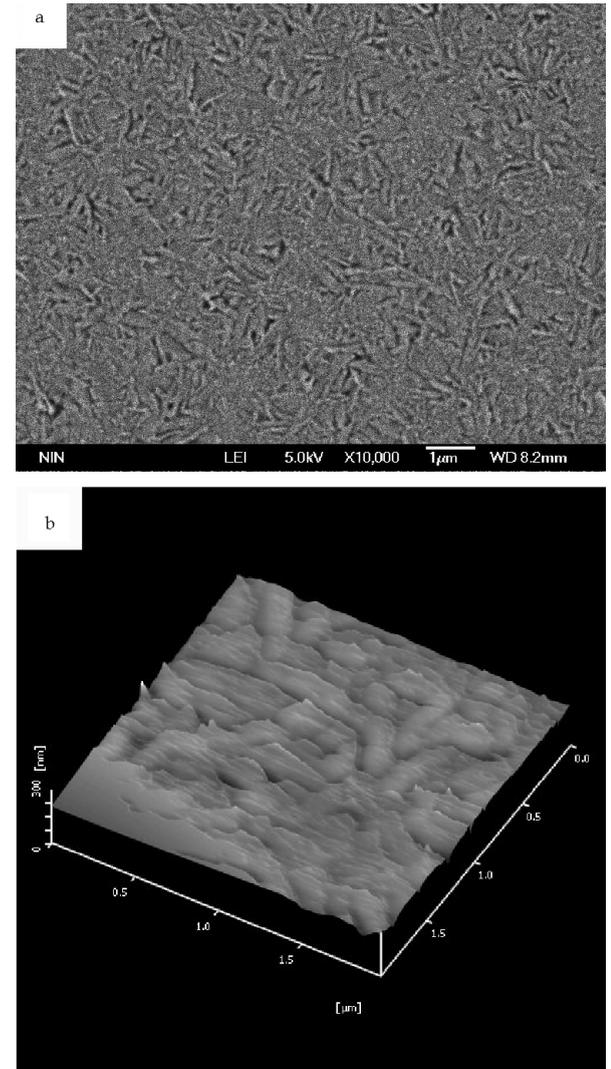


图 4 BiFeO₃ 薄膜的 FESEM 和 AFM 照片

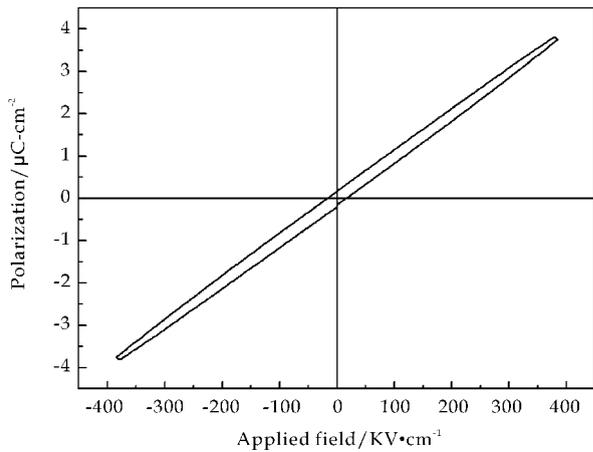
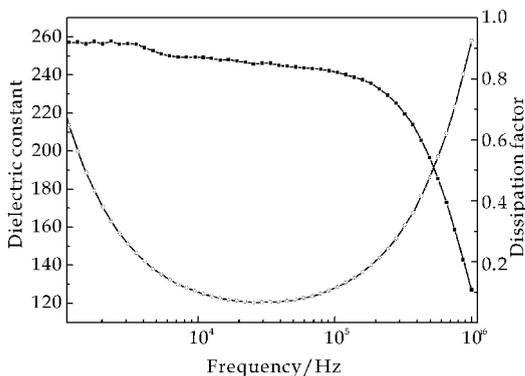
图 4 为所得 BiFeO₃ 薄膜的 FESEM 和 AFM 照片. 从图中(a)可以看出, 薄膜表面致密均一, 是由类似片状的结构组成的. 图(b)为 AFM 照片, 扫描范围是 2 μm × 2 μm, 可以看出晶体呈随机排列、分布均匀, 薄膜表面相对平整致密.

2.2 BiFeO₃ 薄膜的铁电性能

BiFeO₃ 薄膜的电滞回线测试结果如图 5 所示, 具有较好的对称性和闭合性. 在最大测试电场 385 kV/cm 下, BiFeO₃ 薄膜的剩余极化强度为 0.17 μC/cm², 饱和极化强度为 3.8 μC/cm², 矫顽场为 19 kV/cm. BiFeO₃ 的自发极化主要来自 Bi³⁺ 的 6s² 孤电子对与 Bi³⁺ 的 6p 空轨道或 O²⁻ 离子 2p 轨道的杂化, 导致电子云非中心对称扭曲, 从而产生铁电性.

2.3 BiFeO₃ 薄膜的介电性能

图 6 为 BiFeO₃ 薄膜的介电频谱和损耗频谱.

图 5 BiFeO₃ 薄膜的电滞回线图 6 BiFeO₃ 薄膜的介电常数和损耗频谱

测试频率为 1 kHz~1 MHz. 频率在 100 kHz 以下时, BiFeO₃ 薄膜的介电常数随频率变化比较平缓, 介电常数在 250 左右. 当测试频率高于 100 kHz 时, BiFeO₃ 薄膜的介电常数随频率的增大而迅速减小, 当频率增大到 1 MHz 时, 介电常数降为 127. 在低频阶段主要是受空间电荷的影响, 随着频率的增加, 空间电荷因为惯性逐渐停止反应, 对极化失去贡献, 导致 BiFeO₃ 薄膜介电常数逐渐降低. 而在高频阶段, 惯性较大的极化跟不上测试电场频率的变化, 停止了反应, 只有惯性较小的极化对介电常数有所贡献, 因此当测试电场在 100 kHz~1 MHz 变化时, 观测到 BiFeO₃ 薄膜介电常数随频率增加减小到 127.

由图 6 可知, BiFeO₃ 薄膜的介电损耗在整个测试频率范围内具有较小的介电损耗. 在 10 kHz 以下时, 随测试频率的增加, 介电损耗急剧减小. 这是由于低频下空间电荷产生的直流电导起主导作用, 而随着频率的增加, 空间电荷逐渐停止了反应, 导致介电损耗减小. 在 10 kHz~100 kHz 之间, 介电损耗随频率的变化较小, 在 0.1 附近变化. 当频率在 100 kHz~1 MHz 变化时, 因束缚的空间电荷

导致偶极极化, 从而引起偶极共振, 使得介电损耗急剧增加.

2.4 图案化 BiFeO₃ 薄膜的表征

图 7 为图案化 BiFeO₃ 薄膜不同放大倍数的 FESEM 照片, 亮色区域为硅烷醇区域吸附的 BiFeO₃ 薄膜, 宽度在 200 μm 左右, 暗色区域为没有薄膜覆盖的烷基区域. 从图 7(a) 和图 7(b) 中可以看出, 所得 BiFeO₃ 薄膜图案清晰, 线边缘轮廓分明. 图 7(c) 为图案化 BiFeO₃ 薄膜区域的放大图, 可以看出薄膜表面致密均匀, 形貌良好.

图 7(d) 为烷基区域的放大图, 可见烷基区域没有 BiFeO₃ 颗粒生长, 这说明功能化的 OTS-SAMs 基底表面对于 BiFeO₃ 络合粒子的沉积具有一定的诱导作用, 能够诱导 BiFeO₃ 络合粒子在紫外改性的硅烷醇区域均匀地成核和生长, 而未经紫外照射的烷基区域则不容易形成薄膜. 因为亲水性硅烷醇区域的成核能比疏水性烷基区域的成核能小, 亲水区域的晶核还原期比疏水区域的还原期短^[10], 所以亲水性硅烷醇区域更有利于薄膜的生长, BiFeO₃ 晶粒会优先在亲水区域生长, 从而得到图案化的 BiFeO₃ 薄膜.

图 8 为图案化 BiFeO₃ 薄膜不同区域的能谱 (EDS). 从图 8(a) 可以看出, Bi 和 Fe 的原子含量分别为 10.10 mol% 和 10.69 mol%, Fe/Bi = 1.05, 基本符合 BiFeO₃ 中 Bi 和 Fe 的化学计量比要求, 与 XRD 测试结果相吻合. Si 为基板中所含元素, C 元素为有机物煅烧后残留的产物. 图 8(b) 为基板区域的面能谱, 只含有 Si 元素, 而没有其他元素, 说明该区域没有 BiFeO₃ 生长.

3 结束语

本文采用溶胶-凝胶法制备 BiFeO₃ 薄膜, 并对其性能进行了研究, 在最大测试电场为 385 kV/cm 下, 所得电滞回线有较好的对称性和饱和性, 剩余极化强度为 0.17 μC/cm², 饱和极化强度为 3.8 μC/cm², 矫顽场为 19 kV/cm. 在 1 kHz~1 MHz 的频率范围内, 介电常数随频率增加逐渐减小, 介电损耗较小. 同时, 在光掩膜的覆盖下, 利用短波紫外光刻设备对沉积在 (111) Si 基板表面的 OTS-SAMs 进行刻蚀, 得到图案化的 OTS-SAMs; 采用溶胶-凝胶法在功能化的 OTS-SAMs 表面制备出边缘轮廓清晰、宽度在 200 μm 左右的六方扭曲钙钛矿结构的图案化 BiFeO₃ 薄膜.

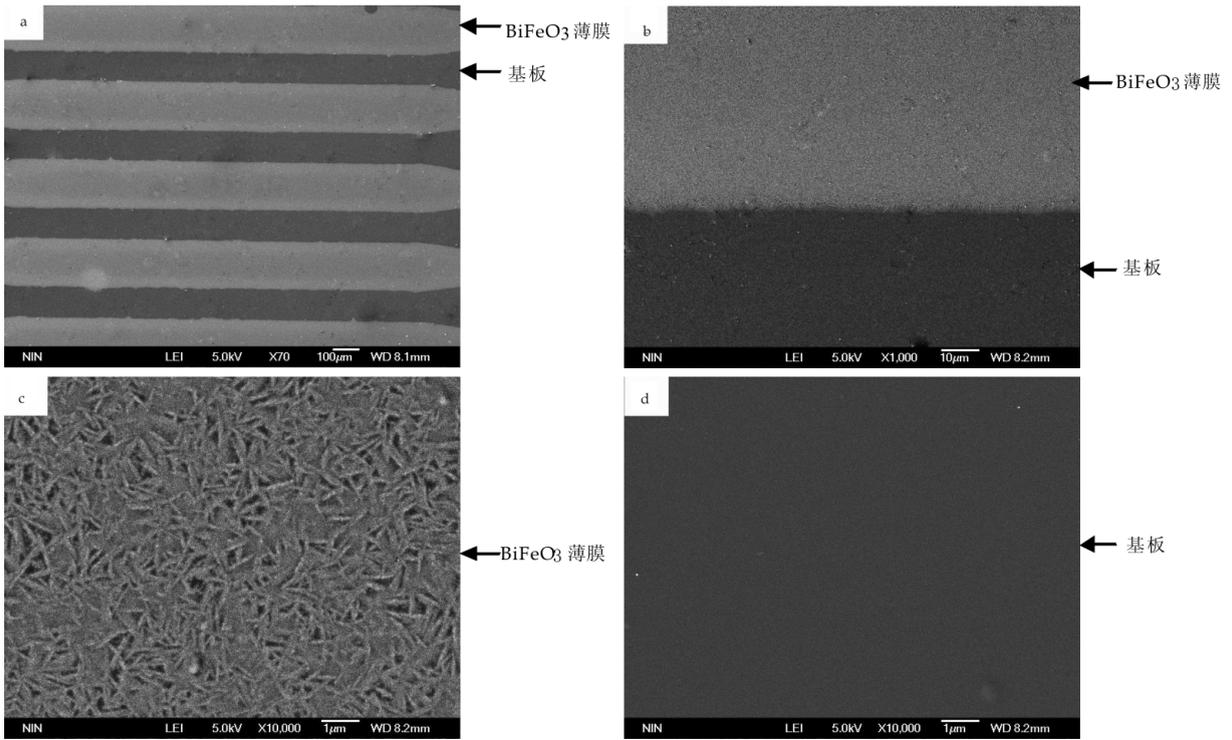


图 7 图案化 BiFeO₃ 薄膜不同放大倍数的 FESEM 照片

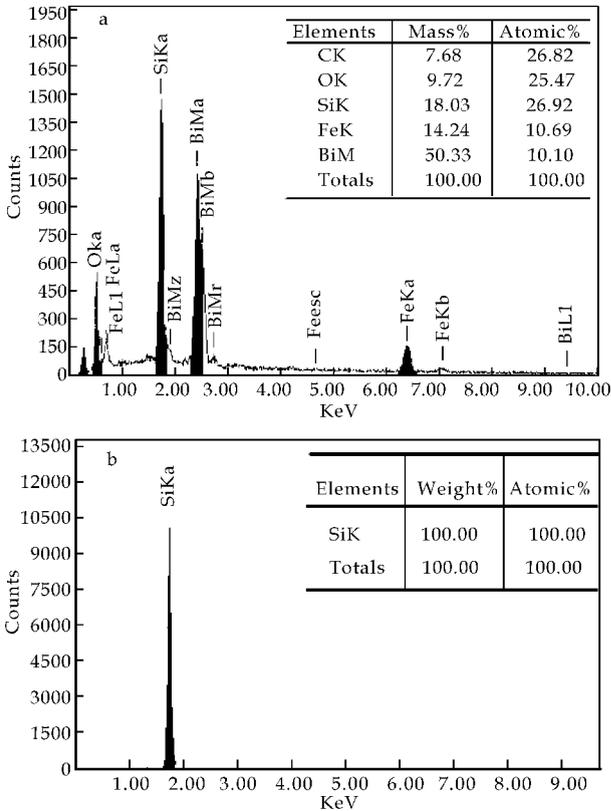


图 8 图案化 BiFeO₃ 薄膜的能谱图

参考文献

[1] Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures[J]. Science, 2003, 299(14):1 719-1 722.

[2] K Y Yun, M Noda, M Okuyama, et al. Structural and multiferroic properties of BiFeO₃ thin films at room temperature[J]. Appl. Phys., 2004, 96(6):3 399-3 403.

[3] Hill N A. Why are there so few magnetic ferroelectrics [J]. Phys. Chem. B, 2000, 104(29):6 694-6 709.

[4] Fiebig M, Lottermoser T, Frohlich D, et al. Observation of coupled magnetic and electric domains [J]. Nature, 2002, 419:818-820

[5] Yang S Y, Zavaliche F, Mohaddes-Ardabili L. Metalorganic chemical vapor deposition of lead-free ferroelectric BiFeO₃ films for memory applications[J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 87(10):2 903-2 905.

[6] 聂雅茹. 无机、有机图案化表面的两种构筑方法[D]. 长春:吉林大学,2003.

[7] 宋亚玉, 苗鸿雁, 谈国强, 等. OTS 自组装单分子膜在玻璃表面功能化的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38:602-605.

[8] Zhang Y, Pang L H, Lu M H, et al. Microstructures and multiferroic properties of textured Bi_{0.8}La_{0.2}FeO₃ thin films[J]. App. Sur. Sci., 2008, 254:6 762-6 765.

[9] Xu J M, Wang G M, Wang H X, et al. Synthesis and weak ferromagnetism of Dy-doped BiFeO₃ powdes[J]. Mater. Lett., 2009, 63:855-857.

[10] Gao Y F, Koumoto K. Bioinspired ceramic thin film processing; present status and future perspectives[J]. Crys. Growth Des., 2005, 5(5):1 983-2 017.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0027-05

$p-n$ 异质结 TiO_2/NiO 光催化剂 的制备及其性能研究

李军奇, 王德方, 郭占云

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 采用溶胶凝胶和浸渍煅烧相结合的方法, 制备出了具有 $p-n$ 异质结结构的球形二氧化钛表面负载氧化镍颗粒的复合光催化剂. 利用 XRD、TEM、UV-Vis 和 PL 等方法对催化剂的晶相组成、微观结构、吸光性能和光致发光性能等进行了表征. 结果表明氧化镍晶粒与二氧化钛晶粒紧密接触形成 $p-n$ 异质结. 氧化镍颗粒的负载使复合光催化剂的吸收带边发生了明显的红移, 并进入了可见光区. 形成的 $p-n$ 异质结促进了二氧化钛光生电子和空穴的分离, 从而降低了其本征发光光强度. 通过在可见光条件下对亚甲基蓝的降解研究了其光催化性能, 结果表明, 氧化镍颗粒的负载使二氧化钛的光催化效果在可见光区有了显著地提高, 并在一定范围内随着氧化镍含量的增加光催化效果也随之提高.

关键词: $p-n$ 异质结; 二氧化钛微球; 氧化镍; 可见光催化剂; 光催化

中图分类号: TG146.4

文献标识码: A

Preparation of $p-n$ Junction photocatalyst TiO_2/NiO and their photoelectrochemical property

LI Jun-qi, WANG De-fang, GUO Zhan-yun

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

Abstract: $p-n$ Junction photocatalyst of TiO_2 microspheres loaded NiO particles was prepared by integrating the sol-gel method and impregnating-calcination method. The composition, particle morphology, microstructures and absorbance of the $p-n$ junction photocatalyst was characterized by X-ray powder diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), UV-vis diffuse reflection spectrum and photoluminescence (PL). The results showed that TiO_2 and NiO grain were well integrated and a $p-n$ junction was formed. The optical response of the photocatalyst showed a clear red-shift and moved into the visible area. The photogenerated electron-hole pairs were separated by the formed $p-n$ junction and the intensity of PL spectra decreased. The photoactivity of photocatalysts was tested by the degradation of methylene blue under visible light irradiation. The results revealed that the photocatalytic activity of the NiO modified TiO_2 spheres significantly enhanced and with the content of the NiO particles increased the photocatalytic activity became better.

Key words: $p-n$ Junction; TiO_2 microspheres; NiO; visible photocatalyst; photocatalysis

* 收稿日期:2012-06-03

基金项目:陕西省自然科学基金项目(2011JQ6011);陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-14)

作者简介:李军奇(1978—),男,陕西省西安市人,讲师,博士,研究方向:环境催化材料

0 引言

二氧化钛(TiO_2)由于具有较好的化学稳定性、生物惰性、无毒、对大多数污染物都有较高的光催化活性等特点而被广泛用作光催化剂^[1-3],然而,由于 TiO_2 带隙较宽(约为 3.2 eV),仅能吸收波长小于 380 nm 的紫外光,而紫外光在太阳光中仅占有 3%~5%,加上光生电子和空穴易于复合,光量子效率低,阻碍了 TiO_2 光催化材料的实际应用^[4].因此,尽可能缩短 TiO_2 禁带宽度,抑制光生电子和空穴的复合,从而高效的利用太阳能成为人们关注的重点.目前对 TiO_2 的改性方法主要有染料敏化、贵金属掺杂以及利用 Sol-Gel 技术进行半导体-半导体掺杂,如 ZnO 和 Fe_2O_3 共同掺杂 TiO_2 等方法对 TiO_2 进行改性的报道^[5],均取得一定效果.金属氧化物与半导体复合也是提高半导体光催化活性的有效途径,并引起了广泛的重视和兴趣.例如 $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ ^[6], $\text{In}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ^[7], ZnO/TiO_2 ^[8], $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ^[9], WO_3/TiO_2 ^[10], NiO/TiO_2 ^[11], $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ^[12]等.

其中,关于 NiO/TiO_2 复合材料的纳米粉体和纳米薄膜的研究较为普遍.然而,值得关注的是 NiO/TiO_2 复合催化材料大多是一种简单混合或镍离子掺杂,很少有对其结构进行设计和控制的研究.众所周知, NiO 是一种 p 型半导体, TiO_2 是一种 n 型半导体,如果 NiO 晶粒和 TiO_2 晶粒能够紧密结合形成一种具有 p-n 异质结结构的复合光催化材料,p-n 结的形成将有助于光生电子和空穴的分离,从而提高其光催化性能^[13-15].基于上述原因,本文设计制备了一种具有 p-n 异质结结构的球形二氧化钛表面负载有氧化镍颗粒的复合光催化材料,并利用 XRD、TEM、UV-Vis 和 PL 等技术对其形貌、物相、表面结构与吸光性能以及光致发光等性能进行了表征,并通过在可见光条件下对亚甲基蓝溶液的降解研究了其光催化性能.

1 实验

1.1 实验药品

钛酸丁酯(TBOT, AR)天津市科密欧化学试剂有限公司;硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.5%)天津市福晨化学试剂厂;无水乙醇(EtOH, 99.7%)西安化学试剂厂,氯化钠(NaCl , 97.5%)西安化学试剂厂.实验中所用的水均为去离子水.

1.2 球形 TiO_2 的溶胶凝胶法制备

将 0.4 mL 浓度为 0.1 mol/L 的氯化钠溶液

滴加到 100 mL 无水乙醇中,磁力搅拌使其充分混合后,逐滴滴加 2.0 mL 钛酸丁酯,继续搅拌至溶液产生浑浊形成溶胶,停止搅拌静置 12 h 后,将样品用无水乙醇离心洗涤 3 次后,放入干燥箱中 60 °C 干燥 24 h 待用.

1.3 球形 TiO_2 负载 NiO 颗粒的浸渍煅烧法制备

取 6 g 上述制备的球形 TiO_2 粉体,平均分成三份每份 2 g 分别分散到 20 mL 浓度分别为 0.1 M、0.15 M、0.2 M 的硝酸镍溶液中,磁力搅拌并用超声分散 30 min 中后过滤并放入干燥箱中 80 °C 干燥 24 h,之后放入马弗炉中 500 °C 煅烧 2 h,即得到不同氧化镍含量的球形 TiO_2 负载 NiO 颗粒的复合光催化剂,并编号为 Ti-Ni-1、Ti-Ni-2、Ti-Ni-3,纯二氧化钛编号为 Ti-Ni-0.

1.4 分析与表征

测试分别采用 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku 的 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪, Cu K_α 辐射, $\lambda=0.15418$ nm);透射电子显微镜(TEM, 日本 JEM-3010 型透射电子显微镜)对所制备样品的晶体结构和形貌进行了表征.采用日本岛津 UV-2550 型紫外可见光谱仪对样品进行了漫反射光谱测试,用 BaSO_4 作为参考;光致发光光谱是在 Hitachi F-4500 型分光光度计上采集得到,以汞灯为光源,激发波长 260 nm.所制备样品的光催化性能的测试均是通过 BL-GHX-V 光化学反应仪降解浓度为 5 mg/L 亚甲基蓝溶液得到的.

2 结果及讨论

2.1 XRD 的测试

图 1 是样品 Ti-Ni-0、Ti-Ni-1、Ti-Ni-2 和 Ti-Ni-3 在 500 °C 条件下焙烧 2 h 的 XRD 图谱.从样品 Ti-Ni-1、Ti-Ni-2、Ti-Ni-3 的图谱中均未观察到氧化镍晶体峰的存在,这说明 NiO 的含量太少或是颗粒均匀的高度分散在 TiO_2 微球的表面.在 Ti-Ni-0 的 XRD 图中在 $2\theta=25.28^\circ$ (101 面)处的衍射峰是锐钛矿的特征峰,而在 $2\theta=27.4^\circ$ (110 面)处的衍射峰是金红石相的特征峰.这表明纯 TiO_2 纳米粒子在 500 °C 焙烧 2 h 后已经出现了金红石相.与纯的 TiO_2 的 XRD 图谱相比,有氧化镍颗粒负载的 TiO_2 纳米粒子在 500 °C 焙烧 2 h 后仅有锐钛矿相存在,这表明镍元素的负载在一定程度上抑制 TiO_2 在高温下由锐钛矿相向金红石相的结构转变.值得注意的是 NiO 负载的 TiO_2 与纯的 TiO_2 相比特征峰变宽,这是由于 NiO 晶粒与

TiO₂ 晶粒紧密接触时晶格不同导致晶格失配, 而导致 NiO 负载的 TiO₂ 微球的 XRD 衍射峰宽化。

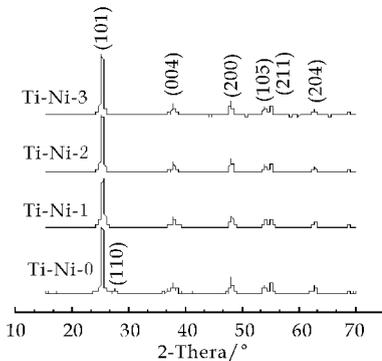


图 1 为所制备样品在 500 °C 条件下焙烧 2 h 的 XRD 图谱

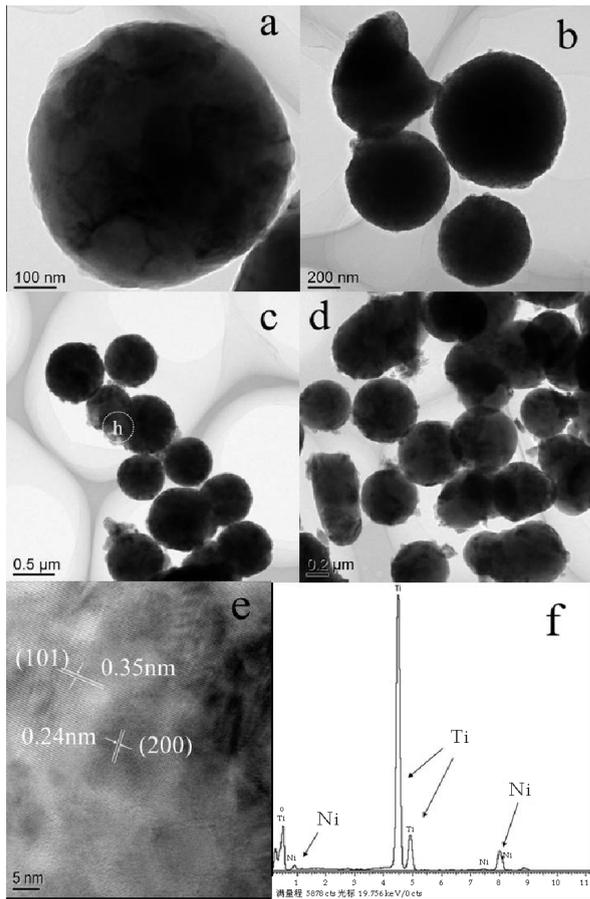


图 2 样品(a)Ti-Ni-0; (b)Ti-Ni-1; (c)Ti-Ni-2; (d) Ti-Ni-3 的 TEM 图片; (e)-(f) 分别为 (c) 中的虚框 h 区域的 HR-TEM 图和 EDS 图谱

2.2 TEM 和 EDS 表征结果

图 2a-d 分别为样品 Ti-Ni-0、Ti-Ni-1、Ti-Ni-2 和 Ti-Ni-3 的 TEM 照片。从图 2a 中可以看到纯 TiO₂ 为均匀球形, 直径大约为 500 nm 表面光滑。

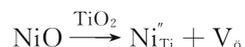
从图 2b-d 中可知随着浸泡的硝酸镍溶液浓度的增大, TiO₂ 表面负载的 NiO 颗粒逐渐增多且均匀分散在 TiO₂ 微球的表面, NiO 颗粒直径大约在 20 nm 左右。图 2f 为图 2d 中虚线 g 处的 HR-TEM 图, 从图中可以看到存在两种晶格结构, 晶面间距分别为 0.35 nm 和 0.24 nm, 分别对应于锐钛矿型 TiO₂ 的 (101) 面和 NiO 的 (200) 面。从图中可以看到 NiO 晶粒与 TiO₂ 晶粒的晶界紧密结合在一起, 形成有效的半导体异质结结构。

图 2f 为图 d 中虚线 g 处的 EDS 表征, 结果显示元素组成 (质量分数) 为: O 13.03%、Ti 86.57%、Ni 0.4%。由此可见 TiO₂ 中镍元素的质量分数为仅为 0.4%, 其中大部分镍存在于在 TiO₂ 表面负载的 NiO 颗粒中, 一些镍由于扩散作用进入了 TiO₂ 晶格中。从而可知通过该实验方法我们得到了一种具有 *p-n* 异质结结构的 NiO 颗粒负载 TiO₂ 微球的复合光催化剂, 合成的产物结晶性良好, 且负载在 TiO₂ 纳米微球表面的 NiO 纳米颗粒具有高度分散性。

2.3 UV-Vis 表征

图 3 为不同样品的紫外-可见吸收光谱, 图 3 中曲线 a 为样品 Ti-Ni-0 (纯的 TiO₂) 的紫外-可见吸收光谱, 从中可以看出, 所合成的纯的 TiO₂ 在可见光区 (>400 nm) 基本没有吸收, 复合其本征吸收的特性。图 3 中曲线 b、c、d 分别是样品 Ti-Ni-1、Ti-Ni-2、Ti-Ni-3 的紫外-可见吸收光谱, 与图 3 中曲线 a 相比较可以看到, 氧化镍负载的复合光催化剂的光响应范围发生了明显的红移, 在可见光区 (>400 nm) 范围内有一定的吸收。实现了催化剂在可见光区的响应, 且随着氧化镍含量的增加, 在可见光区的吸收强度逐渐增强。

在可见光区的吸收强度增强可能是由于两方面原因引起的, 一方面杂质能级的形成, 一部分 Ni²⁺ 在煅烧过程中扩散到 TiO₂ 中产生杂质能级且当掺杂能级处于禁带之中时, 波长较长的光子也能被吸收, 从而增强了对可见光的吸收; 另一方面氧空位的大量形成, Ni²⁺ 进入 TiO₂ 晶格取代 Ti⁴⁺ 的位置产生晶格缺陷, 形成氧空位。缺陷反应方程式如下:



并且当 NiO 晶格和 TiO 晶格接触由于晶格的适配也将会在 NiO 和 TiO₂ 的接触区域形成很多氧空位等晶格缺陷, 这些产生的氧空位成为捕获电子陷

阱,产生局域化的电子态,在禁带中引入形相应电子态的能级.氧空位为负离子空位,负离子空位是正电中心,正电中心束缚一个电子,这个电子在外来能量作用下很容易挣脱出去,进入导带中形成自由电子,相当于在半导体禁带中形成一个施主能级 E_d 如图 4 所示,使其在波长更长的太阳光作用下被激发,从而增加了其在可见光条件下的吸收.

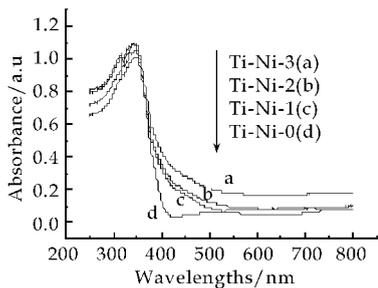


图 3 不同样品的紫外-可吸收光谱

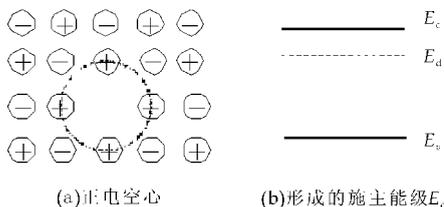


图 4 氧空位形成的正电空位和施主能级示意图

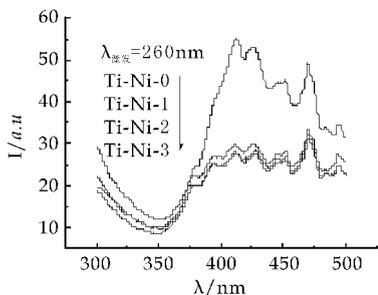


图 5 不同样品在激发波长为 260 nm 时的光致发光图谱

2.4 PL 表征

图 5 为在 260 nm 光激发下的所制备样品的荧光光谱,从图中可以看到样品 Ti-Ni-0(纯 TiO_2) 在波长 400~500 nm 范围内表现出既强又宽的发光信号,且在约 420 和 480 nm 处出现明显的 FS 峰,为激发电子和空穴复合所致.由图中 b、c、d 曲线可以看出,氧化镍颗粒的负载使样品的光致发光强度有所减弱,而且随着氧化镍含量的增加发光强度逐渐减小,这就表明激发电子和空穴的复合几率减小.这和氧化镍颗粒负载后形成的 $p-n$ 异质结结构是密切相关的.

众所周知 NiO 是一种 p 型半导体, TiO_2 是一种 n 型半导体,所以两者晶界之间的紧密接触将会形成 $p-n$ 异质结结构.当 p 型半导体 NiO 和 n 型半导体 TiO_2 形成 $p-n$ 结之后,在接触面处会形成内部电场,并且 p 型半导体 NiO 区域电压为负, n 型半导体 TiO_2 区域为电压为正.所以当 TiO_2 在光照射下产生的光生电子和空穴,会在 $p-n$ 结处形成的电场作用下分离.空穴流入带负电的 NiO 区域,电子流入带正电的 TiO_2 区域,从而光生电子和空穴达到了有效的分离如图 6 所示,抑制了光生电子和空穴的复合使其光致发光强度降低.

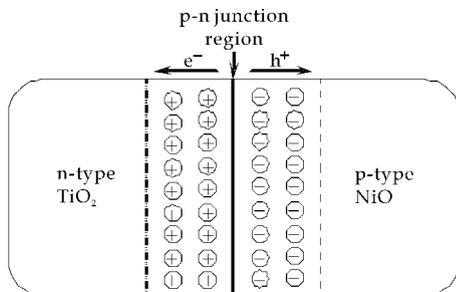


图 6 $p-n$ 结交界处模型及电子和空穴分离过程示意图

2.5 光催化活性表征

图 7 为所制备样品在 500 W 氙灯照射条件下降解亚甲基蓝溶液的降解率曲线图.从图中可以看到在相同光照时间的条件下样品 Ti-Ni-3、Ti-Ni-2、Ti-Ni-1、Ti-Ni-0 对亚甲基蓝溶液的降解率分别为 88.5%、65.2%、48.7% 和 38.2%.从而可知所制备样品对亚甲基蓝溶液的可见光降解活性顺序为: $Ti-Ni-3 > Ti-Ni-2 > Ti-Ni-2 > Ti-Ni-1 > Ti-Ni-0$.由此可见在一定范围内随着氧化镍颗粒负载量的增加,光催化活性逐渐提高,这是和复合半导体在可见光区光吸收强度逐渐增大是密切相关的.并且 NiO 晶粒和 TiO_2 晶粒界面紧密接触,形成了 $p-n$ 异质结结构,促进了光生电子和空穴的分离,克服了单一 TiO_2 中光生电子和空穴对复合的缺点.

由于 NiO 晶粒和 TiO_2 晶粒晶格结构的不同导致其在晶格接触处将产生大量的氧空位等晶格缺陷.在光催化氧化反应过程中,氧空位等缺陷能够成为光生电子的捕获中心,从而有效地抑制了光生电子和空穴的复合.而氧空位的存在又能够促进样品对氧气的吸附,并且氧空位束缚或捕获的光生电子与吸附氧间存在较强的相互作用这意味着氧空位对光生电子的束缚可能会有利于吸附氧对光生电子的捕获,从而缓解了光生电子向吸附氧传

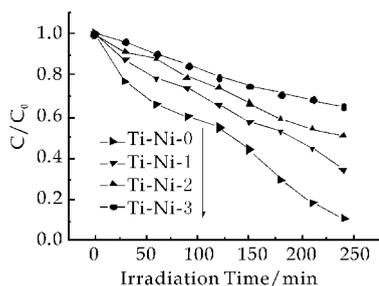


图 7 样品在可见光照射下降解亚甲基蓝溶液的降解率曲线图

输较慢的问题. 从而一定程度上提高了其光催化性能^[16-17].

3 结论

本文通过溶胶-凝胶和浸渍煅烧相结合的方法制备了具备 $p-n$ 异质结结构的二氧化钛微球表面负载氧化镍颗粒的复合光催化剂. 通过对所制备样品的紫外可见吸光性能的研究, 发现氧化镍颗粒的负载使复合光催化剂的光响应范围发生了明显的红移, 在可见光区 ($>400\text{ nm}$) 范围内有一定的吸收. 通过对样品的光致发光性能研究发现, 氧化镍颗粒的负载形成的 $p-n$ 异质结结构有效地促进了 TiO_2 光生电子和空穴的分离, 减少了光生电子和空穴的复合, 从而使 TiO_2 的光致发光强度降低. 并且随着氧化镍颗粒负载量的增加光致发光强度逐渐减小. 通过对制备样品在可见光条件下降解亚甲基蓝溶液的实验结果得出, 氧化镍颗粒的负载增强了 TiO_2 在可见光区的光催化活性. 并在一定范围内随着氧化镍含量的增加, 复合光催化剂的在可见光区的光催化活性逐渐提高. 这与样品的紫外可见和光致发光性能表征结果是一致的.

参考文献

[1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238 (5358):37-38.
 [2] 黄文姬, 余颖. 可见光化的半导体光催化剂[J]. 化学进展, 2005, 17(2):242-247.
 [3] Anpo M, Shima T, Kodama S. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates[J]. Physical Chemistry, 1987, 91: 4 305-4 310.
 [4] Wang X C, Yu J C, Ho C M, et al. A robust three-dimensional mesoporous Ag/TiO_2 nanohybrid film [J]. Chemical Communications, 2005, (6):2 262-2 264.
 [5] Bedja I, Kamat P V. Synthesis and photoelectrochemical

behavior of TiO_2 capped SnO_2 nanocrystallites[J]. Journal of Physical Chemistry, 1995, 99: 9 182-9 188.
 [6] Li D, Haneda H, Labhsetwar N K, et al. Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO_2 powders by the creation of surface oxygen vacancies [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 401: 579-584.
 [7] S. Riyas, G. Krishnan, P. N. Mohan Das. Rutilation in nickel oxide-doped titania prepared by different methods [J]. Ceramics International, 2006, 32:593-598.
 [8] Benjaram M R, Ibram G, Ataulhah K. Preparation and characterization of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ and $\text{V}_2\text{O}_5/\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composite oxides for catalytic applications [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 248: 169-180.
 [9] Miki-Yoshida M, Collins-Martinez V, Amézaga-Madrid P, et al. Thin films of photocatalytic TiO_2 and ZnO deposited inside a tubing by spray pyrolysis[J]. Thin Solid Films, 2002, 419: 60-64.
 [10] Mohamed M M. Effect of ceria-doped titania on the structure and acidic properties of $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 267:135-142.
 [11] Chen S F, Zhang S J, Liu W, et al. Preparation and activity evaluation of $p-n$ junction photocatalyst NiO/TiO_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 155: 320-326.
 [12] Chang-Ning Huang, Pouyan Shen, Shuei-Yuan Chen. On the relaxation/transformation of NiO -dissolved TiO_2 condensates with fluorite-type derived structures [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2007, 180:688-694.
 [13] Cha-Jung Chen, Chi-Hung Liao, Kai-Chien Hsu, et al. $P-n$ junction mechanism on improved NiO/TiO_2 photocatalyst[J]. Catalysis Communications 2011, 12:1 307-1 310.
 [14] Chen Shifu, Zhang Sujuan, Liu Wei, et al. Preparation and activity evaluation of $p-n$ junction photocatalyst NiO/TiO_2 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 155: 320-326.
 [15] 井立强, 辛柏福, 王德军, 等. ZnO 和 TiO_2 纳米粒子的光致发光性能及其与光催化活性的关系[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(1):111-115.
 [16] 余海湖, 余丁山, 周灵德, 等. 二氧化钛微晶结构相变与光致发光[J]. 发光学报, 2006, 27(2):239-242.
 [17] Tong T Z, Zhang J L, Tian B Z, et al. Preparation of Fe^{3+} -doped TiO_2 catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 155: 572-579.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0032-06

热台原子力显微镜研究 PVDF/PBA 共混物的表面结晶形态

王海军, 赵庭山, 王学川, 任龙芳, 强涛涛, 李文举

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘要:制备了低温结晶的聚偏氟乙烯(PVDF)/聚己二酸丁二酯(PBA)共混物薄膜. 使用热台原子力显微镜跟踪研究 PVDF/PBA 共混物薄膜样品的原位熔融过程, 从片晶尺度上考察不同的共混比例对相分离形态结构的影响规律. 结果表明, 当 PVDF/PBA 共混体系在低温下结晶时, PBA 组分主要在 PVDF 的片晶间的区域内分布; 共混比例影响两组分都结晶后的片晶排列方式; PBA 组分含量较低时, 两组分片晶的排列方式主要为“ABABABAB”, PBA 中等含量时, 两组分片晶的排列方式主要为“ABBBABBB”; 片晶间分相结构对 PBA 的结晶扩散有抑制作用, PBA 组分要充分结晶需要较高的过冷度或者足够长的结晶时间.

关键词:聚偏氟乙烯; 聚己二酸丁二酯; 共混; 原子力显微镜

中图分类号: O631.1

文献标识码: A

Study of the morphology of poly(vinylidene fluoride)/poly(butylene adipate) blends using hot-stage atomic force microscopy

WANG Hai-jun, ZHAO Ting-shan, WANG Xue-chuan,

REN Long-fang, QIANG Tao-tao, LI Wen-jun

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

Abstract: Blends of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/poly(butylene adipate) (PBA) were cast into films, melted, and crystallized at low temperature. In-situ melting process of PBA in PVDF/PBA blends varying in blend ratio was studied using hot-stage atomic force microscopies. The effects of the blend ratios on the phase separation were investigated at the lamellar level. It was found that the PBA component is mainly restricted in the interlamellar regions of the PVDF component when their blend is crystallized at low temperature; The arrangement of the two crystal species is affected by the blend ratios; An alternating configuration (ABABABAB) is formed when the content of PBA is low, and a block mode (ABBBABBB) is induced with increasing the PBA concentration; The interlamellar phase separation inhibits the crystallization process of PBA, as a result, high supercooling degree or sufficiently long crystallization time is appropriate for the complete crystallization of PBA.

Key words: poly(vinylidene fluoride); poly(butylene adipate); blends; atomic force microscopy

* 收稿日期: 2012-05-31

基金项目: 陕西省自然科学基金项目(2011JQ2004)

作者简介: 王海军(1978—), 男, 山东省泰安市人, 讲师, 博士, 研究方向: 聚合物聚集态结构研究

0 引言

聚合物材料在国民经济的发展中起重要的支撑作用,目前,对高分子材料的研究正向高性能、功能化和智能化的方向迅速发展. 聚合物材料的性能首先取决于分子链的化学结构,另外取决于分子链间相互作用控制的相态和聚集态等高级层次上的结构.

聚合物共混改性是高分子材料加工中一项重要的工业技术,而与聚合物共混改性相关的内容也始终是高分子材料领域的研究热点. 由结晶、相分离,或者两个过程同时诱导的聚合物共混物的形态结构是其使用性能的最直接的决定因素,深入研究共混物中的晶体结构,以及相分离结构,对于深入理解高聚物的结构与性能关系,设计具有最佳性能的新颖聚合物材料具有重要的意义. 基于此,人们对各类聚合物共混体系的晶体结构和相分离结构进行了广泛的研究^[1-3].

聚偏氟乙烯(PVDF)具有通用树脂的特性,以及压电性、介电性和热释电性等特殊性能,在材料科学领域引起人们的特别关注^[4]. 从提高 PVDF 综合性能的角度出发,人们对 PVDF/聚己二酸丁二酯(PBA)共混体系的热力学相容性、结晶动力学以及形态结构进行了深入的研究^[5-7].

结果表明 PVDF 与 PBA 具有良好的热力学相容性,相容的驱动力来自于 PBA 分子中的羰基和 PVDF 分子中的 CH_2 之间形成的氢键. 人们使用小角 X-射线衍射技术(SAXS)研究了由两种组分结晶诱导形成的相分离结构,发现当 PVDF/PBA 共混体系中 PBA 组分含量低于 50% 时,PBA 在 PVDF 的片晶间分布;当 PBA 组分的含量超过 50% 时,PBA 主要在 PVDF 的片晶纤维束间分布^[8].

虽然使用小角 X-射线衍射技术能够描述 PVDF/PBA 共混体系的相分离形态结构,但这种结构仍然缺乏形态学上的直接证据. 原子力显微镜(AFM)是一种研究材料表面结构的有效手段,国内外多位学者使用 AFM 深入研究了聚合物的表面晶体形态和相分离结构^[9-12].

基于以上分析和认识,本文将 PVDF/PBA 共混体系为研究对象,使用原子力显微镜研究不同配比样品的结晶形貌及其原位熔融过程,从片晶尺

度上考察不同的共混比例对相分离形态结构的影响规律.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PVDF($M_w \sim 530,000$)和 PBA($M_w \sim 12,000$)均由 Sigma-Aldrich 公司提供. PVDF 和 PBA 的熔点分别为 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $54\text{ }^\circ\text{C}$. PVDF/PBA 共混物使用 N,N'-二甲基甲酰胺作为共溶剂,共混组分的质量比例分别为 80/20、50/50 和 20/80,溶液的总浓度为 10 mg/mL . 以新剥离的云母片为基底,使用溶液浇铸法制备 PVDF/PBA 共混物薄膜,溶剂挥发后在真空干燥箱中于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 7 天,薄膜厚度约为 300 nm .

AFM 图像的采集使用 NanoScope III A MultiMode AFM (Digital Instruments),带有控温热台附件(Digital Instruments). 使用共振模式测量,同时采集高度图和相位图像. 扫描过程中施加的力随熔融过程的进行适当增大. 扫描速率的选取范围是 $0.8\sim 1.5\text{ Hz}$,探针振幅和其自由共振振幅的比值 r_{sp} 设置为 $0.76\sim 0.9$,探针自由共振的振幅为 2 V . 所采用的图像都是 512×512 像素. 使用相位成像技术来区分晶区与非晶区,所采集的图像均经过一级 plane-fitting 和 flattening 处理来弥补样品倾斜所造成的误差^[13].

1.2 实验过程

PVDF、PBA 和 PVDF/PBA 共混物样品均采用一步法结晶获得. 将薄膜样品放置在温度设置为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的热台上保持 5 min 消除热历史,随即迅速转移至另一个温度设置为 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 的热台上并保温 1 h ,使得两种组分均充分结晶. 使用原子力显微镜观察薄膜样品内的晶体形态结构,并逐渐将温度升高至 PBA 组分的熔点以上,观察升温过程中薄膜样品表面的形态结构变化过程.

2 结果与讨论

2.1 PVDF 和 PBA 的晶体形貌

为了更好地理解 PVDF/PBA 共混体系内的晶体结构和相分离形态,首先使用 AFM 研究了纯 PVDF 和 PBA 在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 结晶时的片晶形貌. 图 1 为纯 PVDF 在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 结晶时的 AFM 相图(a,c)和高度

图(b,d). 如图 1(a)和图 1(b)所示,由于结晶温度

较低,PVDF 形成了直径只有几个微米的球晶.

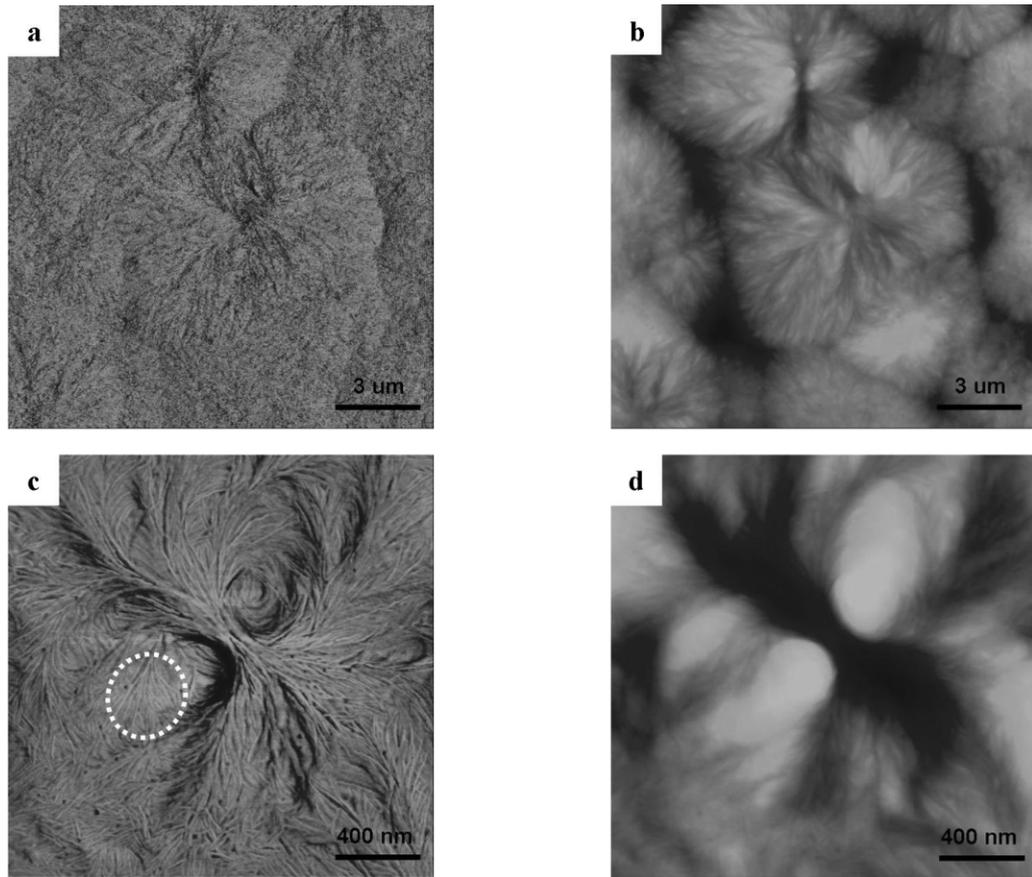


图 1 PVDF 在 0 °C 结晶形貌的 AFM 相图和高度图

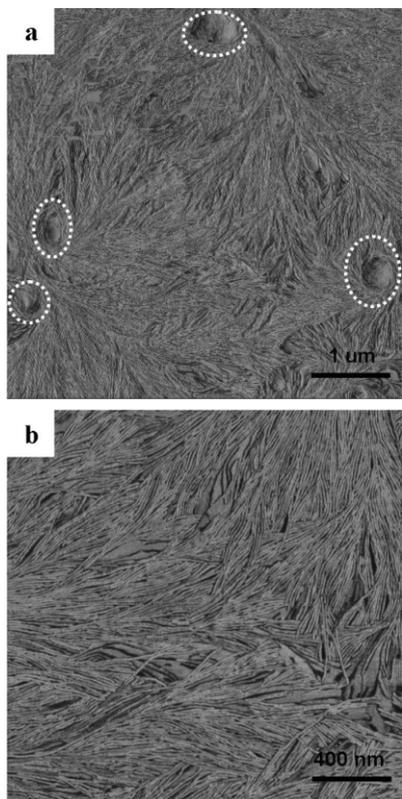


图 2 PBA 在 0 °C 结晶后的 AFM 相图.

从单个球晶的相图图 1(c)可以看出,PVDF 在低

温结晶时的成核方式为均相成核,形成了具有“眼睛”形状的球晶结构. 从降低体系应变能的角度上考虑,“眼睛”区域,内形成“flat-on”片晶是合理的,片晶不需要扭曲就可以填满“眼睛”区域. 但是通过仔细观察图 1(c)和图 1(d),可发现在 PVDF 的球晶内高于片晶捆束的“眼睛”区域,并非完全由“flat-on”片晶组成,也生成了一些“edge-on”片晶(虚线圆环标记区域),推测成因可能是由于结晶温度过低,导致结晶动力学控制形成的热力学不稳定结构. 此外,PVDF 从熔融态冷却结晶时,在不同的结晶温度下可能形成 α 或 γ 等不同的晶型. 根据 Benz 等人的实验结果可推测图 1 中 PVDF 在 0 °C 结晶得到的片晶应属于 α 相晶体结构^[14].

图 2 为纯 PBA 在 0 °C 结晶时的 AFM 相图,图 2(b)为图 2(a)的放大图. 可以看出,PBA 在低温下主要形成“edge-on”片晶,根据 Gan 等人的研究结果可以判断这些片晶具有 β 相晶体结构^[15]. 此外,类似于 PVDF,PBA 也形成了包含“眼睛”区域的均相成核球晶结构. 但两者不同之处在于 PBA 的“眼睛”区域几乎完全由平躺的“flat-on”片

晶组成(图 2(a)中的标记区域),推测原因可能是 PBA 在 0 °C 结晶时的过冷度与 PVDF 相比较小,形成晶核后有足够的时间,选择可降低体系应变能的“flat-on”片晶生长方式.

2.2 PVDF/PBA 共混物的晶体形貌和相分离结构

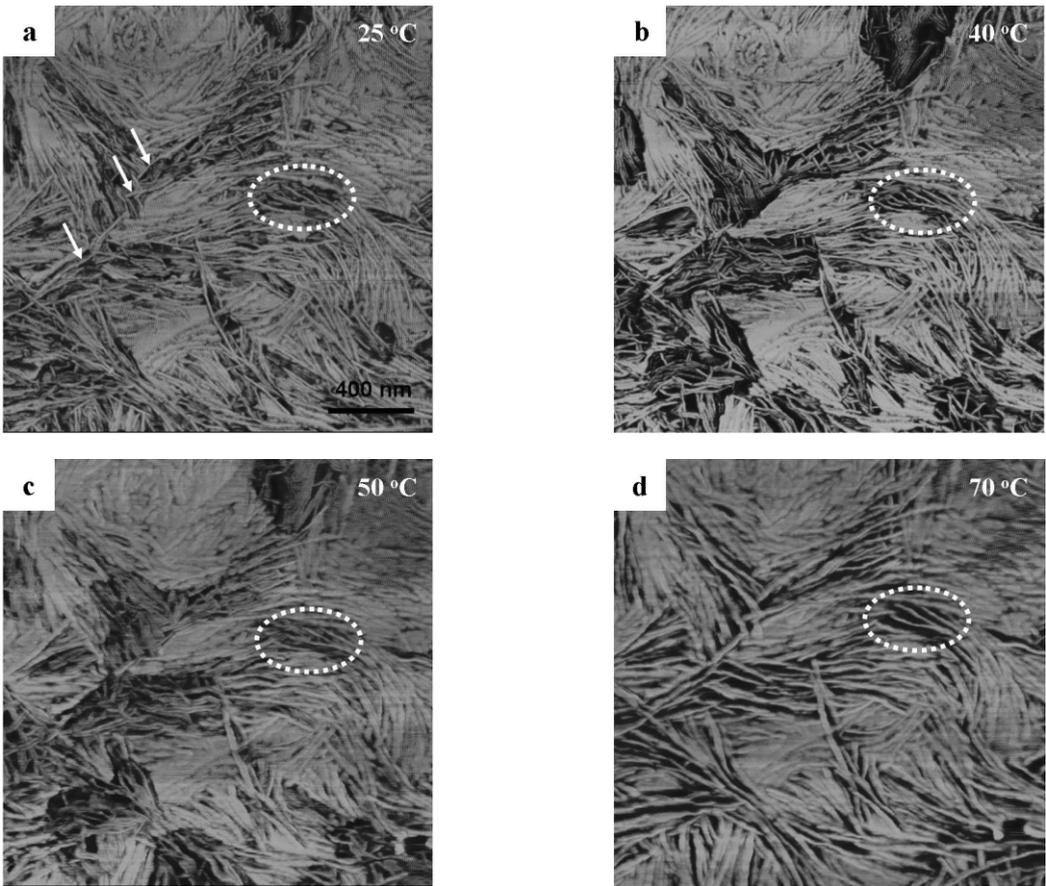


图 3 PVDF/PBA(80/20)共混物 0 °C 结晶后的 AFM 原位熔融过程

图 3 为 PVDF/PBA (80/20)在 0 °C 充分结晶后 PBA 组分熔融过程的 AFM 相图.从图 3(a)可以看出,共混物在 0 °C 结晶后,两组分都形成“edge-on”片晶,仅从片晶形貌很难区分开两组分.如图 3(b)所示,将体系温度升高到 40 °C 后,共混物形貌发生了明显的变化,图 3(a)中箭头标记的三根片晶全部或者局部熔融,使得覆盖在底层的片晶显露出来.如图 3(c)和图 3(d)所示,将体系温度继续升高至 50 °C 和 70 °C 后,一些短小和较薄的片晶也发生了熔融.虚线圆环标记区域内的片晶形貌演变过程具有代表性.在 25 °C 时,PVDF 和 PBA 两种共混组分的片晶形成插入式的片晶排列方式,当体系温度经 40 °C、50 °C 并最终升高到 PBA 的熔点以上(70 °C)时,标记区域内只保留了熔点较高的 PVDF 片晶.

PVDF 和 PBA 在 0 °C 下均形成竖立的“edge-on”片晶,仅通过片晶的形态结构很难区别开两种组分.PVDF 和 PBA 的熔融温度差别较大,因此可借助 AFM 的热台将共混样品加热到两组分熔点之间的温度,选择性的熔融 PBA 而保留 PVDF 片晶,从而可以分析体系的相分离结构.

从标记区域内的片晶形态结构变化过程,可以看出,虽然 PVDF 和 PBA 为热力学相容体系,但两种组分的结晶过程诱导体系形成片晶间相结构,PBA 在 PVDF 的片晶之间形成单片片晶.若以“A”表示 PVDF 的片晶,“B”表示 PBA 的片晶,则 PVDF/PBA(80/20)共混物中两组分的片晶排列方式可表示为“ABABABAB”.此外,对比图 1(c)和图 3(d)可以看出,PBA 组分在 PVDF 片晶间分布的相分离结构,使得 PVDF 的片晶间距明显增大,Liu 等人使用 SAXS 手段也得到了类似的结果^[8].

将共混体系中 PBA 组分的含量提高到 50% 时,得到如图 4(a)所示的结晶形态结构,图 4(b, c, d)是 PBA 组分片晶的原位熔融过程.可以看出,在 PVDF/PBA(50/50)共混物中,PVDF 组分

的结晶成核方式仍然为均相成核并形成“眼睛”状的球晶,说明加入 PBA 组分不会影响 PVDF 的结晶成核方式.对比 50%和 20%两种不同 PBA 含量的共混物的相图可以看出,PVDF 片晶间距随着 PBA 组分含量的提高而增大,并且 PVDF 的片晶

之间形成了多片 PBA 片晶.若以“A”表示 PVDF 的片晶,以“B”表示 PBA 的片晶,则 PVDF/PBA (50/50)共混物中两组分的片晶排列方式可表示为“ABBBABBB”.

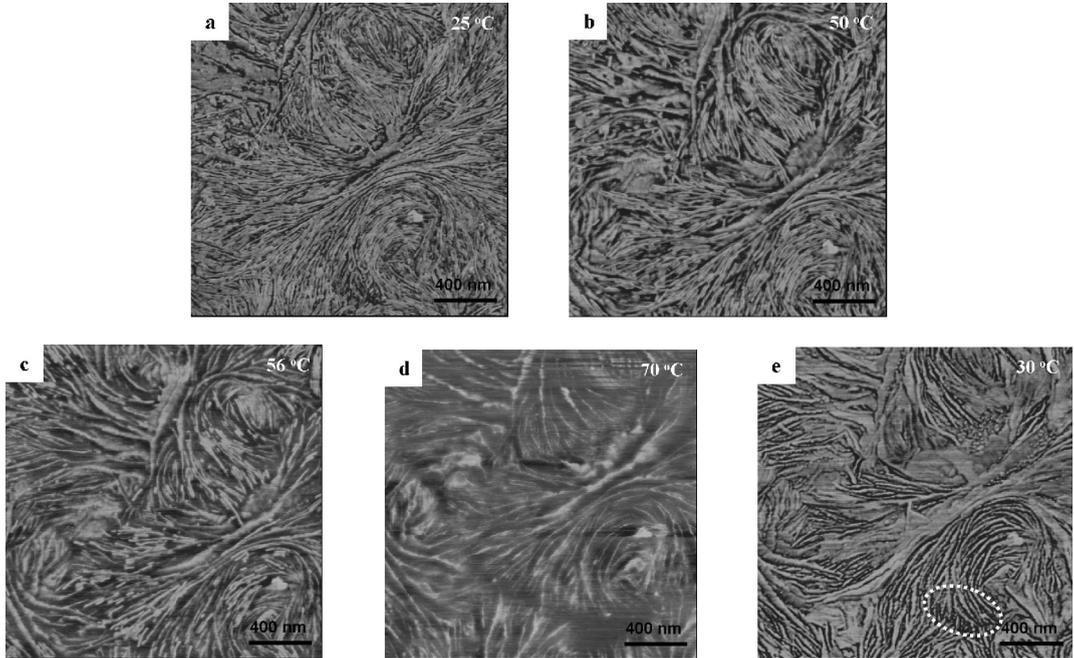


图 4 PVDF/PBA(50/50)共混物 0 °C 结晶后的 AFM 原位熔融过程

此外,共混物中的相分离结构对 PBA 的结晶行为也具有显著的影响.当结晶性的聚合物在狭小空间内分布时,由于结晶受限导致其结晶行为与本体差别很大.例如在聚乙二醇(PEO)的嵌段共聚物中,微相分离结构使得 PEG 的结晶温度降低到零度以下^[16];在聚丁二酸丁二酯(PBS)/PEO 等共混物中,片晶间相结构使得 PEO 也具有很低的结晶温度^[17].上述现象的成因是 PEO 的微相尺寸和数量与其异相成核剂相当,微区中的 PEO 缺乏活性高的结晶成核剂,并且某个微区内的结晶很难扩散到其它相邻相区,从而导致 PEO 结晶困难.

为了考察 PVDF/PBA 共混体系中相分离结构对 PBA 组分结晶行为的影响,我们将图 4(d)所示的样品冷却到 30 °C 并保温 1 h,得到如图 4(e)所示的形态结构.可以看出,PBA 在 30 °C 等温结晶 1 h 后的结晶度明显受到了空间受限的影响.在标记的区域内,PVDF 片晶间的 PBA 没有形成连续的片晶,而是形成了点状的细碎晶体,在某些区域甚至尚未结晶.从 PBA 的球晶结构分析得知 PBA 的成核方式为均相成核,不存在缺乏异相成核剂而结晶困难的问题,因此上述现象应是由空间

受限影响结晶扩散导致的.

将 PBA 组分的含量提高到 80%后,得到如图 5(a)所示的晶体形貌.图 5(b-d)是 PBA 组分原位熔融过程的 AFM 相图.从图 5 可以看出,大量的 PBA“edge-on”片晶占满整个视野,随着 PBA 片晶的熔融,位于底层的 PVDF 片晶逐渐显现出来(标记区域).图 5(d)中 PVDF 片晶间的距离与纯 PVDF 相比也明显增大,说明尽管两组分发生了分层现象,但仍有部分 PBA 组分在 PVDF 片晶间的区域内分布.

3 结论

当 PVDF/PBA 共混体系在低温下结晶时,PBA 组分主要在 PVDF 的片晶间分布,两组分片晶的排列方式受体系中 PBA 组分含量影响较大.PBA 组分含量较低时,两组分片晶的排列方式主要为“ABABABAB”;PBA 中等含量时,两组分片晶的排列方式主要为“ABBBABBB”;PBA 含量高时,两组分出现分层现象,但仍有部分 PBA 组分嵌入 PVDF 片晶间的区域.片晶间相结构对 PBA 的结晶扩散有显著影响,导致 PBA 组分充分结晶,

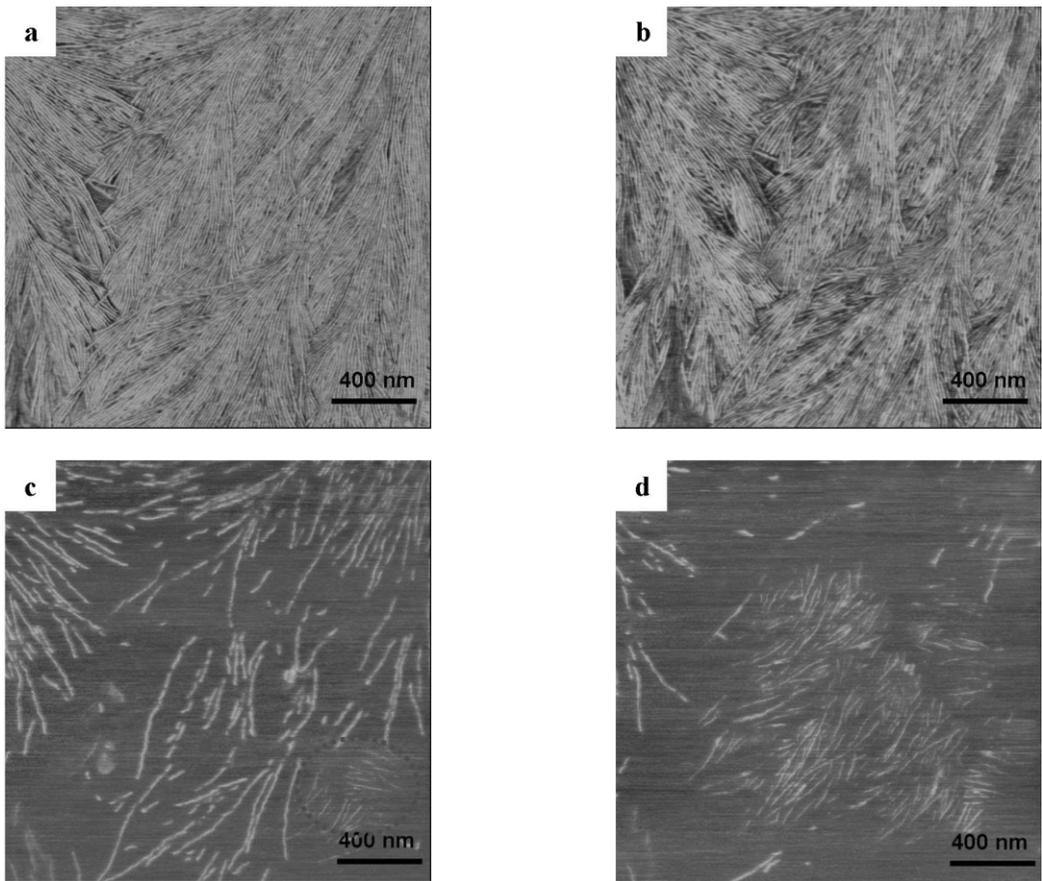


图 5 PVDF/PBA(20/80)共混物 0 °C 结晶后的 AFM 原位熔融过程

需要较高的过冷度或者足够长的结晶时间。

参考文献

- [1] Qiu Z B, Yan C Z, Lu J M, et al. Various crystalline morphology of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) in its miscible blends with poly(vinylidene fluoride)[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(1): 2 783-2 789.
- [2] Nurkhamidah S, Woo E M. Phase-separation-induced single-crystal morphology in poly(L-lactic acid) blended with poly(1,4-butylene adipate) at specific composition[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(45):13 127-13 138.
- [3] Yu S S, Zheng W T, Yu W X, et al. Formation mechanism of β -phase in PVDF/CNT composite prepared by the sonication method[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(22):8 870-8 874.
- [4] Lovinger A J. Ferroelectric polymers[J]. *Science*, 1983, 220(4602):1 115-1 121.
- [5] Penning J P, Manley R St J. Miscible blends of two crystalline polymers. 1. phase behavior and miscibility in blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(1,4-butylene adipate)[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(1):77-83.
- [6] Penning J P, Manley R St J. Miscible blends of two crystalline polymers. 2. crystallization kinetics and morphology in blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(1,4-butylene adipate)[J]. *Macromolecules*, 1996, 29(1):84-90.
- [7] Yang J, Pan P, Hua L, et al. Polymorphic crystallization and phase transition of poly(butylene adipate) in its miscible crystalline/crystalline blend with poly(vinylidene fluoride)[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(20):8 610-8 618.
- [8] Liu L Z, Chu B, Penning J P, et al. A synchrotron SAXS study of miscible blends of semicrystalline poly(vinylidene fluoride) and semicrystalline poly(1,4-butylene adipate)[J]. *Macromolecules*, 30(15):4 398-4 404.
- [9] Zhu D S, Liu Y X, Chen Er Q, et al. Crystal growth mechanism changes in pseudo-dewetted poly(ethylene oxide) thin layers[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(5):1 570-1 578.
- [10] Li L, Chan C M, Yeung K L, et al. Direct observation of growth of lamellae and spherulites of a semicrystalline polymer by AFM[J]. *Macromolecules*, 34(2):316-325.
- [11] Zhang F J, Chen Y Z, Huang H Y, et al. Boundary effect of relief structure on crystallization of diblock copolymer in thin films[J]. *Langmuir*, 2003, 19(14):5 563-5 566.
- [12] Yu X H, Yang H, Wu S P, et al. Microphase separation and crystallization of all-conjugated phenylene-thiophene diblock copolymers[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(1): 266-274.

(下转第 41 页)



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0038-04

降解聚丁二酸丁二醇酯(PBS)微生物菌种的筛选及降解性的研究

 王 蕾¹, 张 敏¹, 李成涛¹, 王旭愿¹, 宋吉青²

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国农业科学院 农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081)

摘 要:为了获取土壤中能降解聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的微生物菌种,并研究其对PBS的降解效果,以陕西花园土壤为介质,对其中的细菌、真菌和放线菌分别进行了驯化和筛选,选取活性强的几种菌种对PBS进行了生物降解实验,并且研究了降解前后PBS的表面形态、质量损失和力学性能的变化. 研究表明:在陕西花园土壤中降解PBS最快的菌为真菌,经上述菌种侵蚀后的PBS晶体均受到一定程度的破坏,力学性能随降解时间的延长逐步降低.

关键词:PBS; 生物降解; 微生物菌种; 筛选

中图分类号:TQ323.4

文献标识码:A

The research of degradation properties of screened microorganisms to PBS

 WANG Lei¹, ZHANG Min¹, LI Cheng-tao¹, WANG Xu-yuan¹, SONG Ji-qing²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Key Laboratory of Agro-Environment & Climate Change, Ministry of Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Science, Beijing 100081, China)

Abstract: The bacteria, fungi, and actinomycete in Shaanxi garden soil were domesticated and screened to obtain the microorganism to degrade PBS. Several high effective kinds of bacteria were picked to degrade PBS, then the mass loss, surface morphology and mechanical properties of nature and degraded PBS were studied, the results showed that, fungi could effectively degrade PBS and the PBS crystals were damage by the erosion of these bacteria, the elongation at break reduced gradually with the degradation time.

Key words: PBS; biodegradation; microorganism; screen

0 引言

脂肪族聚酯中聚丁二酸丁二醇酯(PBS)因其

优良的热性质、机械加工性和降解性已成为当前生物降解材料中最有发展前景的高分子材料之一^[1,2]. 由于生物降解是由微生物参与的,因此,材

* 收稿日期:2012-06-22

基金项目:科技部“863”计划项目子课题(2011AA100503); 陕西省教育厅产业化培育项目(2010JC01); 陕西科技大学科研创新团队项目(TD10-01); 陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-17)

作者简介:王 蕾(1978—),女,河北省沧州市人,硕士,讲师,研究方向:可生物降解高分子材料的研究

料在土壤中的降解性、微生物的降解机理和降解速度控制就受到了更多研究者的关注^[3, 4]. 对于脂肪族聚酯的微生物降解大多是从脂肪酶的作用开始的^[5], 参与降解的脂肪酶主要来源于自然界中的细菌、真菌和放线菌, 其资源十分丰富.

本研究团队在研究了陕西花园土壤中微生物降解 PBS 的基础上^[6-8], 将此微生物进行驯化培养, 分离出了不同种类的菌株, 并使用其菌株对 PBS 进行了降解能力的研究, 通过 PBS 薄膜降解前后的膜的表面形态、质量损失和力学性能的变化等评价了各类菌株的降解能力, 研究目标微生物对 PBS 的降解效果, 为陕西及西北地区废弃高分子材料的处理等环境污染治理问题提供理论依据和基础数据.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

PBS 树脂颗粒 ($M_n = 2 \times 10^5$), 本研究室自制, 使用前已纯化, 溶剂法制膜并将其裁成 $1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 大小, 使用前准确称重; 氯仿和甲醇(分析纯)均购于西安试剂有限公司.

1.2 降解 PBS 菌种的驯化、分离、筛选

选择陕西花园深层土壤 2 g 置于盛有 98 mL 的无机盐培养基的锥形瓶中, 曝气 24 h , 静置, 上清液即是获得含有大量微生物的菌液.

将菌液在不同培养基中富集, 分离筛选出其中的细菌、真菌和放线菌. 按照微生物生长所需培养基种类的不同, 所用的培养基分别为: LB(细菌)培养基、土豆(真菌)培养基和高氏合成 1 号(放线菌)培养基(3 种 pH 值均为 $7.2 \sim 7.4$).

采用无机培养液 ($\text{pH} = 7.2$) 对富集后的菌种进行逐级驯化, 最后一个周期的驯化液用于菌种的划线分离. 从中筛选出生长较为旺盛的菌落并进一步纯化, 直至培养基上长出单一的优势菌落.

将 PBS 膜浸入含有各种优势菌株的菌悬液中, 在恒温水浴振荡器中进行降解. 其中细菌降解实验控温 $37 \text{ }^\circ\text{C}$, 真菌和放线菌 $28 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 均为 $7.0 \sim 7.2$. 降解 20 d 后, 对降解后的 PBS 膜进行质量损失、拉力实验和降解液外观等进行比较, 从而筛选出对 PBS 有降解能力的菌株.

1.3 筛选的微生物菌种对 PBS 的降解实验

用筛选出来的菌株按上述方法对 PBS 进行降解, 周期 30 d , 6 d 取一次样, 每组样品做 3 个平行样, 失重率取其平均值. 同时在没有接种各类微生物的溶液中进行降解空白实验. 质量损失率的计算公式如下:

$$D = (m_0 - m_t) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为降解前膜的原始质量; m_t 为降解一定时间后膜的剩余质量.

通过偏光显微镜观察降解前后 PBS 膜表面形态的变化, 从微观形态上进一步判断结晶形态的变化, 分析各菌株对 PBS 的降解能力; 通过拉力实验得到降解前后 PBS 膜断裂伸长率的变化从而对其力学性能进行考察.

2 结果与讨论

经过驯化、分离, 最后纯化得到可降解 PBS 的 3 株细菌, 4 株放线菌和 9 株真菌. 将筛选出来的 3 类菌分别进行 PBS 降解性初筛, 发现筛选出的真菌对 PBS 普遍具有降解性, 而细菌和放线菌对 PBS 降解性能相对较弱. 因此, 把具有较好降解效果的真菌代表 PBSZ2# 菌和 PBSZ5# 菌分别在培养液中对 PBS 薄膜进行了降解性的研究.

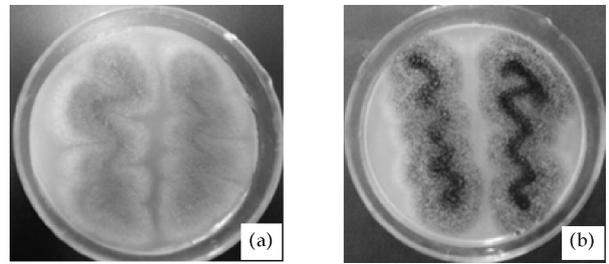


图 1 菌落的外观形态(a)PBSZ2# 和(b)PBSZ5#

2.1 降解菌落的外观形态

图 1 为 PBSZ2# 和 PBSZ5# 菌落的外观形态: PBSZ2# 菌为黄绿色绒毛状; PBSZ5# 菌为黄黑色状. 但对这两种菌还只是初步的认定, 菌的性质还在进一步的研究鉴定中.

2.2 PBS 膜表面形态的变化

PBS 薄膜经 PBSZ2# 菌和 PBSZ5# 菌降解后, 偏光显微镜下的表面形态如图 2 所示. 从图中可以看出降解前 PBS 膜的表面不是很光滑, 但经 PB-

SM2[#]菌和PBSZ5[#]菌降解后,PBS膜的表面都出现了不同程度的黑斑,尤其在PBSM2[#]菌的作用下更为明显,说明PBSM2[#]菌在对PBS的降解过程中侵蚀程度比PBSZ5[#]大。

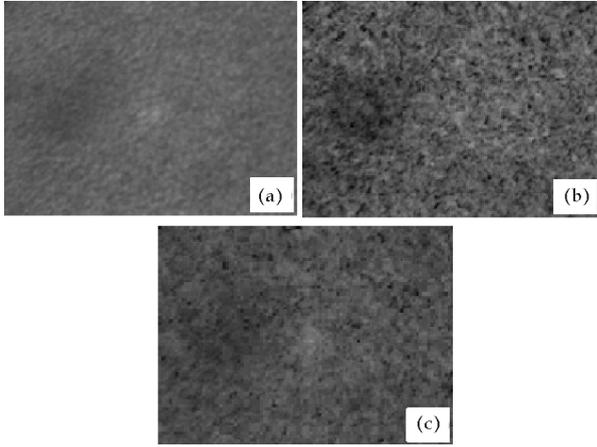


图2 PBS膜在偏光显微镜下的表面形态(100×10)(a)降解前的膜与(b)PBSZ2[#]和(c)PBSZ5[#]侵蚀30d后的膜

2.3 降解过程中质量损失率的变化

PBS膜在PBSZ2[#]菌和PBSZ5[#]菌作用下的质量损失变化曲线如图3所示.PBS膜在PBSZ2[#]菌和PBSZ5[#]菌的作用下,质量损失都呈先上升最终趋于平缓,变化趋势一致.但30d后降解的最大质量损失率分别为13.4%和7.9%,说明PBSZ2[#]菌的降解能力比PBSZ5[#]菌强,PBSZ2[#]菌为降解PBS的最佳菌株。

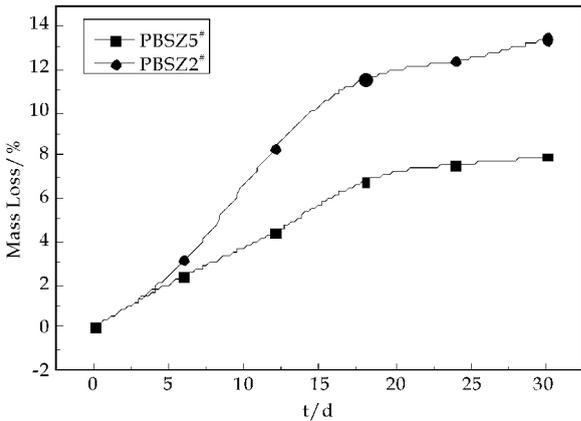


图3 PBS膜在PBSZ2[#]菌和PBSZ5[#]菌作用下的质量损失曲线

2.4 降解过程中溶液 pH 值的变化

由图4可知在PBSM2[#]菌和PBSZ5[#]菌作用下PBS膜降解过程中溶液pH值的变化.从图中

可以看出PBSZ2[#]菌作用下的溶液pH值要高于PBSZ5[#]菌作用下的溶液,这与2.3的结果相一致,即PBSZ2[#]菌对PBS的降解效果优于PBSZ5[#]菌.这是因为随着真菌的生长代谢和PBS降解产物的增加,溶液pH值下降,呈酸性.溶液酸性越强,对真菌的生长代谢的抑制作用越明显,菌株的活性降低,对PBS的降解能力也随之下降.因此,PBSZ5[#]菌降解能力受到的抑制更明显,其降解PBS的质量损失较PBSZ2[#]菌弱。

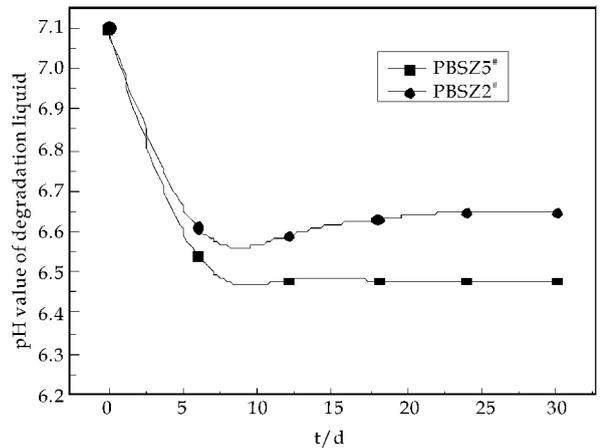


图4 PBS膜在PBSZ2[#]菌和PBSZ5[#]菌作用下的溶液pH值变化曲线

2.5 断裂伸长率的变化

图5为在PBSZ2[#]菌作用过程中PBS膜断裂伸长率的变化曲线。

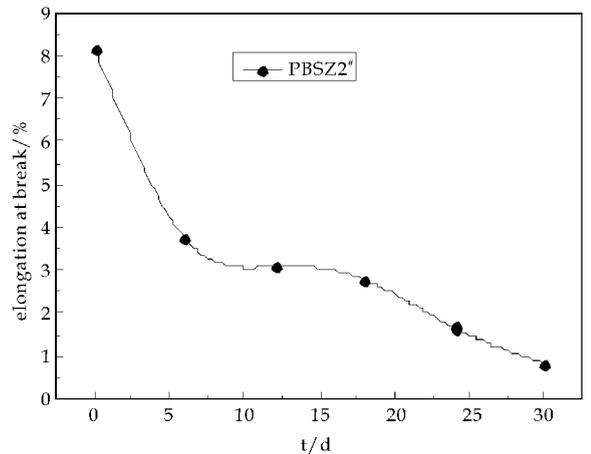


图5 PBS膜在PBSZ2[#]菌作用下断裂伸长率变化曲线

根据图3、5中PBSZ2[#]菌对PBS的降解,可以初步判断微生物对PBS膜的降解过程主要分为3个阶段,这与文献结论相一致^[9]:在初始阶段(0~6d),质量损失较小,而PBS膜的断裂伸长率明显下

降.这是由于5~7 d是真菌的生长期,真菌在生长过程中菌丝会附着在PBS膜表面并侵入到内部,造成聚合物薄膜的崩裂,这种变化有可能是真菌生长引起的聚合物分子链的无规断裂造成的,使得聚合物分子量下降,断裂伸长率变化较大.

在降解加速阶段(6~18 d),菌的生长代谢加快,代谢过程中会产生一定量的脂肪酶,脂肪酶可作用于PBS的酯键.此时,PBS膜会在菌产脂肪酶的作用下降解,会有小分子降解产物从聚合物主体脱离出来,对PBS膜断裂伸长率的影响变化不大.

当进入最后阶段(18~30 d),降解速率减慢.这是由于降解主要发生在非晶区,随着非晶区逐渐降解,聚合物的结晶度会有一定程度的升高,微生物进一步入侵受限制,降解速率逐渐变慢,由于非晶区部分逐渐减少,分子链柔性变差,所以断裂伸长率有所下降.

总体来说,由断裂伸长率的变化可以看出PBS膜的力学性能随降解时间的增加而降低.

3 结束语

经过对菌的初筛和复筛,真菌对PBS有降解能力,(PBSZ2[#]菌和PBSZ5[#]菌对PBS降解的最大质量损失率可分别达到13.43%和7.93%),而细菌和放线菌对PBS的降解能力相对较弱.

通过PBSZ2[#]菌和PBSZ5[#]菌对PBS的降解研究表明:PBSZ2[#]菌的降解能力优于PBSZ5[#]菌;

降解过程主要经过3个阶段,与真菌的生长周期有关;PBS膜的力学性能随降解时间的增加而逐渐下降.

参考文献

- [1] Davis G. Biodegradable packaging based on raw materials from crops and their impact on waste management[J]. *Industrial Crops & Products*, 2001, 23:147-161.
- [2] G. Biresaw. Compatibility and mechanical properties of blends of polystyrene with biodegradable polyesters[J]. *Composites, Part A: applied science and manufacturing*, 2004, 35:313-320.
- [3] 张 敏. 溶剂对脂肪酶降解高分子量PBS及改性共聚物的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(3):612-615.
- [4] George Z. Synthesis, cocrystallization, and enzymatic degradation of novel poly(butylene-co-propylene succinate) copolymers[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8:2 437-2 449.
- [5] Mingliang D. Study on the enzymatic degradation of PBS and its alcohol acid modified copolymer[J]. *Biodegradation*, 2012, 23(1):127-132.
- [6] 张 敏. 不同成膜工艺对PCL结晶及微生物降解性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(1):113-116.
- [7] 王 蕾. 土壤中降解PCL微生物菌种的筛选及降解性的研究[J]. *环境化学*, 2010, 29(5):856-859.
- [8] 李成涛. PBS基可生物降解材料对植物种子发芽及初期生长的影响[J]. *生态环境学报*, 2011, 20(1):181-185.
- [9] 肖 峰. 影响聚丁二酸丁二醇酯降解性能的因素[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(7):54-57.
- [10] Wang H J, Gan Z H, Schultz J M, et al. A morphological study of poly(butylene succinate)/poly(butylene adipate) blends with different blend ratios and crystallization processes[J]. *Polymer*, 2008, 49(9):2 342-2 353.
- [11] Benz M, Euler W B. Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(4):1 093-1 100.
- [12] 赵丽芬, 蒋 妮, 甘志华. 热处理对聚己二酸丁二酯多晶结构和降解行为的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(1):185-189.
- [13] Huang P, Guo Y, Quirk R P, et al. Comparison of poly(ethylene oxide) crystal orientations and crystallization behaviors in nano-confined cylinders constructed by a poly(ethylene oxide)-b-polystyrene diblock copolymer and a blend of poly(ethylene oxide)-b-polystyrene and polystyrene[J]. *Polymer*, 2006, 47(15):5 457-5 466.
- [14] He Y, Zhu B, Kai W, et al. Nanoscale-confined and fractional Crystallization of poly(ethylene oxide) in the interlamellar region of poly(butylene succinate) [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(9):3 337-3 345.

(上接第 37 页)



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0042-04

催化湿式氧化吡虫啉农药废水 Cu/Mn 催化剂稳定性

韩玉英

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:通过共沉淀法制备了用于湿式氧化吡虫啉农药废水的 Cu/Mn 复合氧化物催化剂,研究了焙烧温度和活性组分配比等因素对 Cu/Mn 复合氧化物催化剂的活性及稳定性的影响,确定了最佳制备条件,利用 BET 比表面积测定和 XRD 对催化剂进行了表征.结果表明,优化条件制备的 Cu/Mn 复合氧化物催化剂催化湿式氧化处理吡虫啉农药废水时,具有较高的催化活性和稳定性. Cu/Mn=2:1,焙烧温度 800 °C,焙烧时间 16 h, COD 去除率为 93.12%,催化剂活性组分的流失小于 0.3 mg/L.对催化剂活性组分不易流失的原因进行了理论解释和计算.

关键词:催化湿式氧化;吡虫啉;Cu/Mn 复合氧化物;催化剂流失

中图分类号:O643/X7

文献标识码:A

Stability analysis of Cu/Mn composite metal oxides catalysts about catalytic wet air oxidation of pesticide wastewater

HAN Yu-ying

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

Abstract: A kind of catalyst Cu/Mn was prepared with the co-precipitation method, and applied to the treatment of pesticide wastewater from imidacloprid production by catalytic wet air oxidation. The influences of the roasting temperature and content of Cu/Mn on the activity and stability of the Cu/Mn catalyst were investigated, and the best preparation condition has been determined. The catalyst was characterized by means of BET specific surface area measurement and XRD. The experimental results indicated that the Cu/Mn catalyst was applied in the treatment of imidacloprid wastewater resulted in 93.12% COD removal at Cu/Mn catalyst. The Cu/Mn (Cu : /Mn=2 : 1) was calcinated at 800 °C and 16 hours . The concentration of leached Cu and Mn leaching is below 0.3 mg/L. The preliminary theory calculation and analysis for the stability of the catalysts were made.

Key words: catalytic wet oxidation; imidacloprid; Cu/Mn composite metal oxides; catalyst loss

0 引言

吡虫啉是一种新型硝基亚甲基类内吸杀虫剂,作为新一代农药产品,具有良好的市场前景.然而农药生产废水的处理问题一直是困扰企业的一大难题,由于废水水质复杂、有机物浓度高、难降解有机物多,采用传统方法处理,废水根本无法达到排放标准,对环境造成恶劣的影响.湿式氧化法是处理高浓度、有毒有害、难降解有机废水的一种有效手段,但由于其要在高温高压下进行,使它在实际应用中受到限制.而适当使用催化剂可大大降低反应温度和压力,使其工业应用成为可能.

催化湿式氧化所用的催化剂可以分为两类:一类是贵金属催化剂,贵金属催化剂由于价格昂贵使得其使用受到限制;一类是非贵金属催化剂.

非贵金属催化剂中的铜基催化剂,由于其高活性、廉价易得而成为主要研究对象^[1-3],但 Cu 在苛刻反应条件下容易溶出流失,有研究报道,铜基催化剂在反应中流失的铜离子浓度可达 20 mg/L 以上^[4].从而导致铜基催化剂无法在工业上成功应用.

本研究以 Cu 为基础,制备了 Cu/Mn 复合物金属氧化物催化剂,在处理吡虫啉农药废水中,发现催化剂不仅有很高的催化活性,如果较好的控制反应条件,两种金属离子溶出之和不超过 0.3 mg/L.通过对催化剂的结构和反应条件的分析,发现以共沉淀法制得的催化剂中金属离子的流失很少,催化剂离子的流失和催化剂的结构以及反应条件有密切的关系.因此研究开发新型、高效、稳定及廉价的湿式氧化催化剂无疑是推广此技术的关键问题.

1 材料和方法

1.1 废水水质

废水取自某吡虫啉生产厂的二次萃取废水,主要成分为丙烯腈、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和少量的 2-氯甲基吡啶,5-氯甲基吡啶等, COD 为 38 855~45 660 mg/L, pH 为 4.32~6.93,颜色呈浅黄色.

1.2 催化剂的制备

采用共沉淀法,按不同质量配比、不同焙烧温度制备 Cu/Mn 催化剂.以 NaOH 溶液为沉淀剂,将相应的金属硝酸盐按一定比例混合均匀,再将金

属硝酸盐混合溶液和 NaOH 溶液以恒定速度同时加入强烈搅拌的中和槽中生成沉淀物,于 80 °C 老化 2~4 h,真空抽滤使沉淀物和母液分离,用去离子水洗去沉淀物中的钠离子,于 110 °C 干燥 12 h,在指定的温度下焙烧一定时间,即制得催化剂.

1.3 实验方法

催化湿式氧化实验在 2 L GCF 系列永磁旋转搅拌反应釜中进行.氧化剂为氧气.实验时加入 500 mL 经适当稀释的吡虫啉农药废水和一定量的催化剂,密封反应釜,密闭后通入 N₂ 保护并升温,达到预设温度 190 °C 时开启搅拌并维持 500 r/min 转速,通入反应所需的氧气达到总压 8.0 MPa,此时计为零时刻,以后每隔一定反应时间通过液体取样管取水样分析.

1.4 催化剂的表征

BET 比表面积采用 ZXF206 型自动吸附仪测定, N₂ 作吸附质.用重铬酸钾法测定废水的 COD,用原子发射光谱法测金属离子溶出量, XRD 测催化剂结构.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的组成及制备条件

本研究根据配比(质量比),焙烧温度,焙烧时间制备一系列催化剂.

对按不同工艺条件配制的催化剂,选 A1(Cu : Mn=1 : 2,焙烧温度 600 °C,焙烧时间 16h),A2(Cu : Mn=1 : 1,焙烧温度 600 °C,焙烧时间 16 h),A3(Cu : Mn=2 : 1,焙烧温度 600 °C,焙烧时间 16 h),A4(Cu : Mn=2 : 1,焙烧温度 700 °C,焙烧时间 16 h)和 A5(Cu : Mn=2 : 1,焙烧温度 800 °C,焙烧时间 16 h)催化剂,对其性能进行测试.在反应温度 190 °C,总压 8.0 MPa,氧分压 1.6 Mpa,pH 值 8.28 的条件下,加入不同催化剂时废水 COD 去除率随氧化时间的变化如图 1 所示.

由图 1 可知,无催化剂时废水 COD 去除率很低. A1、A2、A3、A4 和 A5 催化剂加入后,反应经过 30 min,这 5 种催化剂对 COD 的去除率和无催化剂相比有显著提高,从 30 min 到 90 min, A1、A2、A3 对 COD 的去除率变化不明显, A4 和 A1、A2、A3 比较, COD 去除率有所增加, A5 对 COD 的去除率增加幅度最大,是无催化剂时的 2 倍多, COD 的去除率达到 93.12%.以后 COD 的去除率

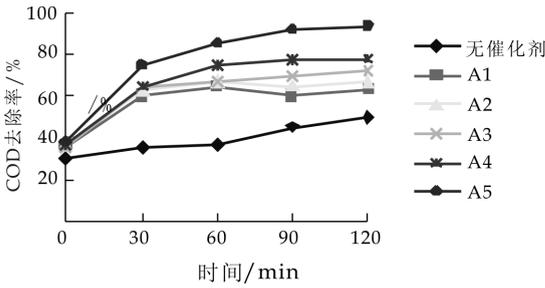


图 1 A 系列催化剂对 COD 去除率的影响

几乎保持不变,由此可知,A5 催化剂对废水效果较理想.同时从图中得知 Cu : Mn 比值对废水催化影响不大,考虑到铜价格比较廉价,因此选 Cu : Mn=2 : 1;而焙烧温度是主要影响因素,从图中可知焙烧温度越高,越有利于提高催化剂的活性.这点可由催化剂的结构和金属离子的溶出量进行说明.

2.2 Cu/Mn(2 : 1)催化剂的比表面积

表 1 Cu/Mn 催化剂的比表面积

催化剂	焙烧温度	COD 去除率		比表面积 / (m ² /g)
		/%		
A3	600 °C	72%	65.58	65.58
A4	700 °C	82%	76.54	76.54
A5	800 °C	93.12%	108.0	108.0

如表 1 所示,当焙烧温度由 600 °C 升到 800 °C 时,催化剂的比表面积由 65.58 m²/g 升到 108.0 m²/g,这是由于采用高温焙烧,使离子间借助固态反应、互溶部分形成复合金属氧化物,使形态规则的晶体发生变形,就会使晶体的表面积增加;其次,焙烧过程中有气体产生,气体逸出后在催化剂中留下空隙,就会使内表面积增加;第三,随着焙烧温度升高,许多细小晶体紧密聚集而成为聚集态的单晶体,而这个过程为放热过程,随着过程进行,聚集的热量增多,当热量聚集到一定程度时,聚集态的单晶就会膨胀破裂,使得晶体更加细小,因此催化剂表面积增加,催化活性提高.

2.3 催化剂稳定原因分析

2.3.1 催化剂结构对组分流失的影响

图 2 为不同焙烧温度制得的 Cu/Mn 复合氧化物催化剂 XRD 衍射图,几个焙烧温度下催化剂中 Cu 主要以 CuO 物相存在.对照标准图谱可知,Mn 以铜锰复合氧化物 Cu_{1.4}Mn_{1.6}O₄ 存在,而且随着焙烧温度升高,这种复合氧化物含量从 59% (600 °C 焙烧)增加到 69% (800 °C 焙烧),可见,通过高温焙烧,Mn 进入 CuO 的晶格形成混晶结构,

即形成固溶体,这种固溶体结构占总量的 69%.一方面,由于这种结构的形成,提高了金属氧化物的晶格能,使金属氧化物的结构更加稳定;另一方面,复合氧化物容易与有机物和分子氧的电子结合形成络合物,并通过电子或配位体转移使有机物和分子氧的反应活性提高.因此结构更加稳定.

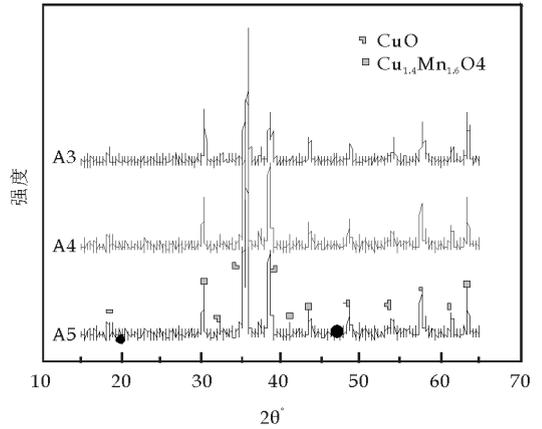


图 2 Cu/Mn 催化剂 XRD 衍射图

此外,从图 2 还可看出,随着焙烧温度的提高,XRD 衍射峰强度减弱,而峰宽度增加.说明此时 CuO、Cu_{1.4}Mn_{1.6}O₄ 晶粒细小,可能是由于随着焙烧温度的提高,离子间借助固态反应、互溶形成晶格缺陷增多,使形态规则的晶体发生变形,颗粒粒度减小,就会使晶体的表面积增加,与比表面积测试结果一致.

2.3.2 催化剂晶格能对组分流失的影响

经过共沉淀制得 Cu/Mn 复合金属氧化物催化剂,经过高温焙烧,晶体各方面的性质都将发生改变.类似的研究工作^[5]发现,当 Cu-Al 催化剂中随 Al 含量的增加时,将会影响 M-O 键的键长,使键长变短.由晶格能公式可知,键长是影响晶格能的重要参数,键长变短^[6,7],晶格能增大.而晶格能是衡量晶体是否稳定的重要参数,晶格能越大的晶体,其稳定性越好.所以可推断,本研究合成的催化剂也是由于这个原因而变得更加稳定.根据晶格能计算公式,我们对此化合物进行了简单的定性计算,具体热力学计算如下:

晶格能 Kanycthhckhh 半经验公式^[8](卡氏公式)

$$U = 1.202 \times 10^5 \left[\sum Z_1 Z_2 / (R_+ + R_-) \right] \times [1 - 34.5 / (R_+ + R_-)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Z_1, Z_2 为二元离子化合物的正负离子电荷的

绝对值;

R_+ 和 R_- 分别为二元离子化合物的正负离子的离子半径.

\sum 为连加符号,求和.

表2 各种离子半径和离子电荷的绝对值

离子种类	Cu^{2+}	Mn^{4+}	O^{2-}
离子半径/pm	69	46	140
离子电荷/ $ Z $	2	4	2

由卡氏公式计算得 CuO 、 MnO_2 的晶格能如下:

$$\text{CuO} \quad U_{\text{CuO}} = 3.842 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{MnO}_2 \quad U_{\text{MnO}_2} = 8.43 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在本研究工作中,合成的催化剂经过焙烧后,经分析表观分子式可以表示为:



如果把其看作复合的简单的晶体,则平均的晶格能

$$\begin{aligned} U &= (x_1 U_{\text{CuO}} + x_2 U_{\text{MnO}_2}) / (x_1 + x_2) \\ &= 10^3 \times (1.4 \times 3.842 + 1.6 \times 8.43) / 3 \\ &= 6.29 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由以上简单的定性计算可知:此复合氧化物的晶格能比单纯 CuO 的有很大的提高,使其晶体结构比单纯的 CuO 更加稳定. 因为铜离子被限制在较稳定的晶格中,所以催化剂铜离子的流失得到了控制.

2.3.3 pH 值对铜组分流失的影响

表3 pH 对金属离子溶出量的影响

催化剂	反应前	反应后	COD去除率 /%	流失 Cu^{2+} /(mg/L)
	pH 值	pH 值		
A5	3.64	3.21	76.85%	12.36
A5	8.28	7.42	93.21%	0.269 4
A5	11.86	9.18	75.36%	2.54

由表3可知,同一种反应物在 pH 值 3.64 时,即酸性较强的条件下,催化剂流失严重,达到 12.36 mg/L. 在 pH 值 8.28 时, Cu^{2+} 溶出很低,仅有 0.269 4 mg/L,因此本研究在弱碱(pH 值 8.28)条件下进行以避免催化剂流失.

3 结束语

(1)催化剂制备条件为: $\text{Cu} : \text{Mn} = 2 : 1$, 焙烧温度 800°C , 焙烧时间 16 h.

(2)制备的 Cu/Mn 复合氧化物催化剂能有效处理吡虫啉农药废水,在反应温度 190°C , 氧分压 1.60 MPa, pH 值 8.28 的条件下, COD 去除率为 93.12%, 该催化剂具有优良的湿式氧化活性.

(3)固溶体 $\text{Cu}_{1.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 的形成,大幅度提高了催化剂的活性和稳定性. Cu^{2+} 溶出量小于 0.3 mg/L, 达到国家排放标准.

参考文献

- [1] Shibaeva L. Oxidation of phenol with molecular oxygen in aqueous solution[J]. Kinetics and Catalysis, 2009, 10(5): 832.
- [2] Imamura S. Wet oxidation of acetic acid catalyzed by Co-Bi complex oxides[J]. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 2008, 21(2): 570-575.
- [3] Pintar A, Levec J. Catalytic wet oxidation of organics in aqueous solutions[J]. Journal of Catalysis, 2009, 135(1): 345-357.
- [4] Deepak B. Akolekar, Suresh K. Bhargava, Irfan Shirgoankar. Pollutant removal from paper and pulp industrial waste liquor[J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 14(5): 255-262.
- [5] Imamura S. Wet oxidation of acetic acid catalyzed by Cu-Al complex oxides[J]. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 2006, 21(2): 570-575.
- [6] Adrian M. T. Silva, Isabel M. Castelo-Branco. Catalytic studies in wet oxidation of effluents from formaldehyde industry[J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(1): 963-970.
- [7] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Wet oxidation of phenol on $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{2-8}$ catalyst[J]. Catalysis Today, 2001, 11(2): 173.
- [8] 天津大学无机化学教研室. 无机化学上册[M]. 天津: 高等教育出版社, 2007: 269.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0046-03

低碳钢蚀刻工艺技术的研究

杨军胜, 刘存海

(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)

摘要:针对金属化学蚀刻的工艺技术进行了研究,选择氯化铁为金属蚀刻剂,通过初步试验和正交筛选,确定了蚀刻低碳钢的相对最佳工艺条件:蚀刻液浓度为22.0%,蚀刻温度为45℃,pH为1.0,转速为50 r/min(蚀刻液相对流速为3.6 m/min)。经化学蚀刻后的金属工件具有蚀刻厚度均一,蚀刻面光洁度良好,切面质地一致,精密度高等特点。

关键词:金属;化学蚀刻;低碳钢;工艺条件

中图分类号:TG178

文献标识码:A

Study on etching technology of low carbon steel

YANG Jun-sheng, LIU Cun-hai

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

Abstract: In this paper, metal chemical etching techniques were studied. Ferric chloride was selected as metal etchant. Through the initial screening test and orthogonal, the relative optimum etching conditions of low carbon steel were affirmed: the concentration of ferric chloride was 220 g/L, etching temperature 45 °C, pH=1.0, workpiece speed 50 turns / min (relative flow rate of etching solution is 3.6 m/min). After chemical etching, the metal work piece has some characteristics: It has identical etching thickness, smooth etching surface, the same cut texture and high precision.

Key words: metal; chemical etching; low carbon steel; process conditions

0 引言

随着现代科学技术的迅速发展,金属工件的制造对精密度和准确度的要求越来越高,为此,评价金属工件优劣,精密度和准确度就成为评价的重要指标。金属工件的制作方法主要有机床切削法、热处理法、铸造法等方法。进入21世纪以来,随光敏防蚀技术的完善及感光工艺的普及,化学蚀刻技术得到空前发展。人们应用化学技术对工件进行特殊加工,进一步提高了金属工件的质量,使金属工件在精加工方面取得了新的进展,在军械工业、精密仪器制造工业、汽车制造工业、电子工业、航天航空

工业等行业得到了广泛的应用^[1]。当今社会,机械制造加工需要的是高精度高质量的金属工件,化学蚀刻技术作为一种科学的加工技术,广泛应用于多个行业多种金属材料的外形及抽象图文加工^[2],成为目前人们研究的热点。随金属工件材料的不同,所选用的蚀刻剂及浓度、温度、蚀刻速率等工艺条件亦不相同。钢铁蚀刻剂有很多,相对而言,氯化铁作为蚀刻剂与铁的反应速率相对平缓,容易控制反应进程,且产生污染小,因而较多用于精细网点和线条的钢铁腐蚀^[3]。本实验选用了咸阳彩虹集团电子网版厂的低碳钢板,通过初步试验和正交筛选的

* 收稿日期:2012-05-06

作者简介:杨军胜(1973-),男,陕西省白水人,工程师,研究方向:分析检测以及应用化学

方法对工件进行精密蚀刻加工的研究,探索了各因素对蚀刻速率的影响。

1 实验材料与方法

1.1 材料试剂和仪器

(1)材料与试剂:选用咸阳彩虹集团电子网版厂的低碳钢板,规格:30 mm×20 mm×1 mm,六水合氯化铁[FeCl₃·6H₂O](分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;浓盐酸(分析纯),天津市恒兴化学试剂制造有限公司;无水碳酸钠(基准),汕头市光华化学厂;0.1%甲基橙溶液;蒸馏水。

(2)仪器:PB-10 标准型酸度计,上海正慧工贸有限公司;BK8113 型测厚计,广州富安电子仪器有限公司;SYP-2 恒温水浴槽,南京桑力电子设备厂;工件旋转仪(自制)。

1.2 工艺流程^[4]

钢板表面清洁→干燥→测厚→整体蚀刻→水洗→干燥→测厚→刻画图文→涂保护膜→蚀刻→水洗→干燥→化学镀银。

1.3 实验方法

1.3.1 金属工件表面清洗

依据所选材料的情况作相应清洁处理。本研究先选择洗涤剂清洗,再用稀盐酸浸泡 3 min,用水冲洗干净,迅速干燥,对钢板编号、测厚、记录各钢板对应厚度,备用。

1.3.2 单因素实验

(1)金属工件蚀刻过程。将低碳钢板置于旋转仪上,浸入盛有预先配好的 FeCl₃ 溶液烧杯中,在不同 FeCl₃ 浓度、不同 pH、不同温度、不同转速条件下测其蚀刻速率。

(2)FeCl₃ 浓度对蚀刻速率的影响。配制一系列浓度的 FeCl₃ 溶液各 250 mL,用标定过的盐酸分别调溶液 pH=1.0,按顺序编号。将所配溶液分别转移至 500 mL 烧杯中,置于事先加热至所需温度的水浴箱中。待烧杯内温度升至 50 ℃时,各取一块儿钢板置于工件旋转仪上,浸入不同烧杯中进行蚀刻,旋转仪转速为 50 r/min。测不同浓度条件下蚀刻剂的蚀刻速率。

(3)温度对蚀刻速率的影响。按实验(2),选择 FeCl₃ 浓度为 14.0%,预调 pH=1.0,旋转仪转速为 50 r/min,在不同温度条件下测蚀刻速率。

(4)pH 对蚀刻速率的影响。按实验(2),选择 FeCl₃ 浓度为 14.0%,温度为 50 ℃,旋转仪转速为 50 r/min,调节 pH,测不同 pH 条件下蚀刻速

率。

(5)旋转液转速对蚀刻速率的影响。按实验(2),选择 FeCl₃ 浓度为 14.0%,温度为 50 ℃,pH=1.0,测不同转速下的蚀刻速率。

1.3.3 正交试验确定蚀刻的最佳工艺条件

选择浓度、温度、pH 值、转速 4 因素及各自不同的 3 水平进行正交试验^[5],确定不同条件下的蚀刻速率。

1.3.4 做验证实验,验证最佳工艺条件理论与实际是否相符。

1.3.5 用聚酯膜作保护层,选择最佳工艺条件蚀刻钢板。

2 结果与讨论

2.1 单因素影响蚀刻速率的效果分析

2.1.1 FeCl₃ 浓度对蚀刻速率的影响

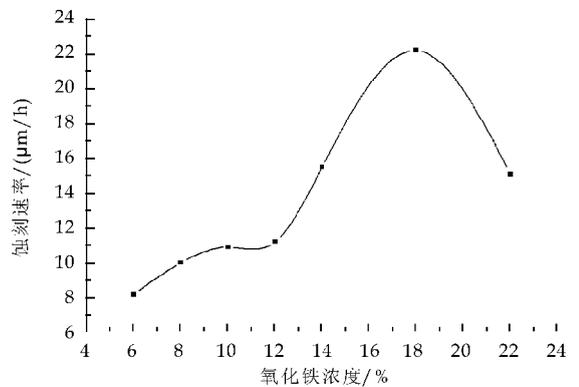


图1 氯化铁浓度与蚀刻速率的关系

图1表明,FeCl₃ 浓度达 18.0% 时对应蚀刻速率最大,结合其它因素加以综合考虑,选择 14.0%、18.0%、22.0% 3 个水平进行正交试验。

2.1.2 温度对蚀刻速率的影响

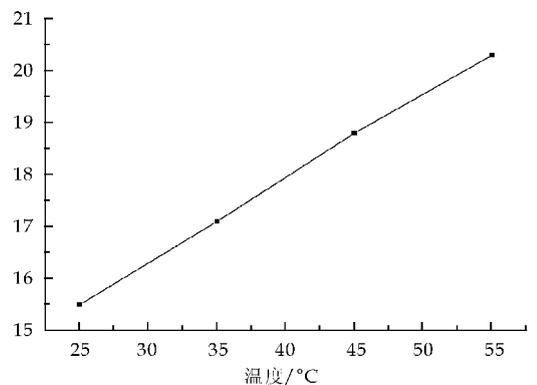


图2 温度与蚀刻速率的关系

图2表明,蚀刻速率随温度升高而明显增大。综合考虑能耗和生产成本,选择 45 ℃、35 ℃和 25 ℃ 3 个水平进行正交试验。

2.1.3 酸度对蚀刻速率影响

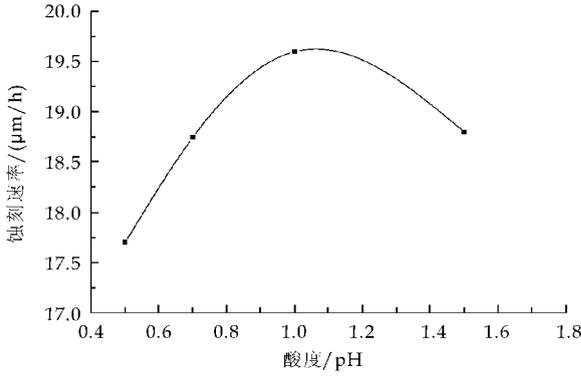


图 3 酸度与蚀刻速率的关系

图 3 表明, pH=1.0 时对应蚀刻速率最大. 综合考虑, 选择 0.5、1.0、1.5 水平进行正交试验.

2.1.4 转速对蚀刻速率影响

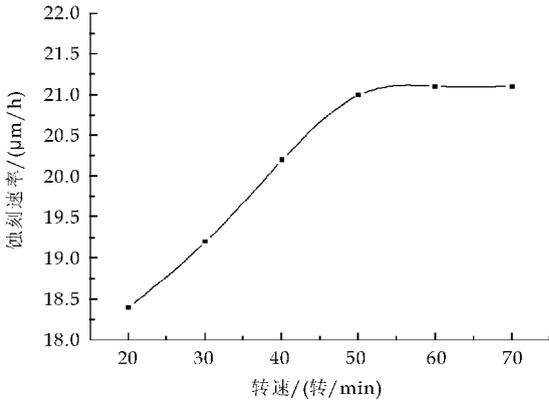


图 4 转速与蚀刻速率的关系

从图 4 可以看出, 随转速升高, 蚀刻速率上升, 当转速大于 50 r/min 时, 蚀刻速率变化不大, 故 50 r/min 为最佳转速.

2.2 正交试验结果及分析

表 1 正交试验表

试验号	FeCl ₃ 浓度(A)/%	转速(B)/(r/min)	温度(C)/℃	pH 值(D)	速率/(μm/h)
1	1(14.0)	1(40)	1(25)	1(1.0)	8.70
2	1	2(30)	2(45)	2(1.5)	17.70
3	1	3(50)	3(35)	3(0.5)	10.14
4	2(18.0)	1	2	3	22.15
5	2	2	3	1	14.93
6	2	3	1	2	10.33
7	3(22.0)	1	3	2	15.09
8	3	2	1	3	13.53
9	3	3	2	1	45.91
K ₁	36.54	45.94	32.56	69.54	
K ₂	47.41	46.16	85.76	43.12	
K ₃	74.53	66.38	40.16	45.82	
k ₁	12.18	15.31	10.85	23.18	
k ₂	15.80	15.39	28.59	14.37	
k ₃	24.84	22.13	13.39	15.27	
极差 R	12.66	6.82	17.74	8.81	
因素主次		C A D B			
优方案		C ₂ A ₃ D ₁ B ₃			

在单因素试验基础上, 对影响蚀刻速率的因素进行正交试验, 结果如表 1 所示. 试验结果表明, 最佳试验条件为 FeCl₃ 浓度 22.0%、蚀刻温度 45℃、pH 为 1.0, 转速为 50 r/min, 即为第 9 组试验, 此时对应最大蚀刻速率 45.91 μm/h. 按此条件重复试验, 所得蚀刻速率为 46.17 μm/h, 与正交试验结果相符, 说明在此条件下蚀刻速率最快.

2.3 钢板蚀刻图文分析

钢板表面经清洁涂膜处理后, 以最优工艺条件进行蚀刻所得工件见图 5, 可以看出, 所得图文清晰, 侧腐蚀现象较小, 工件效果良好.



图 5 蚀刻后工件

3 结论

本实验将氯化铁用于低碳钢蚀刻剂, 通过单因素试验和正交试验确定了最佳工艺条件. 蚀刻液浓度为 22.0%, 蚀刻温度为 45℃, pH 为 1.0, 转速为 50 r/min. 此条件下对应蚀刻速率最大, 且蚀刻所得图文清晰, 侧腐蚀现象较小, 经化学蚀刻后的金属工件具有蚀刻厚度均一、蚀刻面光洁度良好, 切面质地一致、精密度高等优点.

参考文献:

[1] 杨 丁. 金属蚀刻技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.

[2] 黄意定, 吴文整. 金属精细蚀刻技术[J]. 丝网印刷, 2009, (7): 11-12.

[3] 李国一, 徐玉松. 金属蚀刻技术[J]. 全面腐蚀控制, 2009, 23(3): 21-22.

[4] 徐莉英. 无机及分析化学实验[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2005.

[5] 杨为正. 丝网印刷与金属蚀刻技术[J]. 网印工业, 2000, 8(3): 18-20.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0049-03

黑曲霉发酵豆粕转化大豆异黄酮苷元的研究

 李彦军¹, 马小燕², 毛跟年¹, 许牡丹¹, 张俊涛¹

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西东大生化科技有限责任公司 蛋白与多肽研发中心, 陕西 西安 710000)

摘要:对黑曲霉发酵豆粕产大豆异黄酮苷元的条件进行了研究. 结果表明, 最适发酵条件为: 豆粕粒度 40 目, 基质含水量 75%, 黑曲霉接种量 8%, 30 °C 下发酵 48 h. 在此条件下发酵基质中苷元含量可达 425.0 mg/100 g 豆粕, 比发酵前提高 10 倍.

关键词:黑曲霉; 豆粕; 大豆异黄酮苷元

中图分类号: Q815

文献标识码: A

Study on soybean isoflavone aglycone production by *Aspergillus niger* on soybean meal

 LI Yan-jun¹, MA Xiao-yan², MAO Gen-nian¹, XU Mu-dan¹, ZHANG Jun-tao¹

(1. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Research and Development Centre of Protein and Peptide, Shaanxi East-Star Biochemical Technology Co. Ltd, Xi'an 710000, China)

Abstract: The conditions of soybean meal fermentation for soybean isoflavone aglycone by *Aspergillus niger* were studied. The results showed that the optimum fermentation conditions were: soybean meal particle size 40 mesh, matrix water content 75%, *Aspergillus niger* inoculum 8%, 30 °C under the fermentation 48 h. Under these conditions, fermentation of aglycone content in the matrix reached 425.0 mg/100 g soybean meal increased by 10 times compared with pre-fermentation.

Key words: *Aspergillus niger*; soybean meal; soybean isoflavone aglycone

0 引言

大豆异黄酮苷元是大豆异黄酮存在的一种游离形式. 与结合型的糖苷相比, 苷元更利于肠道的消化吸收, 且具有特殊的生理活性^[1]. 经研究发现, 大豆异黄酮不仅能够提高动物繁殖力, 消除体内自由基、提高免疫力, 而且还能显著地抑制霉菌毒素对动物肝功能和生长性能的影响^[2,3]. 豆粕是饲料工业和畜牧养殖业中使用量很大的一种优质蛋白

源, 但豆粕中的大豆异黄酮主要以糖苷形式存在, 不利于吸收. 此外, 豆粕中含有一些抗营养因子, 对动物的肠道结构具有很大的破坏作用^[4]. 通过微生物法发酵豆粕, 不仅可以将豆粕中的大豆异黄酮糖苷直接转化为苷元^[5], 而且还可以降解豆粕中存在的抗营养因子、多糖和蛋白质等, 使其变成利于动物消化吸收的低分子糖、小肽和氨基酸, 从而提高发酵豆粕在饲料中的利用价值^[6].

本实验拟采用黑曲霉直接发酵豆粕制备大豆

* 收稿日期: 2012-06-11

基金项目: 陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-20)

作者简介: 李彦军(1981—), 男, 陕西省榆林市人, 工程师, 研究方向: 生物活性物质及新材料的研究及开发

异黄酮苷元,研究发酵条件对发酵豆粕中苷元含量的影响,旨在为豆粕的有效利用提供新的途径及参考.

1 材料与方法

1.1 材料与设备

豆粕:东北榨油厂;黑曲霉 本学院微生物菌种室提供;染料木素和 大豆苷元标准品 购于中国生物制品检定所;其他化学试剂均为分析纯.

Agilent 1100 型高效液相色谱仪,霉菌培养箱,安亭台式离心机等.

1.2 实验方法

1.2.1 黑曲霉发酵豆粕

将活化后的黑曲霉扩大培养获发酵母种.将豆粕于 121 °C 灭菌 15 min,冷却后加适量灭菌蒸馏水,搅拌均匀,接母种于 30 °C 下发酵培养.

1.2.2 发酵豆粕中大豆异黄酮苷元的提取

将发酵后的豆粕于 80 °C 烘干,粉碎,按固液比 1 : 5 加入 70%乙醇,70 °C 回流提 3 h,微孔滤膜法过滤得一次提取液.

1.2.3 大豆异黄酮苷元含量测定

采用高效液相色谱法^[7]测定发酵豆粕一次提取液中大豆异黄酮苷元的含量.根据染料木黄酮和 大豆苷元不同浓度下测得的峰面积和浓度,建立标准曲线方程,以二者的总量表征大豆异黄酮苷元含量.色谱条件:流动相:0~15 min,15~40%甲醇的水溶液;15~40 min,40~55%甲醇的水溶液;流速:0.6 mL/min;柱温:25 °C;进样量:20 μL;检测波长:254 nm.

1.2.4 豆粕发酵条件的优化

研究豆粕粒度、基质含水量、接种量、发酵时间 4 个因素对黑曲霉发酵豆粕的影响,以发酵豆粕中的苷元含量为指标,确定最佳的发酵条件(其中每个因素重复 5 次,结果取平均值).

2 结果与分析

2.1 豆粕发酵前后大豆异黄酮苷元含量分析

采用 HPLC 法测定发酵前后豆粕一次提取液中的大豆异黄酮苷元含量,结果如图 1、2 所示.

由 HPLC 图谱可以看出,发酵前豆粕中的苷元含量极少,发酵后豆粕中苷元的含量大大增加了,说明黑曲霉发酵豆粕制备大豆异黄酮苷元的方法是可行的.

2.2 不同因素对黑曲霉发酵豆粕产大豆异黄酮苷

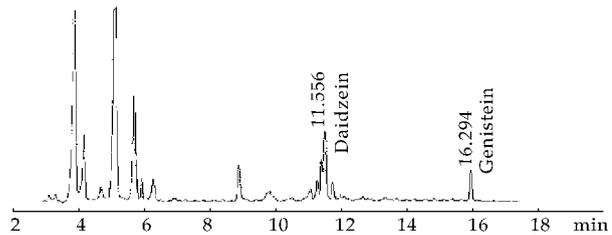


图 1 发酵前豆粕一次提取液 HPLC 谱图

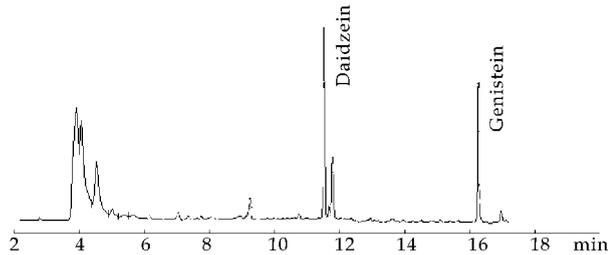


图 2 发酵后豆粕一次提取液 HPLC 谱图

元含量的影响

2.2.1 发酵时间对发酵结果的影响

将一定量活化后的黑曲霉,接入灭菌豆粕中,调整含水量至 75%,混匀后发酵,测定基质中苷元含量,以确定最适发酵时间,结果如图 3 所示.

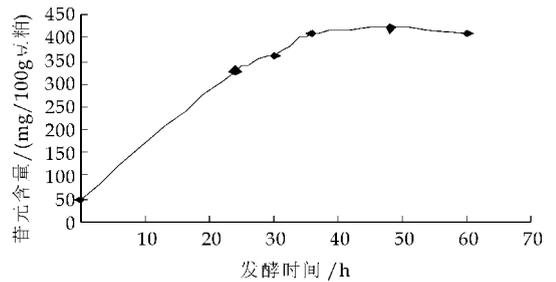


图 3 苷元含量随发酵时间的变化曲线

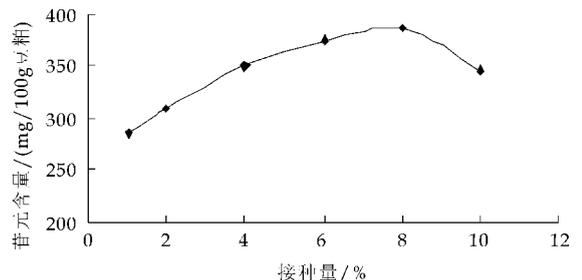


图 4 接种量对苷元含量的影响

由图 3 可以看出,豆粕发酵 48 h 后,发酵基质中大豆异黄酮苷元含量基本稳定,故确定最适发酵时间为 48 h.

2.2.2 接种量对发酵结果的影响

将培养好的黑曲霉种子按不同接种量接入豆粕基质中,调整基质水分含量至 75%,于 30 °C 发酵培养 48 h,测定发酵基质中苷元含量,以确定最

适接种量,结果如图 4 所示.

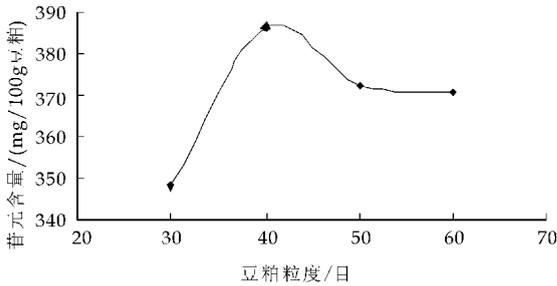


图 5 豆粕粒度对苷元含量的影响

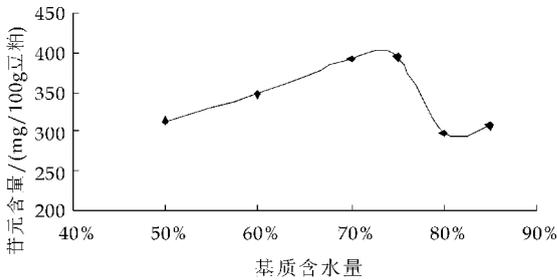


图 6 基质含水量对苷元含量的影响

试验结果表明:接种量过小,黑曲霉接入豆粕后,由于延滞期过长,不利于 β -葡萄糖苷酶的产生和 大豆异黄酮糖苷酶解,会使发酵周期延长;增加接种量,有利于缩短延滞期,使菌体迅速生长.当接入的种子培养基达到即接种量为 8%时,即可满足发酵的需求.

2.2.3 豆粕粒度对发酵结果的影响

发酵基质颗粒大小能直接影响培养基的膨松程度及颗粒对水分的吸收,导致颗粒间传质不均,影响菌体生长.试验采用不同粒度的豆粕进行发酵,考察豆粕粒度对发酵结果的影响,结果如图 5 所示.

由图 5 可知,豆粕颗粒大小以 40 目为宜.粒度过大,菌体生长较差,菌丝无法深入豆粕颗粒内部,产生 β -葡萄糖苷酶的能力较低,苷元产生量较少;颗粒过小,基质易结团,透气性差,不利于菌体生长,也会导致大豆异黄酮苷元产量偏低.

2.2.4 基质含水量对发酵结果的影响

黑曲霉种子培养基按豆粕质量的 8%接种,将基质含水量分别调整为 50%、60%、70%、75%、80%和 85%,于 30℃条件下发酵培养 48 h,考察基质含水量对苷元含量的影响,结果如图 6 所示.

由图 6 可知,基质含水量为 70%时,发酵后的豆粕基质中总异黄酮苷元含量最高.若含水量太少,菌体生长可利用的活性水不足,菌体生长不良,不利于大豆异黄酮糖苷的转化,苷元含量偏低;含水量太多时,可出现游离水,基质易结团,透气性差,不利于黑曲霉生长,菌体产酶量下降,总异黄酮苷元产量也会偏低.

2.3 发酵条件的正交实验优化

采用 $L_9(3^4)$ 正交实验对黑曲霉发酵制备大豆异黄酮苷元进行了研究,以异黄酮苷元产量为指标进行试验优化,结果如表 1、2 所示.

表 1 大豆异黄酮苷元含量的正交试验结果

试验号	A 发酵时间/h	B 接种量/%	C 含水量/%	D 粒度/目	苷元含量
1	1(42)	1(6)	1(65)	1(30)	304.5
2	1	2(8)	2(70)	2(40)	345.1
3	1	3(10)	3(75)	3(50)	355.8
4	2(48)	1	2	3	404.6
5	2	2	3	1	396.3
6	2	3	1	2	388.1
7	3(54)	1	3	2	379.5
8	3	2	1	3	379.3
9	3	3	2	1	376.0
K1	335.1	362.9	357.3	358.9	T=3 329.2
K2	396.3	373.5	375.2	379.9	
K3	378.2	370.3	377.2	370.9	
R	61.2	10.7	19.9	20.9	



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0052-05

高效液相色谱法同时测定食品中 五种防腐剂的研究

王 丽^{1,2}

(1. 西北农林科技大学 食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 宝鸡市产品质量监督检验所, 陕西 宝鸡 721000)

摘要:采用高效液相色谱法同时分析食品中的五种防腐剂(山梨酸、苯甲酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯), 其最适测定条件为: 色谱柱 Agilent TC-C18(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 流动相 A 为 100% 乙腈, 流动相 B 为 0.02 mol/L 乙酸铵水溶液进行梯度洗脱, 流速 1.000 mL/min, 柱温 35 °C, 检测波长 254 nm, 进样量 10 μL。该方法可将 5 种防腐剂很好的分开, 目标物检出限 0.065~0.601 mg/kg, 回收率 > 90%, 相对标准偏差 RSD < 5%, 对市售多种类样品进行 5 种防腐剂的检测, 操作快捷, 结果较好。

关键词:高效液相色谱法; 防腐剂; 检测

中图分类号: TS207.3 文献标识码: A

Study on determination of five preservatives in food by high performance liquid chromatography

WANG Li^{1,2}

(1. College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Xi'an 712100, China; 2. Product Quality Supervision and Inspection of Baoji, Xi'an 721001, China)

Abstract: A high performance liquid chromatography(HPLC) method is developed for five preservatives(benzoic acid, sorbic acid, dehydroacetic acid, methyl 4-hydroxybenzoate, ethyl hydroxybenzoate). The conclusions are as follows: chromatogram pillar is Agilent C18 (250 mmx4.6 mm, 5 μm), temperature is 35 °C; the detection wavelength is 254 nm; the injection volume is 10 μL; the relative standard deviations below 5%, the average recovery up 90%, the concentration limits is between 0.065~0.601 mg/kg. This method is validated in terms of sensitivity, accuracy, and selectivity in five preservatives detection of different kinds food.

Key words: high performance liquid chromatography(HPLC); preservative; detection

0 引言

食品是人类生存的基础, 添加适量的防腐剂是防止食品腐败变质最通用的方法; 但过量或非法的添加在一定程度上危害人体健康, 甚至威胁人类生

命^[1]. 因此, 食品防腐剂的安全性及检测方法已成为焦点, 各个国家的研究者都在努力寻求有效便捷的食品防腐剂检测方法^[2-4].

苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸酯类是目前食品工业中应用广泛的添加剂^[5].

* 收稿日期: 2012-06-23

作者简介: 王 丽(1981—), 女, 陕西省咸阳市人, 在读硕士研究生, 研究方向: 食品分析与检测

GB/T5009.29-2003 记载了果汁等苯甲酸、山梨酸的测定方法为气相色谱法、薄层色谱法和高效液相色谱法,但检测范围有限^[6];GB/T5009.121-2003 采用气相色谱法检测腐乳、酱菜等食品中脱氢乙酸含量,样品前处理繁冗^[7].并且国标只能针对某种食品中的一类防腐剂进行测定,而同时测定食品中5种防腐剂的方法也鲜见报道。

现今食品防腐剂的种类及适用范围不断增加,添加方法不断变更,过于单一的检验方法已不能完全满足当前检验工作的需要^[8-10].本文采用高效液相色谱法对食品中苯甲酸等5种防腐剂同时进行测定,简化样品前处理程序,提高了检测效率,获得较好的检测效果。

1 材料与方 法

1.1 实验仪器与试剂

1.1.1 仪器

日本岛津高效液相色谱仪(SHIMADZU CLASS-VP 10AT),美国安捷伦色谱柱(TC-C18),梅特勒-托利多电子天平(AL104),江苏昆山超声波清洗器(KQ3200),天津奥特赛恩斯手提式真空泵(SCIENCE AP-O1),上海安亭台式离心机(TDL-4),大龙手动可调式移液枪等。

1.1.2 试剂

标准品:苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯(含量>99.0%,天津科密欧)。

试剂:乙醇、乙腈(含量为99.9%,上海国药集团);乙酸铵、乙酸锌、石油醚、氢氧化钠、亚铁氰化钾等化学试剂(分析纯,天津科密欧);瓶装纯净水(娃哈哈)。

1.2 色谱条件

色谱柱为 Agilent TC-C18 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm);流动相 A 相为 100% 乙腈, B 相为 0.02 mol/L 乙酸铵水溶液,采用梯度洗脱程序,如表 1 所示;流速:1.000 mL/min;柱温:35 °C;波长:254 nm;进样量:10 μL。

表 1 防腐剂的液相色谱的洗脱梯度

时间/min	B/%	A/%
0	20	80
2	20	80
5	40	60
10	40	60
12	60	40
20	85	15

1.3 试剂配制

单一标准储备液的配制:称取苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸乙酯及对羟基苯甲酸甲酯标准品各 0.050 0 g,用乙醇溶解并定容至 50 mL,终浓度为 1 mg/mL,4 °C 保存。

混合标准溶液的配制:分别用移液枪吸取上述防腐剂单标储备液 1 mL 于 10 mL 容量瓶中,用乙醇定容至刻度,即得防腐剂混合标准溶液,浓度为 100 mg/L.用乙醇逐级稀释至一系列浓度:10 mg/L,5 mg/L,1 mg/L,0.5 mg/L,0.1 mg/L,0.05 mg/L,0.01 mg/L。

1.4 样品前处理

液体样品:取 5 mL 样品于 50 mL 比色管中,调 pH6-7 后,加入 30 mL 蒸馏水稀释,如样品富含蛋白质,加入 2.5 mL 乙酸锌和 2.5 mL 亚铁氰化钾沉淀蛋白,纯水定容至刻度后再经 0.22 μm 滤膜过滤,收集滤液备用;如样品富含脂肪,则烘干后用氢氧化钠溶液调至碱性,反复加入石油醚脱脂,弃去石油醚层,将剩余物转入容量瓶中,静置分层,取上清液过 0.22 μm 滤膜过滤,收集滤液备用。

固体样品:称取样品 5 g 粉碎,若样品中蛋白含量低,用水直接溶解并定容,再经 0.22 μm 滤膜过滤,合并滤液备用;若蛋白含量高,则需先加入 2.5 mL 乙酸锌和 2.5 mL 亚铁氰化钾来沉淀蛋白,收集上清液再定容至所需刻度。

2 结果与讨论

2.1 高效液相色谱检测条件的优化

2.1.1 色谱柱的选择

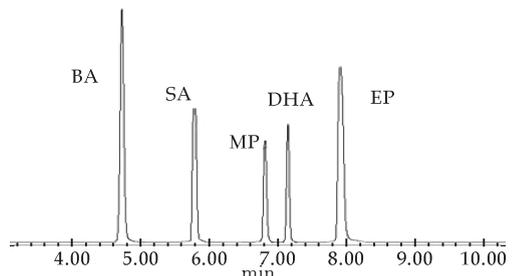


图 1 五种防腐剂的标准液色谱图

因所测样品可溶于水相中,结合实验室的条件,选用 Agilent TC-C18 色谱柱进行分析。

2.1.2 检测器波长的选择

采用二极管阵列检测器分别对上述 5 种防腐剂的单一标液进行扫描,测得苯甲酸的最大吸收峰在 228 nm 处;山梨酸的最大吸收峰在 260 nm 处;脱氢乙酸在 234 nm 处;对羟基苯甲酸甲酯及对羟

基苯甲酸乙酯均在 254 nm 处;而 5 种防腐剂在 254 nm 波长处有共同较大吸收峰. 故确定 254 nm 为程序的测定波长.

2.1.3 流动相的选择

分别使用甲醇-水和乙腈-水作为流动相洗脱样品,结果表明在乙腈-水的流动相体系中 5 种防腐剂可以取得较好的色谱分离效果.

实验选择乙腈-水作为流动相体系,对水相的 pH 值和缓冲液浓度进行考察,结果表明在水相中添加 0.02 mol/L 乙酸铵的缓冲盐,可以有效控制流动相的 pH 波动,使所测 5 种防腐剂分开. 由于苯甲酸与山梨酸的保留时间相近,而苯甲酸、山梨酸和对羟基苯甲酸甲酯之间的性质相差较大,为保持良好的分离度,实验采用梯度洗脱,详情如表 1 所示.

2.1.4 柱温的选择

实验结果表明,液相色谱检测器的温度对防腐剂的测定结果影响作用较微,但为了使实验结果更精密准确,本方法检测时控制柱温在 35 °C 左右.

2.2 方法的评价

2.2.1 色谱分离效果

分别取苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯标液及以上 5 种防腐剂的混合标准液,按上述色谱条件进行测定,结果如图 1 所示. 结果显示:采用高效液相色谱法,按上述

色谱条件进行测定,方法专属性较高,5 种防腐剂都达到了较好的分离效果,且在 9 min 内得到了分离.

2.2.2 线性关系及检出限

将苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸乙酯的标准液配制成 0.01~40 mg/L 的一系列梯度浓度,按上述优化后的色谱条件分别测定,采集信号,并绘制出对应线性曲线,计算曲线的相关系数,以信噪比(S/N)等于 3 作为方法的检出限,测定最低检出限,结果如表 2 所示.

由表 2 可以看出,采用高效液相色谱法测定苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸乙酯,方法在一定范围内,线性关系良好,相关系数均在 0.999 以上,方法的最低检出限在 0.065~0.601 mg/kg 之间,其中对羟基苯甲酸甲酯的最低检出浓度为 0.065 mg/kg,苯甲酸的最低检出浓度为 0.601 mg/kg.

2.2.3 精密度与准确度

取不含待测组分的同一样品,平行称取 3 份样,分别加入分高、中、低 3 个浓度水平的苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸甲酯以及对羟基苯甲酸乙酯的标准液. 按照前处理方法进行处理,每个水平平行测定 6 次,测其回收率和精密度. 结果如表 3 所示.

表 2 防腐剂的液相色谱方法的线性及检出限

组分	线性方程	相关系数	线性范围 /(mg/L)	检出限 /(mg/kg)
苯甲酸	$y=222.07x+2.823$	0.999 9	1.50~40.00	0.601
山梨酸	$y=710.48x+23.716$	0.999 7	0.10~30.00	0.102
脱氢乙酸	$y=1030.3x-25.253$	0.999 8	0.10~20.00	0.152
对羟基苯甲酸甲酯	$y=1002x+25.788$	0.999 9	0.10~40.00	0.065
对羟基苯甲酸乙酯	$y=999.13x+46.373$	0.999 8	0.10~20.00	0.078

表 3 检测方法的精密度和准确度

防腐剂	加标量/(mg/L)	测得量/(mg/L)	回收率/%	平均回收率/%	相对标准偏差 /%	平均相对标准偏差/%
BA	1	0.958	95.8	94.5	1.40	1.99
	3	2.88	96.0		2.96	
	5	4.59	91.8		1.62	
SA	1	0.98	98.0	96.2	0.74	1.69
	3	2.98	99.3		2.49	
	5	4.57	91.4		1.83	
DHA	1	0.97	97.0	96.2	1.90	1.64
	3	2.81	93.6		1.93	
	5	4.90	98.1		1.10	
MP	1	0.97	97.1	96.5	2.95	2.31
	3	2.84	94.7		1.79	
	5	4.89	97.8		2.19	
EP	1	0.99	99.0	97.7	3.76	2.56
	3	2.93	97.6		2.34	
	5	4.83	96.6		1.57	

由表3可以看出,采用高效液相色谱法测定苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸甲酯及对羟基苯甲酸乙酯,方法的平均回收率均在90%以上,其中苯甲酸的回收率较低为94.5%,对羟基苯甲酸乙酯的平均回收率最高为97.7%。相对标准偏差在1.64~2.56%之间,其中脱氢乙酸最低为1.64%,对羟基苯甲酸乙酯最高为2.56%。结果基本达到了仪器测定分析法的要求。

2.3 样品测定结果

2.3.1 国标法测定样品中五种防腐剂的含量

随机抽取宝鸡地区市售陈醋、啤酒、果汁、酱油、榨菜五类食品共11个样品,分别为东湖老陈醋、海天威极老陈醋、金威啤酒、汉斯干啤、汇源橙汁、美汁源果粒橙、农夫果园、李锦记老抽、家乐特鲜酱油、口口脆榨菜、乌江牌榨菜,经前处理后,采用国标方法分别测定其中苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯的含量,共测定10次,结果如表4所示。

表4 国标法测定食品中防腐剂含量

	防腐剂含量/(mg/kg)				
	SA	BA	DHA	SP	EP
东湖老陈醋	---	2.56	---	---	---
海天威极老陈醋	---	---	---	---	---
金威啤酒	---	---	---	---	---
汉斯干啤	---	---	---	---	---
汇源橙汁	---	---	---	---	---
美汁源果粒橙	---	---	---	---	---
农夫果园	---	---	---	---	---
李锦记老抽	2.95	---	---	---	---
家乐特鲜酱油	---	---	---	---	1.01
口口脆榨菜	---	---	---	---	---
乌江牌榨菜	---	---	---	---	---

由表4可以看出,采用GB/T5009.29-2003食品中苯甲酸、山梨酸的测定方法,GB/T5009.31-2003食品中对羟基苯甲酸酯类的测定方法,GB/T5009.121-2003食品中脱氢乙酸的测定方法,对上述样品中的防腐剂进行测定,除东湖老陈醋含苯甲酸2.56 mg/kg,李锦记老抽含山梨酸2.95 mg/kg,家乐特鲜酱油含对羟基苯甲酸乙酯1.01 mg/kg外,其它防腐剂均未检出。

2.3.2 高效液相色谱法测定样品中五种防腐剂的含量

采用本文研究的高效液相色谱法同时测定宝鸡地区市售陈醋、啤酒、果汁、酱油、榨菜五类食品共11个样品中苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、对羟基

苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯的含量,结果如表5所示。

由表5可以看出,一些通过国标规定方法测定不出含有防腐剂的样品,通过高效液相色谱同时测定法则可以测定出防腐剂的存在。如通过高效液相色谱同时测定法可以测出样品海天威极老陈醋含有少量的苯甲酸、山梨酸及脱氢乙酸;样品李锦记老抽除含有山梨酸外,还存在部分脱氢乙酸;样品家乐特鲜酱油除含有对羟基苯甲酸乙酯外,还含有山梨酸、脱氢乙酸以及对羟基苯甲酸甲酯;样品乌江牌榨菜含有脱氢乙酸及对羟基苯甲酸乙酯,而上述防腐剂由于其含量小,通过国标法均未测出,由此可见本论文研究的高效液相色谱法与国标法相比,灵敏度更高,检测限更低,本法可以用作食品中是否含有防腐剂的定性检测方法。

表5 高效液相色谱法同时测定食品中防腐剂含量

	防腐剂含量/(mg/kg)				
	SA	BA	DHA	SP	EP
东湖老陈醋	0.14	2.23	0.22	---	---
海天威极老陈醋	0.13	0.20	0.56	---	---
金威啤酒	---	---	---	---	---
汉斯干啤	---	---	---	---	---
汇源橙汁	---	---	---	---	---
美汁源果粒橙	---	---	---	---	---
农夫果园	---	---	---	---	---
李锦记老抽	3.76	---	0.26	---	---
家乐特鲜酱油	0.21	---	0.44	0.07	1.65
口口脆榨菜	---	---	---	---	---
乌江牌榨菜	---	---	0.21	---	0.08

3 结束语

本文建立了食品中山梨酸、苯甲酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯这5种防腐剂的高效液相色谱测定法,并且确定了检测方法的准确度、灵敏度、线性范围。防腐剂检测限在0.078~0.601 mg/L之间,回收率均在90%以上,相对标准偏差小于5%。与国家标准法相比,该法回收率高、重现性好、线性范围合适,且检测限较低,能够实现对食品中这5种防腐剂同时检测目的;实际检测陈醋、啤酒、果汁、酱油、榨菜等食品样品,方法回收率及重现性均很好。因此,作为一种分析测试方法,本法可以作为食品中是否含有以上5种防腐剂的定性判定方法,但是要作为一种通法代替国标法测定食品中防腐剂,尚需大量实验研究及测试。

参考文献

[1] 刘 引. 论我国食品添加剂与食品质量安全[J]. 计量与测试技术, 2010, 37(6): 82-84.

[2] Li li Wang, Xiao Zhang, Yiping Wang, et al. Simultaneous determination of preservatives in soft drinks, yogurts and sauces by a novel solid-phase extraction element and thermal desorption-gas chromatography [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 577 (1):62-67.

[3] Bahruddin Saad, Md. Fazlul Bari, Muhammad Idris Saleh, et al. Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in foodstuffs using high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1 073 (1-2):393-397.

[4] 杨红梅,刘艳琴,殷晓燕,等. 高效液相色谱法同时测定食品中安赛蜜、苯甲酸、山梨酸、糖精钠以及脱氢乙酸[J]. 食品科技, 2007, 32(10):213-214, 217.

[5] 万素英,李 琳,王慧君. 食品防腐和食品防腐剂[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.

[6] GB/T 5009.29-2003,食品中苯甲酸、山梨酸的测定[S].

[7] GB/T 5009.121-2003,食品中脱氢乙酸的测定[S].

[8] 方 明,李 勇. 饮料、酱菜中苯甲酸含量的高效毛细管电泳检测方法[J]. 中国食品添加剂, 2006, 17(2):156-158.

[9] 汪 隽,许淑霞,范必威. 液质联用分析乳制品中对羟基苯甲酸酯防腐剂测定[J]. 安捷伦 2007 全国有机质谱用户学术交流会议论文集, 2007.

[10] 谢跃生,马建强,陈宪福,等. 食品防腐剂苯甲酸含量的荧光光谱分析[J]. 广西师范学院学报(自然科学版), 2003, 20 (1) : 54-57.

(上接第 51 页)

表 2 方差分析表

方差来源	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
发酵时间	5 930.660	2	3.147	4.460	*
接种量	222.687	2	0.118	4.460	
基质含水量	661.007	2	0.384	4.460	
豆粕粒度	724.807	2	0.351	4.460	
误差	7 539.16	8			

由正交试验方差分析可知,采用黑曲霉固态发酵转化大豆异黄酮苷元时,发酵时间影响显著,其次为豆粕粒度、水分含量、接种量.由极差分析可知,采用黑曲霉固态发酵转化大豆异黄酮苷元,最佳发酵条件为:豆粕粒度 40 目,基质含水量 75%,接种量为 8%,30℃下发酵 48 h,在此条件下发酵豆粕中苷元含量可达 425.0 mg/100 g 豆粕.

3 结束语

采用黑曲霉发酵的方法能够使豆粕中的大豆异黄酮糖苷转化为苷元,制备工艺简单,苷元含量高,有利于发挥大豆异黄酮的生物活性,提高豆粕的利用价值.

试验在黑曲霉的适宜生长温度 30℃下,以大豆异黄酮苷元含量为指标,分别考察了发酵时间、接种量、豆粕粒度、基质含水量对发酵豆粕中苷元含量的影响,并通过正交试验,确定了黑曲霉发酵制备大豆异黄酮苷元的最佳工艺,为进一步规模化

生产提供依据.

参考文献

[1] KUDOU S,SHIMOYAMADA M. A new isotlavocae glycoside in soybean:seeds(Glycine max Merriu),glycitein, T-O-β-(6"-0-acetyl)-glucopyranosidc[J]. J Agric Bio Chem, 1991,55(10):859-860.

[2] 宋 凯. 大豆异黄酮的生理功能及其对畜产品品质的影响[J]. 饲料博览, 2008, 24(7):5-7.

[3] 陈宝江. 大豆异黄酮作用机制及在动物生产中的应用[J]. 动物科学与动物医学, 2003, 20(10):53-55.

[4] 张道银. 豆粕的质量控制[J]. 粮油食品科技, 2001, 9(1): 35-36.

[5] 井乐刚,张永忠. 微生物发酵制备大豆异黄酮的研究进展[J]. 微生物学通报, 2003, 30(2):86-88.

[6] 蔡 晶,王 影. 固态发酵豆粕在饲料中的研究应用[J]. 中国新产品新技术, 2009, 9(19):137.

[7] 王 松,丁 立,周荣琪. HPLC 法测定豆粕中大豆异黄酮的含量[J]. 化工进展, 2005, 24(2):196-199.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0057-04

大孔树脂分离纯化女贞子中齐墩果酸工艺的研究

孔 阳¹, 马养民²

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 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:本文对大孔吸附树脂分离纯化女贞子中齐墩果酸的方法进行优化研究,以齐墩果酸的吸附率和解吸附率为考察指标,筛选出 D101、D201、LSD001、XDA-7、C008、LSA-10、LSA-40、LSA-21 等 8 种树脂中最适合齐墩果酸分离的树脂,并确定其分离纯化女贞子中齐墩果酸的最佳工艺条件.结果最优树脂为 LSA-21 型,最佳工艺条件为女贞子溶液浓度为 4.0 mg/mL,吸附流速为 3 mL/min,上样量 2 BV,洗脱剂为无水乙醇,解吸流速为 3 mL/min,洗脱剂用量为 1.5 BV.洗脱液经浓缩重结晶得结晶,经与齐墩果酸对照品进行 TLC 检查及熔点测定,确定其为齐墩果酸.

关键词:女贞子; 齐墩果酸; 大孔吸附树脂; 分离纯化; 吸光度

中图分类号:R284.2 **文献标识码:**A

Study on the oleanolic acid in *ligustrum lucidum* purification process

KONG Yang¹, MA Yang-min²

(1. College of Life Science and Engineering, 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: This study aimed to develop a purification method of oleanolic acid with macroporous absorption resin. Take the adsorption rate, adsorption and desorption rate as the inspection target, filter out the most suitable for the separation of oleanolic acid resin from D101, D201, LSD001, XDA-7, C008, LSA-10, LSA-40, LSA-21 and determine the process conditions of the separation and purification oleanolic acid from *Ligustrum lucidum* Ait. The best is LSA-21 resin. The technological conditions are absorption concentration was about 4.0 mg/mL, flow rate was at 3 mL/min, adsorbent dosage was 2 BV, ethanol was used for eluent. The desorption speed of flow is the 3 mL/min, eluent amount used is 1.5 BV. The eluent through concentrated, ethyl alcohol dissolves, the activated charcoal decolorizes, the heavy crystallization obtains the crystalline powder. TLC check with oleanolic acid reference substance, melting point, determined it is the oleanolic acid.

Key words: *Ligustrum lucidum*; oleanolic acid; macroporous resin; purification; absorbance

* 收稿日期:2012-05-11

基金项目:陕西科技大学自然科学基金项目(ZX10-23)

作者简介:孔 阳(1980—),女,山东省曲阜市人,讲师,硕士,研究方向:天然药物化学

0 引言

齐墩果酸(Oleanolic acid)属于五环三萜类化合物,具有护肝降酶、促进肝细胞再生、抗炎、强心、利尿、抗肿瘤等作用,还可降血糖、降血脂和镇静,是治疗肝病和降血糖等药物的有效成分.目前,齐墩果酸的主要来源是从女贞子(*Ligustrum Lucidum* Ait)等天然植物中分离获得.天然的齐墩果酸毒副作用小、安全性高,具有广阔的临床应用前景,因此不断探索和完善女贞子中齐墩果酸的分离纯化工艺具有特别重要的意义.本试验以女贞子为研究对象,对大孔吸附树脂分离纯化齐墩果酸的工艺进行了优化.

1 实验材料和仪器、试剂

1.1 实验材料

女贞子:于 2011 年 10 月采自陕西科技大学校园内,洗净、70 °C 烘干备用.

1.2 仪器设备

数显恒温水浴锅 HH-2 型(国华电器有限公司)、旋转蒸发仪 RE-52A 型(上海亚荣生化仪器厂)、紫外可见分光光度计 UV-9100 型(北京瑞利分析仪器公司)等.

1.3 药品及试剂

试剂: D101、D201、LSD001、XDA-7、C008、LSA-10、LSA-40、LSA-21 树脂(西安蓝晓科技有限公司)、齐墩果酸标准品(陕西惠科生物制剂有限公司),其余试剂均为分析纯.

2 方法与结果分析

2.1 标准曲线的绘制

准确称取齐墩果酸标准品 10 mg 用无水乙醇溶解,定容至 50 mL,精密移取 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mL 分别置于试管中,加热挥去溶剂,加入 5% 香草醛-冰醋酸溶液 0.2 mL,高氯酸 0.8 mL 摇匀,于 70 °C 水浴加热 15 min,加入乙酸乙酯 4 mL 摇匀,以空白试剂为参比溶液,在波长 557 nm 处测定吸光度,绘制标准曲线如图 1 所示,得回归方程^[1]:

$$y = 9.57x + 0.132 \quad R^2 = 0.958$$

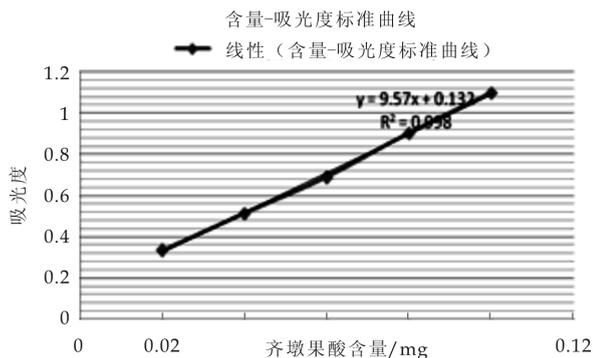


图 1 含量-吸光度标准曲线

2.2 女贞子浸膏的制备

准确称取女贞子粗粉 70 g 加 9 倍量 95% 乙醇 80 °C 回流提取 3 次,每次 30 min,合并提取液,减压浓缩得浸膏,置于无菌瓶中,低温备用.

2.3 静态吸附-解吸附试验.

2.3.1 静态吸附考察

(1) 吸附液的配制:精密称取女贞子浸膏 1.00 g,加热溶解于 300 mL 95% 乙醇中,测吸光度.

(2) 准确称取 D101、D201、LSD001、XDA-7、C008、LSA-10、LSA-40、LSA-21 等 8 种树脂各 1.00 g,置于 50 mL 碘量瓶中,准确量取(1)中配好的吸附液 25 mL,振荡、静置 24 h 后过滤,滤液备用.取 20 mL 95% 乙醇快速洗涤 8 种树脂,合并洗涤液和上述滤液,定容至 50 mL 后测吸光度 A,根据标准曲线得出对应浓度,根据公式(1)和(2),计算吸附量和吸附率^[2],结果如表 1 所示.

表 1 动态吸附的上样浓度考察

序号	溶液 / (g/ ml)	溶液浓度 (g/L)	上样量 / mL	LSA-21 饱和吸附量 (mg/g)
1	1 : 800	0.575	115	0.661
2	1 : 400	1.150	152	1.748
3	1 : 200	2.030	180	3.654
4	1 : 100	4.060	210	8.526
5	1 : 50	8.120	97	7.876

$$\text{吸附量 (mg/mL)} = (C_0 - C_r) \times V/W \quad (1)$$

$$\text{吸附率 (\%)} = (C_0 - C_r)/C_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: C_0 —初始浓度 g/L, C_r —剩余浓度 g/L, V —溶液体积 mL, W —树脂重量 g.

2.3.2 静态解吸附考察

准确称取已经吸附女贞子浸膏溶液并达到饱

和的 8 种树脂各 0.50 g, 分别加入 40 mL 浓度为 80% 的乙醇进行解吸附, 经振荡、静置 24 h 后, 过滤, 树脂以 5 mL 同样浓度的乙醇洗涤, 合并洗涤液和解吸液, 80% 乙醇定容至 50 mL, 测吸光度 A, 由标准曲线知其浓度, 并根据各树脂的饱和吸附量, 按公式(3)计算各条件下静态解吸率^[3], 计算及测定结果如图 2 所示。

$$\text{解析率}(\%) = C_i \times V_i / (\text{吸附量} \times W) \times 100\% \quad (3)$$

式中: C_i —解吸后溶液的平衡浓度 g/m, V_i —解吸液的体积 mL, W —树脂的重量 g。

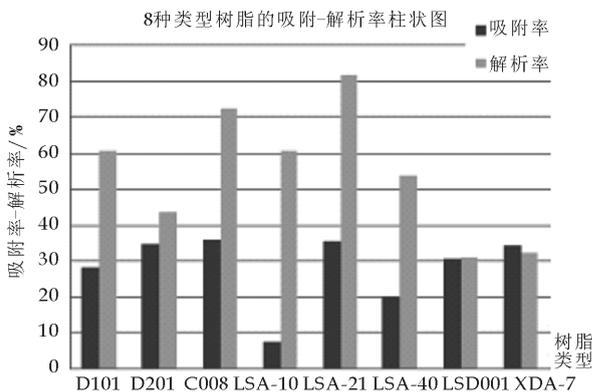


图 2 不同树脂对齐墩果酸的静态吸附及解吸率

由图 2 可以看出, 以吸附率和解吸率综合考虑, 在 8 种树脂中 LSA-21 与 C008 两种树脂效果最好, 因此选 LSA-21 和 C008 树脂进一步做静态吸附的动力学特性考察。

2.3.3 静态吸附的动力学特性考察

准确称取 LSA-21 与 C008 树脂各 100 g, 加入 150 mL 吸附液, 振荡后静置, 每隔 0.5 h 测上清液浓度, 绘制吸附动力学曲线^[3]如图 3 所示。

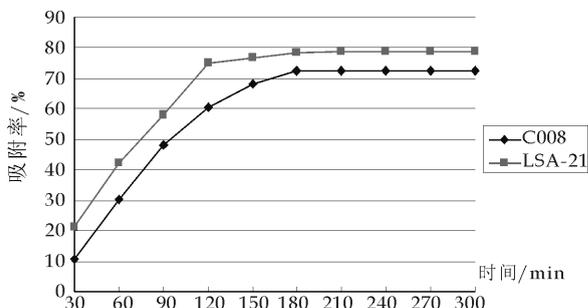


图 3 树脂静态吸附的动力学考察曲线

LSA-21 树脂达到饱和吸附仅需要 120 min, 而 C008 树脂需要 180 min; LSA-21 树脂的饱和吸

附率为 79%, C008 树脂仅为 72%, LSA-21 树脂对女贞子中齐墩果酸的分离纯化性能明显优于 C008 树脂, 故选 LSA-21 树脂进一步作动态吸附-解吸特性的研究。

2.4 动态吸附-解吸特性考察

2.4.1 样品溶液浓度的考察

精密称取女贞子浸膏 1.00 g 分别加入不同比例的 95% 乙醇, 按文献[4]方法进行 LSA-21 树脂柱上样浓度考察, 计算动态饱和吸附量, 绘制曲线图(如图 4 所示)。可以看出, 随着样品液浓度的增加, 树脂的动态饱和吸附量也随之增加, 当样品液浓度达 4.0 mg/mL 时树脂的饱和吸附量达到最大, 随后降低, 因此确定最佳上样浓度为 4.0 mg/mL。

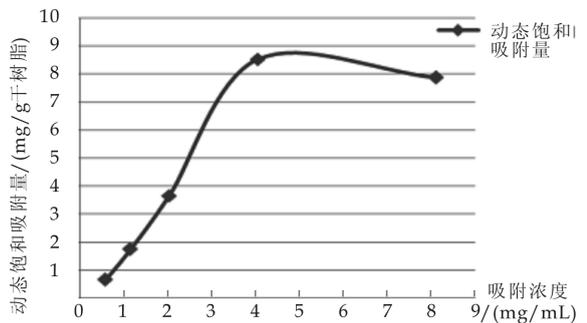


图 4 不同浓度下 LSA-21 树脂的动态饱和吸附量

2.4.2 吸附流速的确定

将样品液加入 LSA-21 树脂柱进行吸附, 分别取流速为 1, 3, 5, 7 mL/min 作比较^[5], 收集流出液, 计算泄漏率, 具体数据及结果如图 5 所示。

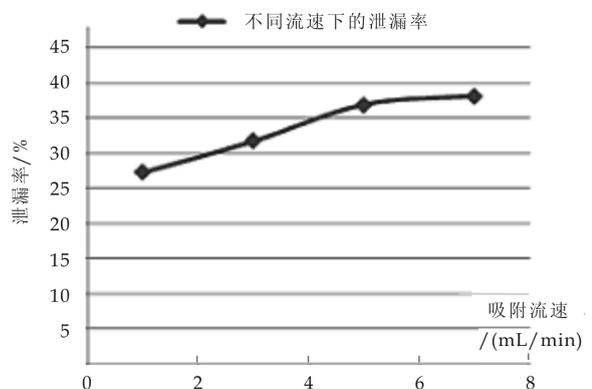


图 5 不同流速下的泄漏率曲线

计算公式:

$$\text{泄漏率} = \frac{(\text{流出液浓度} \times \text{流出液体积})}{(\text{提取液浓度} \times \text{提取液体积})} \times 100\%$$

由图 5 可以看出,随着吸附流速的加快,齐墩果酸的泄漏越来越严重,但流速太慢会延长分离周期,综合考虑选择流速为 3 mL/min 较为合适。

2.4.3 乙醇洗脱液浓度的确定

分别称取 5 份 LSA-21 树脂各 100.0 g,加入浓度为 4.06 g/L 的样品液 200 mL,吸附流速为 3 mL/min,待吸附完毕,分别用 60%、70%、80%、90%、100% 的乙醇溶液洗脱,控制流速不变,收集各洗脱液浓缩至 50 mL,按文献[6]方法确定出最佳乙醇洗脱液浓度,结果如图 6 所示。由此图可明显看出,流出液中齐墩果酸的浓度随乙醇浓度的增加而增大,无水乙醇洗脱效果最好,因此确定无水乙醇为最佳洗脱浓度。

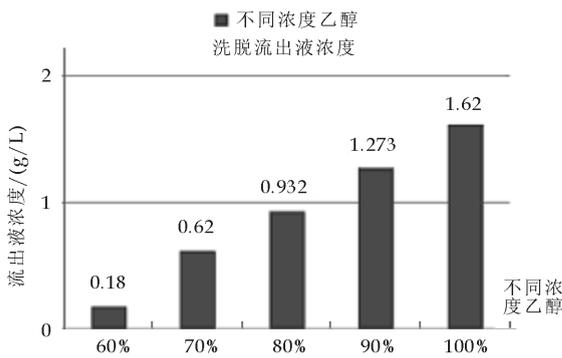


图 6 乙醇洗脱液浓度考查结果

2.4.4 洗脱液用量的确定

取 LSA-21 树脂 100 g,使其达到吸附饱和后用无水乙醇洗脱,洗脱流速 3 mL/min,收集流份 5 mL/份,紫外法测定其齐墩果酸含量,绘制洗脱曲线^[7]。如图 7 所示,随洗脱液用量的增加,流出液中齐墩果酸含量迅速增大,当达到第 30 个流份即洗脱剂用量为 1.5 BV 时,80% 以上的齐墩果酸可被洗脱下来。综合时间、试剂用量等因素确定最佳洗脱液用量为 1.5 BV 体积。

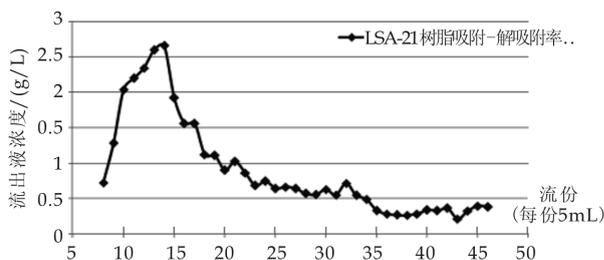


图 7 LSA-21 吸附-解吸附变化曲线

2.4.5 齐墩果酸的精制

将大孔树脂柱纯化的齐墩果酸粗品,用适量活

性炭脱色后进行多次重结晶,得到齐墩果酸晶体。经与齐墩果酸对照品进行薄层色谱检查 Rf 值一致。测定该晶体熔点为 308~309 °C,与文献值 308~310 °C 一致,因此所得的单体化合物为齐墩果酸。

3 结束语

本实验对女贞子中齐墩果酸的大孔树脂分离纯化工艺进行了研究,确定了 LSA-21 型大孔树脂分离效果最好,其最佳分离工艺条件为样品液浓度 4.0 mg/mL,流速在 3 mL/min,洗脱剂用量 1.5 BV 体积,最佳洗脱剂为无水乙醇。本实验研究发现运用大孔树脂进行女贞子中齐墩果酸的分离纯化,具有吸附量大,解析率高,操作简单,消耗少等优点,有较好的推广应用前景。

参考文献

- [1] 李海鹏,徐怀德,孟祥敏,等. 光皮木瓜齐墩果酸超声波辅助提取及纯化工艺[J]. 农业工程学报, 2008, 24(24): 10-12.
- [2] 黄怀鹏,刘彩霞,高国领,等. 大孔树脂纯化积雪草总苷的工艺研究[J]. 中药材, 2008, 27(31): 17-18.
- [3] 艾心灵,王洪新,朱松. 大孔树脂吸附分离烟草原酸的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 12(20): 164.
- [4] 韦国锋,程金生,黄祖良,等. 大孔吸附树脂纯化女贞子中齐墩果酸的研究[J]. 中国现代应用药学杂志, 2008, 14(25): 42.
- [5] 洪阁,魏永燕,刘培勋,等. 大孔吸附树脂分离纯化中药仙鹤复方总黄酮和总萜类的研究[J]. 天津中医药, 2008, 23(25): 84.
- [6] 樊君,高续春,郭璞,等. 大孔吸附树脂分离纯化枣渣中三萜酸的研究[J]. 离子交换与吸附, 2008, 24(5): 426-433.
- [7] 马忠先,蒲家志,孙志勇. 女贞子中提取齐墩果酸的试验方法[J]. 遵义医学院学报, 2003, 19(26): 5.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0061-03

苦参愈伤组织诱导及继代培养条件研究

刘 瑶¹, 齐香君¹, 李 雅¹, 李 军²

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 中国药科大学 国际医药商学院, 江苏 南京 211198)

摘要:目的:研究苦参愈伤组织诱导与继代培养,为药用成分苦参碱及氧化苦参碱的来源提供新途径。方法:考察了不同外植体和激素组合对苦参愈伤组织诱导的影响和苦参愈伤组织增殖继代的最佳培养条件。结果:分别以幼芽、根、茎段、叶片为外植体,在MS+1.0 mg/L 2,4-D+1.0 mg/L 6-BA+1.0 mg/L NAA激素组合下苦参愈伤组织的诱导率分别为94.12%、74.19%、35.71%、23.08%;在MS+0.5 mg/L 2,4-D+0.1 mg/L 6-BA+0.5 mg/L NAA激素组合下,苦参愈伤组织增殖率最高,为25.3%。结论:幼芽为苦参愈伤组织诱导最佳外植体。不同激素组合对愈伤组织诱导率的影响不大,但对其增殖的影响较大,其中NAA具有显著影响。

关键词:苦参;愈伤组织;苦参碱;氧化苦参碱

中图分类号:Q943.1 文献标识码:A

Study on the induction and subculture condition of callus of *Sophora flavescens* Ait.

LIU Yao¹, QI Xiang-jun¹, LI Ya¹, LI Jun²

(1. College of Life and Engineering, Shannxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of International Pharmaceutical Business, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China)

Abstract: [Objective] The research studied the condition of induction and subculture callus of *Sophora flavescens* Ait., to provide a new source for matrine and oxymatrine accumulation. [Method] The influence on induction callus were researched with the different explants and combinations of hormone. Meanwhile, the best proliferation conditions of callus were studied with different combinations of hormone. [Result] The inducing rates was 94.12%, 74.19%, 35.71%, 23.08% with the young bud, roots, stems, leaves respectively on the medium of MS+1.0 mg/L 2,4D+1.0 mg/L 6-BA+1.0 mg/L NAA. The best proliferating culture medium of callus was MS+0.5 mg/L 2,4D+0.5 mg/L 6-BA+0.5 mg/L NAA, and the increment rate was 25.3% in this conditions. [Conclusion] Young buds were the best explant in the studies. Different combinations of hormone had a little impact on the induction of callus, but it had a notable effect on the increment rate of callus, especially NAA.

Key words: *Sophora flavescens* Ait.; callus; matrine; oxymatrine

* 收稿日期:2012-06-07

作者简介:刘 瑶(1985—),女,陕西省榆林市人,在读硕士研究生,研究方向:生物制药

0 引言

中药苦参(*Sophora flavescens* Ait.)为豆科槐属落叶灌木植物,具有清热燥湿、杀虫、利尿等功能。苦参中的苦参碱和氧化苦参碱具有良好的抗癌活性,对黑膀胱癌、色素瘤、胃癌等均有抑制作用^[1]。目前以苦参和其有效成分为原料开发了多种制剂并广泛用于临床^[2]。随着苦参制剂的开发,苦参药材的市场需求量在不断增加,2011年苦参市场价14元左右,在近几年内翻了4倍多。本研究旨在从中药资源可持续性发展考虑,对苦参愈伤组织诱导及继代培养条件进行研究,为药用植物苦参资源的可持续发展探索新的途径。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试剂

苦参种子购买于河北安国药材市场;乙腈(分析纯)、无水乙醇(分析纯)购于天津市红岩化学试剂厂;2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)、6-苄氨基腺嘌呤(6-BA)、萘乙酸(NAA)植物激素均购于天津市科密欧化学试剂开发中心。MS培养基:Murashige and Skoog(1962)培养基。

1.1.2 仪器设备

高效液相色谱仪:安捷伦高效液相色谱仪;培养箱:LRH-250-GSI智能人工气候箱。

1.2 方法

1.2.1 苦参外植体制备

选颗粒饱满苦参种子,直接种植土壤中,室温发芽;或将种子做常规消毒处理^[3]后接于MS培养基种,25±1℃,黑暗条件下发芽,培养一周左右后获得苦参幼芽;光照条件下继续生长两星期获得苦参幼苗。

1.2.2 不同外植体对苦参愈伤组织诱导的影响

为了考察苦参愈伤组织诱导的最佳外植体,分别取苦参幼苗叶片、根、茎和苦参幼芽为外植体,叶片切成0.5~1.0 cm²大小的方块,根、茎和幼芽切成1.0~1.5 cm小段,接种于MS+1.0 mg/L 2,4-D+1.0 mg/L 6-BA+1.0 mg/L NAA培养基中,25±1℃,暗条件下诱导培养。

1.2.3 植物激素组合对苦参愈伤组织诱导的影响

激素组合对愈伤组织的诱导率、颜色、质地、生长状态等影响较大。本研究以苦参幼芽为外植体,将其接种于不同植物激素组合的MS固体培养基

上,25±1℃,黑暗条件下诱导培养,观察不同激素组合下苦参愈伤组织诱导情况。

1.2.4 苦参愈伤组织增殖继代培养研究

为了考察苦参愈伤组织增殖的最佳激素组合,以苦参愈伤组织生物量的增殖率为测定指标,将诱导出的颜色、质地、形态都相似的愈伤组织,设计L₉(3⁴)正交试验,25±1℃,黑暗条件下考察不同激素组合对苦参愈伤组织生长的影响,每组设3个平行(n=3)。

1.2.5 愈伤组织中苦参碱及氧化苦参碱的检测

HPLC检测苦参碱(MT)及氧化苦参碱(OMT)的色谱条件:色谱柱:氨基柱(Hypersil NH₂ 4.6 mm×250 mm,5 μm,柱号:E2021505,批号:9347);流动相:乙腈-无水乙醇-3%磷酸(84:8:8);检测波长:220 nm;流速:1 mL/min;进样量:15 μL;柱温:室温。

2 结果与分析

2.1 不同外植体对苦参愈伤组织诱导的影响

以苦参幼芽、幼苗的根、茎段、叶片为外植体,在MS+1.0 mg/L 2,4-D+1.0 mg/L 6-BA+1.0 mg/L NAA培养基中,25±1℃,暗条件下苦参愈伤组织的诱导率分别为94.12%、74.19%、35.71%、23.08%。幼芽为其诱导的最佳外植体。以幼芽为外植体其愈伤组织的诱导率最高。诱导过程中,苦参幼芽在培养基上接种7 d后,伤口开始膨大,待诱导至10 d左右,伤口的膨大部位逐渐长出淡黄色的愈伤组织(如图1所示),继续培养,愈伤组织逐渐长大。

2.2 植物激素组合对苦参愈伤组织诱导的影响

不同植物激素对苦参愈伤组织诱导的影响结果如表1所示。

表1 激素组合对苦参愈伤组织诱导的影响

组号	2,4-D (mg/L)	6-BA (mg/L)	NAA (mg/L)	诱导率 %
1	2.0	0.5	1.0	86.27
2	2.0	1.0	1.0	85.00
3	2.0	1.5	0.5	82.93
4	1.0	1.0	1.0	94.12
5	1.0	1.0	2.0	92.11
6	0.0	1.0	2.0	84.62
7	0.0	2.0	1.0	71.43

从表1中可以看出,不同植物激素组合均能诱导出愈伤组织。在MS+1.0 mg/L 2,4-D+1.0 mg/L 6-BA+1.0 mg/L NAA组合下其诱导率最高,为94.12%。在不同激素组合下,苦参愈伤组织



图 1 以幼芽为外植体诱导的愈伤组织形态没有明显差异,呈淡黄色,质地松软.

2.3 愈伤组织的继代培养研究

不同植物激素组合下苦参愈伤组织的继代增殖结果如表 2 所示.

表 2 正交试验结果

处理号	因素			增殖率 %
	A 2,4-D	B 6-BA	C NAA	
1	0.1	0.1	0.1	8.5
2	0.1	0.5	0.5	22.3
3	0.1	1.0	1.0	8.4
4	0.5	0.1	0.5	23.8
5	0.5	0.5	1.0	21.6
6	0.5	1.0	0.1	12.4
7	1.0	0.1	1.0	6.7
8	1.0	0.5	0.1	6.5
9	1.0	1.0	0.5	16.1
K1	13.067	13.000	9.133	
K2	19.267	16.800	20.733	
K3	9.767	12.300	12.233	
R	9.500	4.500	11.600	
最优水平	A ₂	B ₂	C ₂	

由直观分析可以看出,苦参愈伤组织增殖率的最优激素组合为 A₂B₁C₂,其增殖率为 23.8%. 所选 3 个因素对苦参愈伤组织增殖率影响的强弱顺序为 C > A > B; 其增殖的最佳激素组合为 A₂B₂C₂,组合不在正交表试验里,需做验证性试验. 由试验结果看,A₂B₂C₂ 组合下愈伤组织的增殖率为 25.3%(大于 23.8%),颜色透亮,呈淡黄色,质地松软,生长较快(如图 2 所示).

表 3 方差分析结果

来源	SS	F	F _{crit}	显著性
因子 A	139.580	2	14.509	
因子 B	35.180	2	3.657	
因子 C	216.420	2	22.497	*
误差 e	9.63	2		

注: F_{0.95}(2,2)=19.

由方差分析结果(如表 3 所示)可以看出:因子 C(NAA)在 α=0.05 水平上对苦参愈伤组织增殖具有显著性影响.

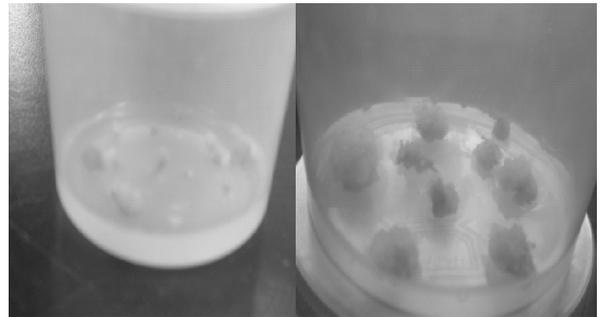


图 2 愈伤组织增殖前后对比

2.4 愈伤组织中苦参碱及氧化苦参碱的检测

本研究采用 HPLC 法对苦参愈伤组织中苦参碱及氧化苦参碱进行定量分析,其苦参碱(MT)及氧化苦参碱(OMT)的积累情况如表 4 所示.

表 4 愈伤组织中苦参碱及氧化苦参碱的含量

材料	MT	OMT	总百分 含量/%
	(mg/g)	(mg/g)	
愈伤组织	3.96	43.46	4.74
药材(宝鸡)	5.34	9.16	1.45
幼芽	4.21	28.53	3.27

由结果可知,苦参愈伤组织中氧化苦参碱的含量较高,苦参碱及氧化苦参碱的总含量为 4.74%,是《中华人民共和国药典》2010 版^[4]中规定二者含量不低于 1.2% 的 3.95 倍. 这可能与诱导苦参愈伤组织的外植体(幼芽)有关系,由检测结果可知,幼芽中氧化苦参碱的含量较高,使得愈伤组织中氧化苦参碱的含量也处于较高水平.

3 结束语

(1)不同外植体下,苦参愈伤组织诱导率不同. 以苦参幼芽、幼苗的根、茎段、叶片为外植体,其愈伤组织的诱导率分别为 94.12%、74.19%、35.71%、23.08%. 幼芽为其诱导的最佳外植体.

(2)苦参愈伤组织诱导的最佳培养基为 MS+1.0 mg/L 2,4-D+1.0 mg/L 6-BA+1.0 mg/L

(下转第 80 页)



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0064-04

黄油桶装方法研究

李瑞虎, 袁越锦

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 设计了成组灌装方法和灌装系统, 实现黄油桶成组同步运行, 成组同步初灌装, 成组同步分别计量、分别补偿, 保证黄油灌装质量, 提高灌装效率. 整个工作过程用 PLC(Programmable Logic Controller, 可编程控制器) 控制.

关键词: 输送机; 成组桶装; 称重补偿; PLC

中图法分类号: TH132

文献标识码: A

Design of butter tube group filling method

LI Rui-hu, YUAN Yue-jin

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

Abstract: A butter tube group filling method and a group filling system are designed to ensure the quality of butter filling and improve the filling efficiency. The system makes butter tube simultaneous group running, simultaneous primary group filling, simultaneous respective group measurement, respective compensation come true. The whole work process is controlled by PLC.

Key words: conveyor; group filling; weight and compensation; PLC

0 引言

在炼制出黄油成品后, 用体积泵将黄油泵入黄油桶内, 其重量控制是通过控制泵入黄油的体积来实现的. 但黄油的粘度大、流动性差, 在黄油炼制生产过程中产生的气泡不易逸出, 导致黄油灌装质量偏小且不稳定, 达不到技术要求.

某企业采用人工凭经验给灌装后的油桶补油, 补油量不容易控制, 误差较大, 生产效率低. 受企业委托, 研究黄油灌装方法, 设计灌装系统. 其要求如下:

灌装温度 85 °C, 黄油桶质量为 5 kg, 黄油桶为圆筒形, 圆桶直径 $\Phi 200$ mm; 生产能力 20 000 桶/日. 灌装质量差值小于 2.5%; 本设计生产能力

24 000 桶/日, 灌装质量差值小于 2.0%.

黄油的物性参数^[1]: 常温下黏度 5×10^4 cp, 温度 85 °C 时, 黄油密度 $\rho = 850$ Kg/m³.

流水生产三班制, 平均每班工作 7.5 h.

1 关键技术问题及解决方案

为实现成组同步运行, 成组同步初灌装、分别计量、分别补偿等功能. 要解决的关键技术: ①设计黄油灌装、计量、补偿方法; ②设计黄油桶成组承载托盘; ③选择合适的输送机; ④桶装线的衔接.

1.1 承载托盘结构

单桶黄油质量较小, 采用一次同时灌装 3 桶的成组灌装方法, 以大幅度的提高效率. 托盘由 1 个

* 收稿日期: 2012-06-11

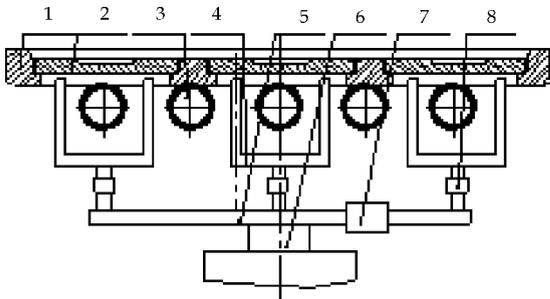
作者简介: 李瑞虎(1960—), 男, 陕西省蒲城县人, 副教授, 研究方向: 过程装备设计与制造

大托盘和3个小托盘组成,如图1所示,小托盘松装在大托盘的孔中,以实现运行时成组同步,对黄油桶计量时能分别举起成组中各个黄油桶,小托盘中心下凹处放置黄油桶。托盘材料是工程塑料。



1. 大托盘 2. 小托盘

图1 托盘示意图



1. 大托盘 2. 小托盘 3. 输送机辊子 4. 小支架 5. 平台 6. 油缸 7. 行程开关 8. 重力传感器

图2 计量、补偿结构示意图

1.2 计量、补偿方法

黄油桶装分为3步完成:第一步初灌装,第二步称重计量,第三步补偿灌装。其中第二步、第三步是实现精确罐装的关键和难点,为了便于PLC控制,称重计量与补油灌装两工序合并为一个工序。计量、补偿结构如图2所示,工作时,油缸携带小支架穿过输送机辊子间的空隙分别举起成组中各个黄油桶,实现称重计量、补偿灌装,整个过程由PLC控制,具体实现过程如下:当托盘携带初装的黄油桶达到计量、补偿区,触发PLC控制油缸携带平台以及小支架上升,小支架分别顶起各小托盘及相应的黄油桶,大托盘仍停留在输送机上;当平台上安装的行程开关运行到机架上相应位置时,黄油桶到达高点,此时PLC被触发读入各个重力变送器的读数,读入动作完成后输入通道闭合;即确保黄油桶上升过程、补偿灌装过程不能对初装原始质量数据产生影响。

PLC控制器将每一个黄油桶对应的原始读入质量与设定值5 kg比较,当某些黄油桶灌装质量不符时,PLC控制器计算出相应的补偿灌装时间,并触发补偿灌装。

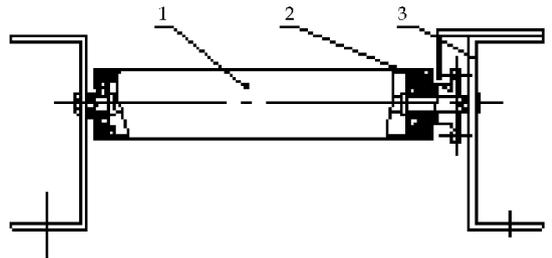
等待所有需要补灌装的黄油桶补偿灌装完成,此时PLC控制油缸复位;各个黄油桶随小托盘同步下降到停留在原位的大托盘上。

在本设计中,举起机构、推动机构及拦截机构都采用液压缸推动,确保平稳运行。

1.3 桶装线的衔接方法

1.3.1 平台衔接

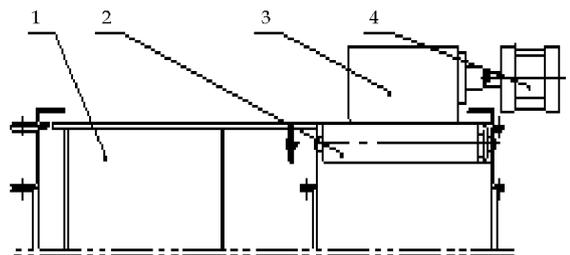
该桶装线采用两条平行的辊子输送机,由于所用的承载大托盘的长度远大于宽度(如图1所示),托盘在两条平行的辊子输送机间的衔接输送必须采用其它机构完成。



1. 辊子 2. 链轮 3. 输送机机架

图3 输送机横剖面结构

图3是辊子输送机的横剖面结构,图4是辊子输送机与大平台连接结构,在第一条辊子输送机的末端,输送机的左侧机架侧板进行了特殊处理,其高度降低到与输送机辊子高度一致,输送机的右侧,设置了油缸推动机构。



1. 大平台 2. 辊子输送机 3. 托盘 4. 液压推动机构

图4 输送机与平台连接结构

当托盘运行到输送机末端,油缸推动机构把托盘等平稳推动到大平台上,然后在大平台上实现压盖工序。

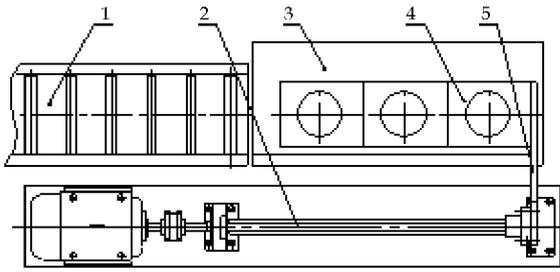
1.3.2 滚珠丝杠机构

滚珠丝杠机构如图5所示,当托盘在大平台上实现压盖后并到达设定的时间后,PLC控制滚珠丝杠机构带动推杆推动大托盘到另一条输送机上,实现两输送机间的衔接。

1.4 生产线的节拍设计^[2]

计划期内有效工作时间为: $T=3 \times 7.5 \times 60 \times 0.95 \times 60 = 76\ 950\ \text{s}$ 。

设计生产能力8 000组/日



1. 输送机 2. 丝杠机构 3. 大平台 4. 大托盘 5. 推杆

图 5 丝杠机构示意图

$$\text{计划节拍 } R = \frac{T}{Q} = \frac{76\ 950}{8\ 000} = 9.6 \text{ s/组}$$

式中: T —有效工作时间; Q —计划生产组次数; 取计划节拍为 9.5.

对整个黄油灌装过程采用固定节拍, 便于自动化, 有利于 PLC 控制.

2 桶灌装流程设计

2.1 总体设计思路

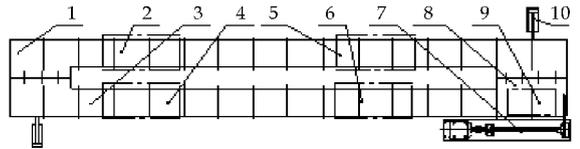
灌装过程主要包括以下内容: 黄油桶的初次灌装、称重计量、补油灌装、压盖、移出堆码和放置空桶.

生产工序依次为初次灌装→称重计量→补油灌装→压盖→移出堆码→放置空桶. 设备仪器主要有初次灌装泵、称重计量设备、补油灌装泵、特制托盘、输送机、辅助设备控制部分等.

2.2 工艺流程

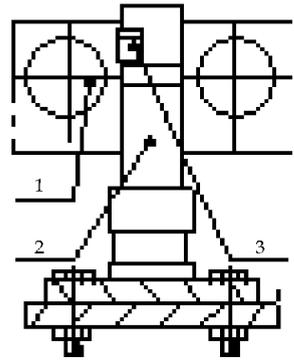
灌装线流程如图 6 所示, 该系统的整个工作过程用 PLC 控制系统控制, 各个工作区及控制位置都设有位置传感器. 在初灌装区、称重计量补油区、移出桶区及放空桶区都设有液压拦截机构, 以顺利实现各功能. 液压拦截机构如图 7 所示.

灌装过程是: 成组黄油桶随托盘运行到初灌装区并接触到液压拦截机构, 停止运行; 微动开关触发 PLC 控制成组初装泵分别按设定值给对应的黄油桶灌装; 灌装结束, 液压拦截机构降落放行; 当托盘等运行出设定的初灌装区, 液压拦截机构上升, 准备拦截后续目标; 托盘携带黄油桶运行到补灌装区并接触到液压拦截机构, PLC 一方面控制油缸顶起各黄油桶实现补偿灌装, 具体过程已在 1.2 叙述, 另一方面触发 PLC 对液压拦截机构拦截计时, 当液压拦截机构拦截计时到达设定值时, 拦截下降, 托盘等被放行, 实现固定节拍; 同样当托盘运行出设定的补灌装区时, 同理液压拦截机构上升, 准备拦截后续目标.



1. 第一输送机 2. 灌装区 3. 第二输送机 4. 空桶放置区 5. 计量补偿灌装区 6. 移出堆码区 7. 丝杠推动机构 8. 大平台 9. 压盖区 10. 油缸推动机构

图 6 灌装线流程简图



1. 输送机辊子 2. 拦截机构 3. 微动开关

图 7 液压拦截机构

当托盘等运行到第一辊子输送机末尾端, 油缸推动机构把托盘等整体推到大平台(如图 4 所示)上, 实现压盖及输送机间的衔接.

当托盘运行到第二辊子输送机上后, 按工序进行移出堆码, 然后放置空桶于托盘上, 其工作过程前述相似故不再赘述.

当托盘等运行到第二辊子输送机末尾端, 油缸推动机构把托盘等整体推到第一输送机上, 托盘承载着空的黄油桶随着第一输送机向初灌装区运行, 实现循环灌装.

整个生产线工作过程采用西门子 S7-200 系列小型可编程控制器^[3].

本控制系统具有手动、自动和回原点 3 种工作方式, 配合西门子 TD200 文本显示器, 本系统的操作具有很大的灵活性和方便性.

3 输送机选型

3.1 驱动式辊子输送机

本设计采用驱动式辊子输送机, 它与其它形式输送机相比, 有货物运行可靠; 利用辊子间的间隙便于布置灌装过程中拦截和检测装置等许多优点^[4].

输送机采用单链传动, 辊子结构采用圆柱形动方式辊子, 辊子转动呈主动状态, 可以严格控制物品运行状态, 按规定的速度精确、平稳、可靠地输送

物品,便于实现输送过程的自动控制。

辊子支承采用定轴式,因为定轴式辊子输送机辊子绕定轴旋转,辊子转动部分自重轻,运行阻力小,辊子与机架整体组装性好,是通用的辊子支承形式。辊子输送机结构形式(如图3所示)。

辊子材料选用不锈钢,其外表美观,用于耐酸、碱等腐蚀性强的场合,可承受轻、中、重各类载荷,适用于石油化工等行业。

3.2 辊子计算选型^[5]

3.2.1 辊子计算

3.2.1.1 辊子输送机辊子长度计算

圆柱形辊子输送机直线段的辊子长度 l_z 一般可按下列式计算:

$$l_z = B + \Delta B \text{ mm} \quad (1)$$

式中: B —物件宽度 mm,即大托盘的宽度;取 $B=300$ mm, ΔB —宽度裕量 mm, $\Delta B=50\sim 150$ mm,取 $\Delta B=80$ mm,计算得: $l_z = B + \Delta B = 300$ mm + 80 mm = 380 mm,取 $l_z = 400$ mm, $l_h = 400$ mm,取 $l_h = 400$ mm。即本设计中辊子长度为400 mm。

3.2.1.2 辊子间距

辊子间距 P 应保证一个物件始终支承在3个以上的辊子上。

一般情况下,可按下式选取:

$$P \leq \frac{L}{3} \quad (2)$$

式中: L —物件长度 mm,即大托盘的长度;取 $L=900$ mm;

$$\therefore P \leq \frac{L}{3} = \frac{900}{3} = 300 \text{ mm}; \text{则取 } P = 150 \text{ mm}.$$

3.2.1.3 辊子直径

辊子直径 D 与辊子承载能力有关,作用在单个辊子上的载荷

$$F \leq [F] \quad (3)$$

式中: $[F]$ —单个辊子上的允许载荷,N;

作用在单个辊子上的载荷 F ,与物件质量、支承物件的辊子数以及物件底部特性有关,可按下式计算:

$$F = \frac{mg}{K_1 K_2 n} \quad (4)$$

式中: m —成组物件的总质量,kg;包括托盘重量取 $m=20$ kg; K_1 —单列辊子的有效支承系数,与物件底面特性及辊子平面度有关,一般可取 $K_1=0.7$,对底部刚度很大的物品,可取 $K_1=0.5$; K_2 —

多列辊子不平衡承载系数,对单列辊子,取 $K_2=1$,对双列辊子 $K_2=0.7\sim 0.8$; n —支承单个物件的辊子数;其中, $K_1=0.5$, $K_2=1$, $n = \frac{L}{P} = \frac{900}{150} = 6$ 。

\therefore 单个辊子的允许载荷

$$F = \frac{mg}{K_1 K_2 n} = \frac{20 \times 9.8}{0.5 \times 1 \times 6} = 65.3 \text{ N}$$

在选择输送机时,单个辊子的允许载荷必须满足公式(3)。

3.2.2 辊子输送机选型

辊子输送机选用GZT4型定轴动力式圆柱形长辊输送机(单链传动),其参数如表1所示;

表1 GZT5型定轴机卧式圆柱形长辊输送机参数/mm

参数	数值	参数	数值
辊子直径 D	60	辊子长度 l	400
辊子轴径 d	15	机架外宽 W	590
辊子间距 P	150	输送速度 $v/(m/s)$	0.24
传动链节距 p	12.7	单辊允许载荷/KN	1.7

注:行星摆线针轮减速器型号及功率:WD09-23-0.37。

辊子强度校核: $F=35.6 \text{ N} < [F]=1700 \text{ N}$,满足要求。

4 泵的选用^[6]

优选齿轮泵。齿轮泵的设计结构简单,使用技术成熟,维修比较方便,价格相对低廉,适用于粘度大的介质等。它是目前应用最广泛的一种定量泵。

初灌装泵选YCB4.0-0.6型齿轮泵,流量 $4.0 \text{ m}^3/\text{h}$;补灌装泵选YCB1.0-0.6型齿轮泵,流量 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

对泵的灌装过程设置了一个两位两通的电磁换向阀,当加油时,PLC控制电磁阀打到加油档,黄油流入油桶;当加油完成时,PLC控制电磁阀打到泄油档,黄油直接回流油箱。这样就可以保证油泵一直正常运转,避免频繁启动。

称重计量^[7]采用“S”梁式传感器称重计量,量程 $0.5\sim 30$ kg,灵敏度为 0.2% 。

5 结束语

采用成组灌装方法,整个工作过程用PLC控制的自动灌装线,既能实现黄油灌装质量的精确,又能提高生产效率,达到相关企业的基本要求。

采用了特制的托盘,既能实现成组黄油桶随托

(下转第80页)



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0068-04

实现预定轨迹的凸轮连杆组合机构设计

魏引焕

(陕西科技大学 机电工程学院,陕西 西安 710021)

摘要:本文对凸轮连杆组合机构做了简单的介绍,并对实现预定轨迹的可变机架长度的凸轮连杆组合机构的设计方法进行了探讨,最后给出了具体设计过程中应注意的问题及设计实例。

关键词:可变杆长; 凸轮连杆机构; 轨迹设计

中图分类号:TH132 **文献标识码:** A

The design of cam-linkage combined mechanisms design for the given locus

WEI Yin-huan

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

Abstract: This paper briefly introduce cam-linkage combined mechanisms, and discusses the design method of the variable frame length of cam-linkage combined mechanisms for the given Locus, finally gives the specific design process problems and design examples which should be paid attention to.

Key words: variable length; cam-linkage combined mechanisms; trajectory design

0 引言

凸轮连杆组合机构在功能方面是对四杆机构的延伸,其目的是扩大四杆机构实现给定轨迹的能力.并且,四杆机构只能实现单直线轨迹,若要实现有两个以上的直线段轨迹要求,则必须采用五杆或六杆机构^[1].而凸轮连杆组合机构从理论上来说,能够实现任意的轨迹曲线.

图1所示为最常见的铰链四杆机构,机架长度AD的长度是固定不变的;图2为凸轮连杆组合机构,其曲柄和凸轮固连作为构件1、构件4与机架5组成了移动副,当构件1做匀速转动时,在凸轮的作用下,可使AD之间的距离产生变化,相对于铰

链四杆机构来说,即相当于机架长度发生变化,这样就可以实现较复杂的运动轨迹.

1 实现预定轨迹的可变机架长度的凸轮连杆机构设计

如图2所示,预期轨迹曲线S由两段直线和两段曲线组成,为了实现该轨迹,可采用可变机架长度的凸轮连杆机构^[2].为了使连杆上M点沿预定的轨迹曲线S运动,若能求得D点的位置,就可以得到所需要的凸轮的理论轮廓曲线.下面就该问题分别用解析法和图解法来进行分析讨论.

1.1 解析法设计

将图2所示机构进行杆组拆分,则构件1、2组

* 收稿日期:2012-05-21

作者简介:魏引焕(1964—),男,陕西省眉县人,教授,硕士,研究方向:机械学

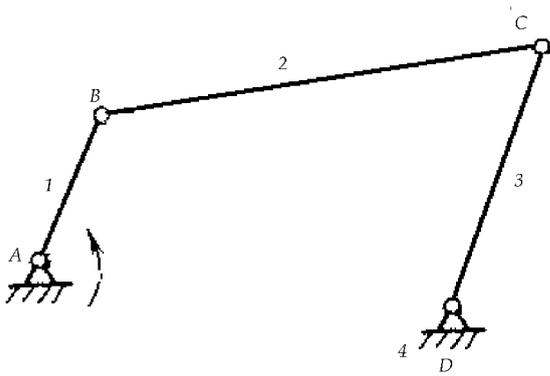


图 1 铰链四杆机构

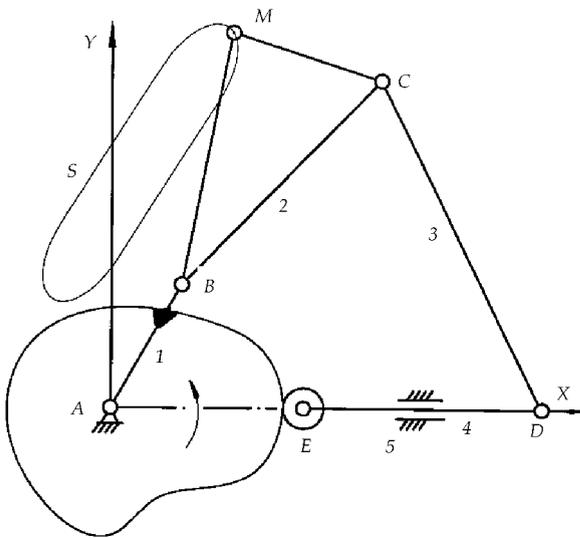


图 2 可变机架长度的五杆机构

成一个 RRR II 级杆组^[3]. 为了求得 C 点的运动轨迹, 建立如图 3 所示的直角坐标系, 若已知各构件的长度分别为 $AB = a$ 、 $BC = b$ 、 $MC = l$ 、 $BM = m$, A 点的坐标为 x_A 、 y_A , M 点的坐标为 x_M 、 y_M , 机构在此位置时设 $AM = h$, $\angle AMB = \gamma$, AM 与 x 轴负方向的夹角为 δ , BM 与 x 轴负方向的夹角为 φ , 根据

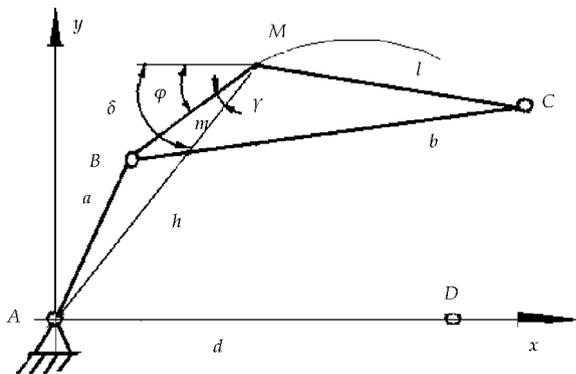


图 3 RRR II 级杆组

RRR II 级杆组的运动分析可知 B 点的坐标 x_B 、 y_B 为:

$$\left. \begin{aligned} \delta &= \arctan \frac{y_M - y_A}{x_M - x_A} \\ \gamma &= \arccos \frac{h^2 + m^2 - a^2}{2hm} \\ h &= \sqrt{(x_M - x_A)^2 + (y_M - y_A)^2} \\ \varphi &= \delta - \gamma \\ x_B &= x_M - m \cos \varphi \\ y_B &= y_M - m \sin \varphi \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

同样设 C 点的坐标为 x_C 、 y_C , 由图中的几何关系可知:

$$\left. \begin{aligned} l^2 &= (x_C - x_M)^2 + (y_C - y_M)^2 \\ b^2 &= (x_B - x_C)^2 + (y_B - y_C)^2 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

方程组(2)为关于 x_C 、 y_C 的二元二次方程, 解此方程组就可得到 C 点的坐标, 即可得到所设计凸轮的理论轮廓曲线上各点的坐标.

$$\left. \begin{aligned} y_C &= \frac{2(AB + y_M) \pm \sqrt{\Delta}}{2(B^2 + 1)} \\ x_C &= A + x_M - B \cdot y_B \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

其中:

$$A = \frac{(x_B - x_M)^2 + y_B^2 - y_M^2 + l^2 - b^2}{2(x_B - x_M)}$$

$$B = \frac{y_B - y_M}{x_B - x_M}$$

$$\Delta = 4(AB + y_M)^2 - 4(B^2 + 1) \cdot (A^2 + y_M^2 - l^2)$$

如图 2 所示, 若已知杆长 $CD = c$, 设 D 点的坐标为 x_D 、 y_D , 由图中的几何关系可知:

$$\left. \begin{aligned} c^2 &= (x_C - x_D)^2 + (y_C - y_D)^2 \\ y_D &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

方程组(4)为关于 x_D 的一元二次方程, 解此方程组就可得到 D 点的坐标为:

$$\left. \begin{aligned} x_D &= x_C \mp \sqrt{c^2 - y_C^2} \\ y_D &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

若选取适当的杆长 $DE = d$, 即可得到所设计凸轮的理论轮廓曲线上各点的向径 r_i 为:

$$r_i = x_D - d$$

1.2 图解法设计

为了使连杆上的某一点 M 实现图 2 所示的轨迹, 如何选定直角坐标系 $x_A y$ 与预定轨迹曲线的相对位置就成为设计的首要问题. 如果选择不当,

可能出现无法实现预定轨迹或凸轮形状很复杂及尺寸过大等情况。为了减少选定坐标系与预定轨迹曲线相对位置的盲目性,不妨可以查阅连杆曲线图谱^[4],找出与预定轨迹曲线相接近的连杆曲线及相应的机构位置和对应的尺寸,将预定轨迹曲线放置在该连杆曲线上,使其与该曲线上各点的位置尽可能的接近,这样便可初步确定坐标系与预定轨迹曲线相对位置及各构件的长度。如图 4 所示,实线 S_1 所示为铰链四杆机构连杆上 M 点的轨迹,虚线 S_2 所示为要实现的预定轨迹。

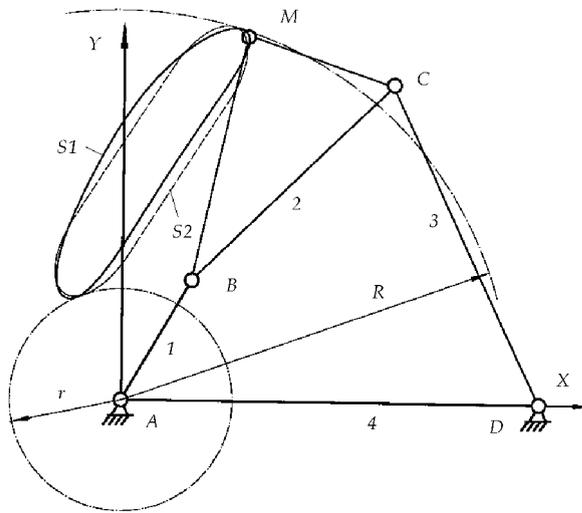


图 4 轨迹曲线与机构位置的确定

这里取各杆长度分别为 $AB = a$ 、 $BC = b$ 、 $MC = l$ 、 $CD = c$,去掉 D 点固定铰链,这样 D 点就可以沿 x 轴移动。如图 5 所示,图解法设计步骤如下:

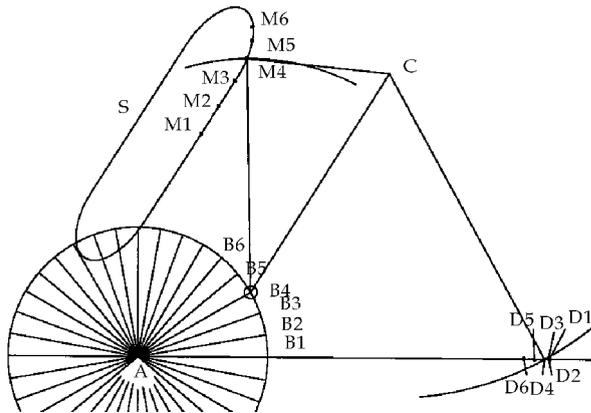


图 5 可变机架长度的连杆机构

(1) 将曲柄上 B 点运动圆周进行若干等分,得到 B_1 、 B_2 、 B_3 ... 各点;

(2) 以 B_1 、 B_2 、 B_3 ... 各点为圆心,以构件 BM 长度 m 为半径作一系列圆弧,与预期轨迹分别交

于 M_1 、 M_2 、 M_3 ... 各点;

(3) 以各杆长度 b 、 l 、 m 作出 $\triangle BMC$,得到 C 点,再以 C 点为圆心,杆长 c 为半径作圆弧,即可得到 D_1 、 D_2 、 D_3 ... 各点;

(4) 量取 AD_1 、 AD_2 、 AD_3 ... 各段长度,选取适当的杆长 DE 和滚子半径,即可得到凸轮的轮廓曲线。

2 设计中应注意问题及设计实例

2.1 设计中应注意问题

(1) 构件 AB 和 BM 长度的确定。如图 4 所示,为了确定构件 AB 和 BM 的长度,以 A 点为圆心作与预期轨迹相切的两个圆,其半径分别为 r 及 R ,则构件 BM 长度应该满足 $r = BM - AB$ 、 $R = BM + AB$,否则曲柄 AB 在与连杆上 BM 两次共线时,以 B 点为圆心以 BM 为半径所作的圆弧与预期轨迹曲线无交点,这样会使凸轮轮廓不连续,无法得到所需要的凸轮轮廓。如图 6 所示,当曲柄位于 AB_1 附近时 M_1 所在的圆弧与预期轨迹近端无交点,当曲柄位于 AB_2 附近时 M_2 所在的圆弧与预期轨迹远端无交点,无法实现两端的轨迹。因此有 $AB = (R - r)/2$ 、 $BM = (R + r)/2$ 。

(2) 构件 CD 要有足够长度。如图 7 所示,由于构件 DE 导路中心通过凸轮回转中心,为了保证构件 CD 与导路有交点,必须使构件 CD 的长度大于轨迹 S 到导路的最大距离。为此,必须找出轨迹 S 上与导路间的最大距离,才能确定构件 CD 的长度。

(3) 合理选择直角坐标系与预定轨迹曲线的相对位置,如果选择不当,可能出现无法实现预定轨迹或凸轮形状很复杂及尺寸过大等情况。

2.2 设计实例

要实现图 4 所示虚线所示的预定轨迹,通过查阅连杆曲线图谱,选取了一个与预定轨迹曲线相接近的连杆曲线,将预定轨迹曲线放置在该连杆曲线上,使其与该曲线上各点的位置尽可能的接近,这样便可初步确定坐标系与预定轨迹曲线相对位置,以 A 点为圆心作与预期轨迹相切的两个圆,其半径分别为 r 及 R ,量得 $r = 24 \text{ mm}$ 、 $R = 84 \text{ mm}$,则 $AB = (R - r)/2 = 30 \text{ mm}$ 、 $BM = (R + r)/2 = 54$

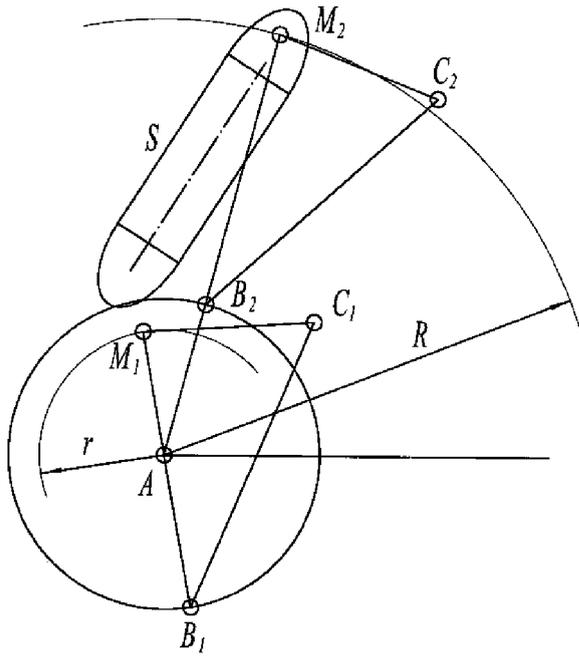


图 6 连杆机构设计

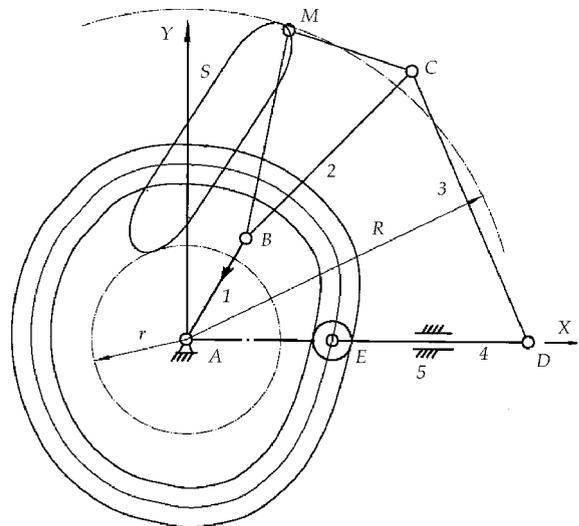


图 7 凸轮连杆组合机构

mm, 取其余各杆长度分别为 $BC = 60 \text{ mm}$ 、 $MC = 33 \text{ mm}$ 、 $CD = 75 \text{ mm}$, 按上述图解法步骤可得到 AD_1 、 AD_2 、 $AD_3 \dots$ 各段长度见表 1(将曲柄上 B 点运动圆周进行了 36 等分), 选取适当的杆长 $DE = 50 \text{ mm}$, 滚子半径 $r_T = 5 \text{ mm}$, 即可得到凸轮的实际轮廓曲线, 如图 7 所示. 凸轮的理论轮廓曲线的向径为 $r_i = AD_i - DE$.

表 1 凸轮向径数据

n	AD_i/mm	r_i/mm	n	AD_i/mm	r_i/mm
1	95.14	45.14	19	91.66	41.66
2	94.92	44.92	20	91.16	41.16
3	94.58	44.58	21	90.58	40.58
4	93.92	43.92	22	89.92	39.92
5	91.65	41.65	23	89.52	39.52
6	89.12	39.12	24	89.38	39.38
7	87.11	37.11	25	89.45	39.45
8	86.10	36.10	26	89.74	39.74
9	85.97	35.97	27	90.23	40.23
10	86.69	36.69	28	90.95	40.95
11	87.84	37.84	29	91.86	41.86
12	89.38	39.38	30	92.43	42.43
13	90.70	40.70	31	94.12	44.12
14	92.21	42.21	32	94.92	44.92
15	92.63	42.63	33	95.14	45.14
16	92.73	42.73	34	94.80	44.80
17	92.06	42.06	35	94.83	44.83
18	92.13	42.13	36	95.02	45.02

3 结束语

本文通过对可变机架长度的凸轮连杆组合机构的分析, 给出了利用解析法和图解法来设计该组合机构的设计方法和步骤, 以及设计过程应注意的问题. 可变机架长度的凸轮连杆组合机构从理论上说可实现任意轨迹的曲线, 从而扩大了铰链四杆机构的应用范围, 为能够精确实现某些复杂运动轨迹提供了设计思路.

参考文献

[1] 熊滨生主编. 现代连杆机构设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
 [2] 魏引焕. 可变杆长的凸轮—五杆机构分析与设计[J]. 机械设计与制造, 2009, 47(7): 105-107.
 [3] 孙 桓, 陈作模主编. 机械原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
 [4] 姜琪主编. 机械运动方案及机构设计[M]. 北京: 高等教育出版社, 1991.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0072-04

基于 PLC 的磨削冷却水处理控制系统设计

张琨英

(闽南理工学院, 福建 石狮 362700)

摘要:该系统采用 PE 烧结微滤膜对循环使用的磨削冷却水进行集中过滤,利用高压脉冲反洗法来解决微滤膜的通量衰减问题,并在整个过程中辅以 PLC 自动控制,将冷却水中杂质粒度控制在 $0.5 \mu\text{m}$ 以下,明显提高了冷却水的水质,增加了冷却水的循环使用次数。

关键词:PLC; 磨削冷却水; PE 烧结微滤膜; 过滤; 反洗

中图分类号:TM921.51;U664.81⁺⁴

文献标识码:A

Based on the PLC grinding cooling water treatment control system design

ZHANG Kun-ying

(Minnan University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The system uses a centralized filter PE sintered micro-membrane recycling of grinding cooling water, uses the high-voltage pulse backwash method to solve the problem of microfiltration membrane flux attenuation, and the system supplemented by PLC automatic control in the whole process, the cooling water impurities, particle size is controlled at the $0.5 \mu\text{m}$ below, significantly improves the water quality of cooling water, increases the frequency of use of the cooling water circulation.

Key words: PLC; grinding cooling water; PE sintered micro-filtration membrane; filtering; backwash

0 引言

磨削冷却水通常是循环使用的,但磨削冷却水经过磨床后,会含有磨屑、砂轮磨料微细粉末以及结合剂碎粒等杂质,如果在回用前未经过净化处理,会导致水中所含杂质较多,砂轮易急剧堵塞而钝化,从而使工件表面产生烧伤,影响其表面质量^[1]。因此,冷却水在回用前必须经过净化处理。

但如果仅通过简易的沉淀处理,磨削冷却水的质量往往难以达到要求,为保证磨削冷却水在循环

过程中能保持较稳定、合格的质量,增加磨削冷却水的循环使用次数,减少废液排放量,非常有必要设计一个自动化水平较高的磨削冷却水处理控制系统。

本文设计的基于 PLC 的磨削冷却水处理控制系统主要由过滤及反洗两部分组成。

1 系统的工作原理及组成

磨削冷却水的杂质粒度需控制在 $0.5 \mu\text{m}$ 以下,故过滤系统中需采用精密过滤器进行微滤。微

* 收稿日期:2012-06-08

基金项目:福建省教育厅科研项目(JB11210)

作者简介:张琨英(1980—),女,福建省福州市人,实验师,硕士,研究方向:电气工程及其自动化方面的控制与研究

滤过程对微粒的截留机理是筛分作用,料液在压差作用下,溶剂透过膜上的微孔流到膜的低压侧,大于膜孔的微粒被截留,从而实现料液中微粒与溶剂的分离。

在本设计中采用 PE 烧结微滤膜进行微滤。PE 烧结微滤膜平均孔径为 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$,能够截留直径为 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的微粒,操作压差一般为 $0.01 \sim 0.2 \text{ MPa}$ ^[2]。

在过滤过程中,随着过滤的进行,滤芯由于截留大量的颗粒物通常会出现污堵的趋势,从而引起通量衰减,故需定期对其进行压缩空气脉冲反洗。

该系统的结构如图 1 所示。

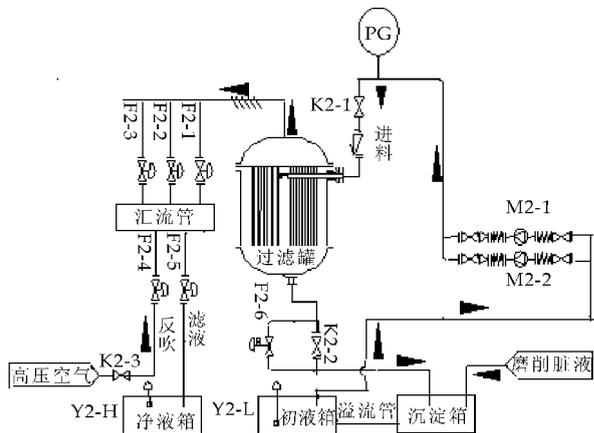


图 1 系统结构图

由图 1 可看出,该系统主要设备包括滤罐、沉淀箱、初液箱、净液箱、高压空气源等,其规格及技术参数如表 1 所示。

表 1 系统所需设备的规格及技术参数

序号	项目	规格及技术参数
1	额定过滤量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	40
2	过滤精度/ μm	$0.5 \sim 1.0$
3	过滤组件数量/个	3
4	过滤组件尺寸 (外径/mm×高/mm)	$1\ 680 \times 2\ 400$
5	滤芯数量/根	1 560
6	净液箱容积/ m^3	20
7	沉淀箱容积/ m^3	15
8	初液箱容积/ m^3	15
9	压缩空气反吹压力/MPa	0.6
10	压缩空气峰值供气 流量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	>3

该系统的工作过程为:磨削冷却水回流至沉淀箱内,经过初步的沉淀和隔油处理后,溢流进入初液箱内。当初液箱内的液体达到一定高度时,将由过滤增压泵进行增压送至过滤罐内进行过滤,透

过的滤液流至净液箱内。

为达到水的平衡以及反吹气量的经济供应,滤罐内的 PE 膜被分成了 3 组,通过内、外部管路的分流,汇集组成一个过滤单元。每个过滤膜组均设有自动阀门与汇流管相连,汇流管上则设有阀门与净液箱相连,担负着膜的过滤出口作用,同时汇流管上还设有阀门与反吹的高压空气源相连,担负着膜的反吹进口作用。

在过滤进行一段时间后,为了防止滤芯通量衰减,系统将定期对 PE 烧结膜进行压缩空气脉冲反洗。在过滤罐的底部设有回流阀,反吹卸除掉的污物通过回流阀回到沉淀箱。

2 过滤部分的 PLC 控制

目前在工业过程控制中有三大控制系统,即集中分散型控制系统(DCS)、现场总线控制系统(FCS)及可编程控制器控制系统(PLC)^[3]。由于对磨削冷却水的过滤净化进行自动化控制的过程相对比较简单,控制规模较小,故本系统选择价格相对低廉、性价比较高的 PLC 控制系统。

过滤部分的 PLC 控制原理是:当初液箱内水位较低时,箱内的低液位传感器将信号传给 PLC,禁止过滤增压泵启动,以防止水泵干转烧毁;当初液箱内水位超过低液位时,PLC 将检测净液箱内的高液位传感器是否给出的高液位信号,如是,则说明系统暂时用水量较少,同样禁止过滤增压泵启动,否则可能导致净液箱溢流;如高液位传感器未给出的高液位信号,PLC 则启动过滤增压泵开始过滤。

过滤开始后,PLC 将累计过滤时间,并将其与系统设置的反吹周期时间进行比较,当过滤累计时间大于等于反吹周期时间时,PLC 将调用反吹程序进行过滤罐内膜的反吹,以防止磨屑长期附着于滤芯上引起通量衰减。

在过滤进行过程中,本系统配置的 2 台过滤增压泵采用并联且一用一备的工作方式:当一台增压泵被启动时,PLC 将累计该泵的运行时间,并将其与触摸屏上设置的泵的轮换周期进行比较,当泵运行时间大于等于轮换周期时,PLC 将调用程序进行泵的轮换,这样可以使泵得到均衡工作,减少水泵的磨损,提高泵系整体的工作使用寿命。

过滤部分的 PLC 控制流程图如图 2 所示。

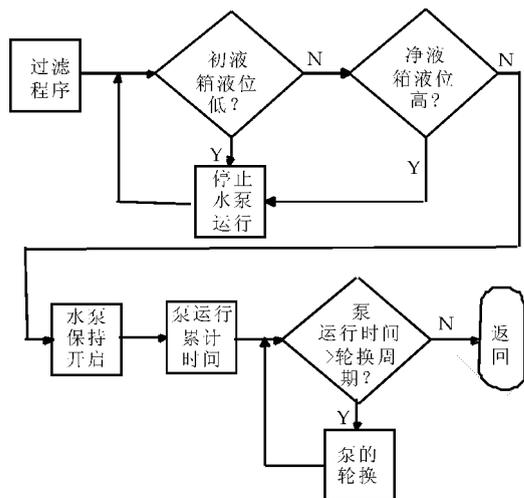


图 2 过滤部分的 PLC 控制流程图

3 反洗部分的 PLC 控制

反洗部分的 PLC 控制过程是：由于过滤罐内保持有一定的过滤压力，故在反吹进行之前，先停止过滤泵的运行，延时 10 s，使过滤罐内的压力得到释放后，再开始反吹，否则会引起非常大的压力冲击，损坏过滤膜和过滤罐。

压缩空气脉冲反吹时，采取膜组件依次轮流反吹法：先关闭出液阀门及所有的出水阀，开启回流排放阀，将反吹的压缩空气引入到一个膜组的出水侧，开启这个膜组的出水阀，进行延时反吹。此时，压缩空气反向透过膜的过滤层，将膜外层的滤饼卸除掉，卸除掉的滤饼通过罐体底部的回流排放阀流至沉淀箱内。当一个膜组进行完反吹后，PLC 自动开启下一个膜组的出水阀门，并将已经反吹完毕的膜组的出水阀门关闭，进行下一个膜组的反吹。当所有膜组的反吹全部进行完毕后，系统关闭反吹压缩空气，停止压缩空气的供给，过滤罐内的残余反吹压力通过回流排放阀延时释放一段时间后，再恢复到阀门的过滤状态位置，并通过 PLC 程序清除掉过滤运行累计时间，至此反吹程序结束，系统返回到过滤运行状态。

在这种反吹情况下，由于同一时间内只有部分膜组件在进行清洗，故在清洗时系统仍有相当大的过滤能力，保证了系统过滤的连续运行，因此也保证了在反吹的膜组间有足够的时间得到彻底的清洗；同时，压缩空气的流量也可大大减少，避免了由于流量过大而影响清洗效果以及主输送系统的正常运行^[4]。

反洗部分的 PLC 控制流程图如图 3 所示。

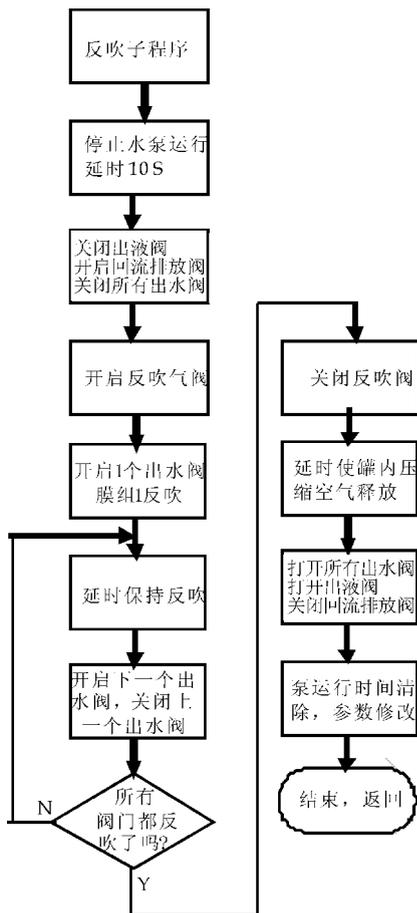


图 3 反洗部分的 PLC 控制流程图

4 系统的 PLC 输入输出点确定

系统的 PLC 的输入信号包括两类：初液箱、净液箱内设置的液位信号以及泵的运行反馈信号。其中，各箱内的液位信号为系统的运行状态，泵的无水保护提供输入信号；泵的运行反馈信号则主要是在泵应该运行而却没有反馈信号时提供报警信号，提示人工进行干预处理^[5]。

系统的 PLC 的输出信号主要包括泵和阀的启停信号。其中泵为两台，采用一用一备的工作方式，故需要 2 个输出控制泵的启停信号；过滤罐上有 3 个出水阀、1 个回流工阀、1 个出液阀及 1 个反吹阀，总计需要 6 个输出控制阀门^[4]。系统的 PLC 输入/输出点分配如表 2 所示。

5 系统运行结果及分析

由于过滤主要是对磨削冷却水中的悬浮颗粒物进行去除处理，故对磨床出水水样、沉淀后水样以及过滤后水样进行采样，并对其进行粒度分析，结果分别如图 4~6 所示。

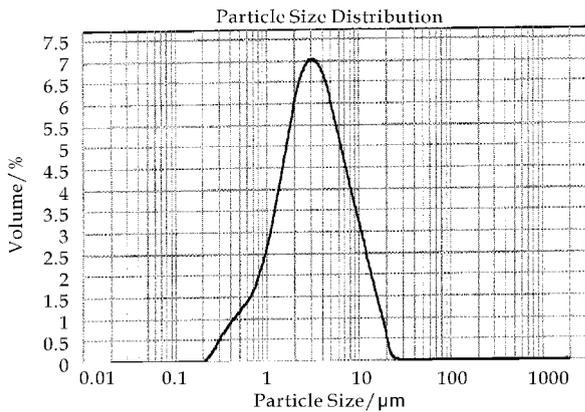


图 4 磨床出水水样粒度分析结果

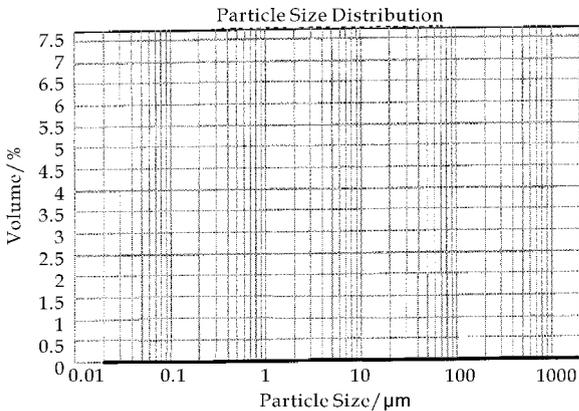


图 5 经沉淀后的水样粒度分析结果

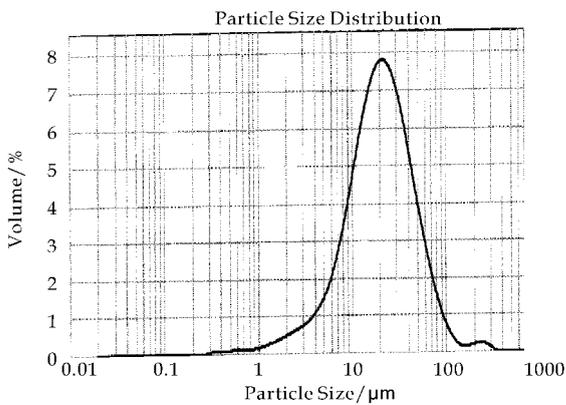


图 6 过滤后的水样粒度分析结果

从图 4~6 可以看出,磨床出水水样中主要的颗粒物粒度分布在 10~50 μm 之间,均为硬质磨削料,在进行冷却水的沉淀之后,大部的大的颗粒物得到很好的沉淀,主要是由于磨削料本身比重比水要大得多,容易发生沉淀,得到去除,但是微小的

颗粒物均匀悬浮在水中,其粒度主要分布在 1~10 μm 之间的颗粒物.对经过滤后的冷却水水样中的大于 0.5 μm 粒度的物质进行检测,其水样粒度检测结果为未检出,说明大于 0.5 μm 的颗粒均通过过滤作用得到了去除.

表 2 系统的 PLC 输入/输出点分配

类别	序号	符号	分配地址	作用描述
输入端	1	Y2-L	I0.4	初液箱低液位
	2	Y2-H	I0.5	净液箱高液位
	3	KM1	I2.2	1#增压泵 KM 反馈
	4	KM2	I2.3	2#增压泵 KM 反馈
输出端口	1	KM1	Q1.2	1#增压泵 KM
	2	KM2	Q1.3	2#增压泵 KM
	3	F2-1	Q4.5	过滤罐出水阀 1
	4	F2-2	Q4.6	过滤罐出水阀 2
	5	F2-3	Q4.7	过滤罐出水阀 3
	6	F2-4	Q5.0	过滤罐反吹阀
	7	F2-5	Q5.1	过滤罐出液阀
	8	F2-6	Q5.2	过滤罐回流阀

6 结束语

该磨削冷却水处理控制系统采用 PE 烧结微滤膜对循环使用的冷却水进行集中过滤,利用高压脉冲反洗法来解决微滤膜的通量衰减问题,并在整个过程中辅以 PLC 自动控制,将冷却水中杂质粒度控制在 0.5 μm 以下,大大降低了人工操作程度,明显提高了冷却水的水质,从而增加了冷却水的循环使用环次数、减少了磨削冷却水废液的排放,有利于节能减排,提高磨削生产的经济效益.

参考文献

- [1] 刘海渔.磨削加工中磨削液对砂轮堵塞影响的试验分析[J].徐州工程学院学报,2005,21(3):99-101.
- [2] 张 锦,罗雪萍.轴承加工中磨削液集中过滤与供应方案的选择[J].今日科苑,2008,12(14):47.
- [3] 殷翠萍.PLC 自动控制系统在水厂中的应用[J].测控技术,2005,24(10):32-35.
- [4] 黄宗响,李春广,靳继勇.磨削液自动循环控制系统[J].轴承,2011,54(7):16-19.
- [5] 张乃荣.轧辊磨床磨削液的污染与净化[J].轻合金加工技术,2008,36(12):25,48.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0076-05

多分部纸机传动控制器的研究

陈景文

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:针对造纸机传动控制系统中不同型号变频器之间能否替代的问题,设计出一种多分部纸机传动控制器.传动系统可以用不同型号变频器组成,不论开环和闭环可以任意组合,克服了传统的控制方式中采用集成运算放大器构成模拟式速度链或伺服电动机联动速度链,其在运行时存在漂移、操作不便等缺陷.在实际造纸机传动系统设计中获得了广泛的应用,取得了良好的控制效果.

关键词:造纸机; 传动控制器; 研究; 使用

中图分类号:TP276

文献标识码:A

The research of multi-branches paper machine drive controller

CHEN Jing-wen

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

Abstract: Aiming at the problem of whether different models inverter can replace for each other in paper machine drive control system, this article designs a multi-branches paper machine drive controller. The drive system can use different models inverters, both open and closed loop can be any combination. The traditional control method has the problem of drift and inconvenient operation during running because of adopted in the integrated operational amplifier analog speed chain or servo motor linkage speed chain, This drive system can overcome it. It has obtained the widespread application and good control effect in the actual paper machine drive system design.

Key words: paper machine; drive controller; research; use

0 引言

近年来,随着电子技术的不断发展,调速技术特别是交流调速技术在迅猛发展,其不断成熟、完善,性能越来越高,应用也越来越广泛.在造纸行业中,变频调速取得了很大的发展,但是,市场上变频器、直流调速控制器品牌众多,在同一厂家也是多种品牌共存,因此备品备件种类众多.在传动系统

中变频器不同品牌之间能否替代成为众多厂家关注的问题.传统的方式是采用集成运算放大器构成模拟式速度链或伺服电动机联动速度链,其在运行时存在漂移、操作不便等缺陷.

智能式纸机多分部传动控制器是一种具有全数字化操作,并具有数字闭环功能.多分部纸机传

* 收稿日期:2012-05-22

作者简介:陈景文(1978—),男,内蒙古自治区赤峰市人,讲师,研究方向:交直流电气传动的控制理论与应用

动控制器用于各种类型的分部直流、交流变频传动速度同步控制系统中,自身实现闭环功能.解决了通用型变频器、直流调速器构成反馈闭环系统时需增加硬件,不同通用型变频器、直流调速器反馈元件不同,不能应用于同一控制系统中的矛盾.不受变频器品牌和产地的限制,不论开环和闭环可以任意组合,可以以不同型号变频器、直流调速器共同组成一套传动控制系统^[1].

1 系统结构

速度链控制器系统结构如图 1 所示,它使用了双 CPU 系统控制结构,内有串行 EEPROM 用于参数的掉电记忆保存,设计时采用了开关电源及 V/I 转换芯片 AD694 等新技术新器件,用 D/A 实现 A/D 功能,降低系统硬件成本.其主要特点有以下几个方面.

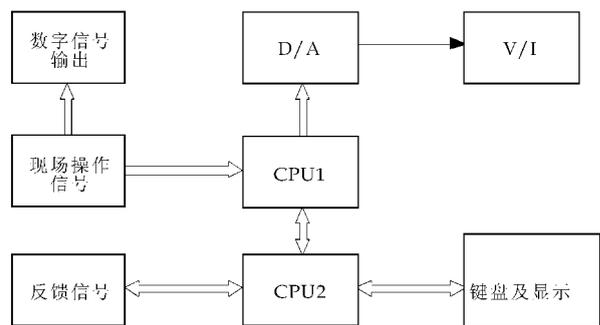


图 1 速度链控制器系统结构

(1)使用了双 CPU 的系统控制结构,解决了在要求实时快速运算控制系统中,单 CPU 系统资源不够用或实时性差的矛盾.并用半字节通讯的方式实现了两个 CPU 间的信息传递,这一结构在国外产品中是常见的设计.

(2)使用了串行 EEPROM 及用 D/A 实现 A/D 的功能,使系统的参数能在线修改和掉电保持记忆.由于相同位数的 D/A 要比 A/D 便宜得多,用 D/A 来实现 A/D 的功能,在满足系统精度的前提下大大降低了系统成本.

(3)设计采用了开关电源及集成 V/I 转换芯片 AD694 等新技术和新器件.使装置体积大大缩小,可靠性、稳定性提高.实测显示,输出电位稳定度在温度变化 25~60℃ 度时,电流偏差小于 5 μ A,时间稳定度在 24 h 连续通电下检测偏差小于 1/1000.

2 工作原理

本控制器设有两个独立的显示器,分别显示给

定车速和实际车速,并可以根据用户的选择实现闭环或开环控制.其输入参数均由按键或数字端口输入,因而实现了全数字化操作.

控制器的两单片机(AT89C51),采用分工协作工作方式.其中,一片主要完成现场的操作处理、闭环控制、转速输出的功能,把它称之为给定单片机.另一片主要完成参数设定、反馈的检测、给定与反馈车速的显示等功能,它被称作反馈单片机.

在开环运行时首先由反馈单片机把系统的功能参数发送给给定单片机,给定单片机实时检测现场操作台上的按钮状态(有速度增加、速度减少、紧纸、松纸、爬行/运行).如系统处于爬行状态,则给定单片机把爬行车速值送入 D/A 转换芯片,经 V/I 转换,变成标准的 0~20 mA 或 4~20 mA 的电流信号(用户可以选择),输出到驱动器(变频器或直流调速装置),其余操作无效.在运行状态时,给定单片机将根据相应操作(如车速增/减、紧纸/松纸),作相应处理.把处理后得到的车速与从反馈单片机接受到的由键盘设置的车速求和后送 D/A,以控制驱动器.同时给定单片机还将把速度调节量发送给反馈单片机,以便系统存储、记忆.

闭环控制时,根据需要调节 PI 参数值,同时还可以选择不同的速度反馈装置(如测速发电机、光电编码器等).如使用测速发电机,则要求把反馈信号处理成 DC0~5 V 或 DC0~10 V 的电压信号送给控制器,控制器将用 12 位 D/A 来完成模拟量到数字量的转换.如选用光电编码器作为速度反馈装置,可以由参数设定不同的脉冲数/每转,系统所能测量的最高频率为 20 kHz^[2].

3 硬件系统设计

本控制器硬件系统大体可以分为电源、CPU、给定通道、反馈通道、现场操作输入、参数记忆、显示等 7 个部分,结构框图如图 2 所示,下面将分别加以介绍.

3.1 CPU

本设计使用了双 CPU(AT89C51)结构,它与 8031 等其它类型的 51 系列单片机完全兼容,并且内部有 4KB 的 EEPROM.虽然用一个 CPU 也能实现系统的功能,但由于 I/O 量较多、程序较大,因此要扩展 I/O 接口及程序存储器,增加了硬件的复杂性,同时也降低了系统工作的可靠性和实时性.另外,从价格来看,一片 89C51 芯片比一片并行 I/O 芯片 8255 还要便宜(这里还未计算扩展程

序存储器的价格). 两 CPU 间用并行半字节的形式进行通讯, 由于两 CPU 在同一电路板上, 因此受外部干扰的机率较小, 用并行通讯的方式可以提高通讯的速度. 从功能来看, 两 CPU(给定单片机、反馈单片机)将各完成不同的工作, 前面已经叙述, 这里不再重复.

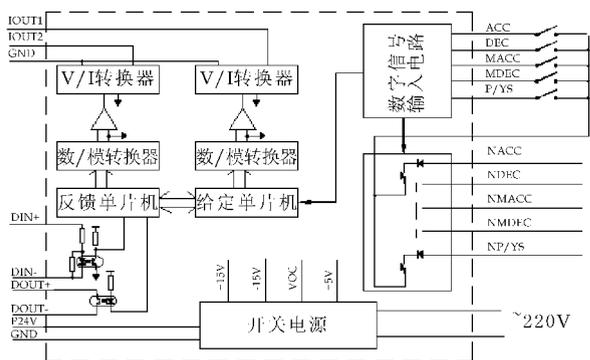


图 2 硬件系统结构框图

3.2 给定通道

这一部分电路包括 DAC1210、运算放大器、AD694 等. 主要完成从数字量到模拟量的转换及电压/电流的转换. 综合考虑纸机对车速精度的要求及驱动器(以变频器为例)对给定频率的分辨率等因素, 在设计中选用了 12 位 D/A 芯片 DAC1210(分辨率为 $1/2^{12} = 1/4096$), 其受给定单片机控制. 由该单片机定时对 DAC1210 的数据进行更新(该数据为给定车速). DAC1210 的输出经运算放大器后为 DC0~10 V 的电压信号. 虽然, 该信号也可以直接输出去控制驱动器的频率, 但从抗干扰方面考虑, 电流信号要比电压信号强; 另外从标准信号来考虑, 如现在的 III 型仪表的输入、输出均为标准的 0(4)~20 mA 电流信号. 鉴此, 我在设计中使用了 V/I 转换电路, 把 DC0~10 V 的电压信号转换成 0~20 mA 或 4~20 mA 的标准电流信号. 在这里我使用了 V/I 转换芯片 AD694. 通过实验, 该芯片与一般用运算放大器及复合三极管所构成的 V/I 转换电路相比, 其受温度等因素的影响较小, 可靠性较高.

3.3 反馈通道

该部分电路主要包括模拟反馈输入、数字反馈输入、反馈量的输出等部分, 对于反馈量的输出电路与给定通道相同, 这里不再重复.

3.3.1 模拟反馈输入(用于测速发电机反馈类型的调速系统)

这部分是设计的重点内容之一, 从电路的可靠性、经济性等多方面考虑. 采用了一种较为先进的

用 D/A 实现 A/D 功能的技术, 其工作过程如下:

模拟反馈信号 V_f (DC0~5 V 或 DC0~10 V) 与反馈单片机送给 DAC1210 的数字量经转换后所得的电压 V_i 相减得 ΔV , 并加在一比较器的输入端. 其可能出现 3 种情况即 $\Delta V > 0$ 、 $\Delta V = 0$ 、 $\Delta V < 0$, 对应于比较器的输出也有三种状态, 即正、零、负, 用二极管钳位, 将负电平去掉, 输入到单片机的信号为 0、1, 即对应比较电压 $\Delta U > 0$ 和 $\Delta U \leq 0$. 由于比较器相当于开环放大器, $\Delta U = 0$ 的情况几乎不存在. 通过软件对上述两种状态的检测结果, 对 D/A 数据进行调整, 稳态时实际对应的比较器输出为一系列脉冲, 因此 A/D 变换的理论精度为 ± 1 个字.

3.3.2 数字反馈通道

对于光电编码器、脉冲测速机类型的反馈信号则有该部分电路输入到反馈单片机. 它包括隔离电路和整形电路两部分.

反馈单片机采用中断方式对输入信号进行处理, 用 M/T 法计算反馈脉冲的频率. 这样大大增加了系统的测频范围. 但由于采用中断方式, 受程序执行时间的限制(中断服务程序的执行时间约为 $50 \mu s$), 因此其测量的最大频率不能超过 20 kHz. 随着输入频率的增加, 单片机主程序执行一遍的时间加长. 例如对于 4 极交流异步电动机, 同步转速 $n_0 = 1500 \text{ r/min}$, 测速机为 500 P/r 来说其输入频率 $f < \frac{1500 \times 500}{60} = 12500 \text{ Hz}$, 系统完全能满足要求.

3.4 参数记忆部分

在设计中使用了串行 EEPROM 芯片 93C46, 其中有 128 字节. 该控制器保存参数不多(15 个), 按每个参数两个字节计算, 只需 30 个字节, 因此一片 93C46 完全能满足要求^[3].

使用该芯片一是从价格考虑, 另一考虑是该芯片的读、写、擦除操作均要发送一串行代码, 如写操作格式如下:

可以看出与一般的并行 EEPROM(如 2846) 相比, 其抗扰性能要好得多. 在上电或断电时, 可能一个干扰脉冲就可能使 2864 中存放的数据丢失或被改写; 而对 93C46 则需一串与写命令完全相同的脉冲, 这种可能性是不大的.

3.5 其他部分

3.5.1 电源

在设计中, 采用了自激储能式开关电源电路,

其主要优点在于线路简单、元件少、效率高、体积小。与同等功率的工频电源相比体积减少 1/3 以上。从实验测得的数据看,交流侧电压在 110~270V 范围内变化,控制器均能正常工作。

3.5.2 现场操作输入

通过隔离把现场信号(速度增、速度减、紧纸、松纸)输入到给定单片机,同时要送给下一级,从而实现级联^[4]。

3.5.3 显示

采用七段 LED 数码显示,其中包括两个 4 位显示器,一个显示给定车速及设参时显示参数值;另一个显示反馈车速,设参时显示参数代码。在显示车速时,当车速小于 100 m/min 时,显示的最小分辨率可以为 0.01 m/min;当车速大于 100 m/min 时,显示的最小分辨率为 0.1 m/min。

4 软件系统设计

(1)从系统的功能来看,给定单片机的主程序主要完成通讯、数字采集、PI 运算等功能。反馈单片机的主程序主要完成参数设置、通讯、反馈车速计算等功能。

(2)系统参数,目前共设计 15 个参数,在设置参数时从显示器上可以看到参数的代码和参数值。每一个参数都包括代码、含义、范围、缺省值等。如车速系数,其代码为 01,设定范围为 0.00~62.00,系统缺省值为 15.62。

(3)参数设定,以设定 05(爬行车速)为例,把原值 50.00 m/min 改为 60.00 m/min。

按下 PRG 键,显示

x	x	x	x
		x	x

参数值
参数代码

按▲或▼键找到所要设定的参数代码,显示按 ENT 键开始设参此时显示

5	0	0	0
		0	5
5	0	0	5
S	C	0	5

按▲或▼键把参数调整到所需的值,显示

6	0	0	0
S	C	0	5

按 ENT 键确认参数,系统自动显示下一个参数的内容;如取消设定按 PRG 键即可。

x	x	x	x
		0	6

5 应用实例

将所设计的控制器应用于 15 个传动点的文化

纸机中,可以容易的实现整个系统的速度链控制,联动点的负荷分配控制、爬行/运行控制、同步启停控制等功能,以其中的主传动点伏辊(如图 3)为例说明控制器如何实现和变频器的接线连接来完成传动点的控制功能。

图 3 中除了基本的低压电器的接线外,核心线路是控制器和变频器的联接,控制器与变频器间的信号传输通过模拟量端口 AI1+、AI1-和 AI2+、AI2-来实现,纸机传动点所要求的启动、停止、加速、减速、紧纸、松纸和爬行/运行等控制动作都是控制器按钮发出,模拟信号传送给变频器控制电机的运行状态来满足实际的需要。为了提高控制精度,控制系统还采用了转速闭环控制,将脉冲编码器的检测信号送给控制器做比较处理后进一步输出高精度信号控制变频电机的运行^[5]。

传动控制器上的各端口信号定义如下:P2-02、03 为电源输入接口,为控制器引入外部 220V 交流电源,P3-04、05、06、07、08、09 为数字输入端口,通过 P3-04 的高电平信号端口提供电平信号,与哪一个端口接通,即此端口置“1”,执行定义动作,P3-03、10、11、12、13 和 P4-01 为通讯端口,和其他的控制器接线后完成通讯控制,P4-02、03 为编码器接口,引入编码器的检测信号。

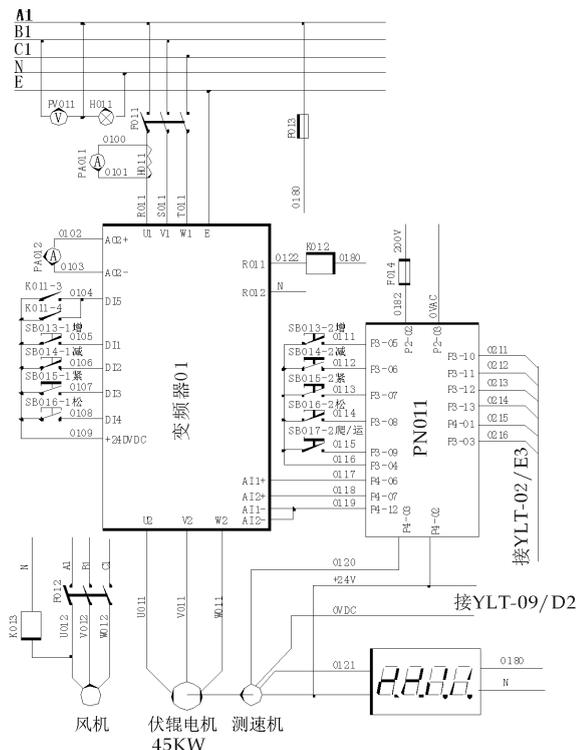


图 3 控制器和变频器配合使用的原理图

6 结论

在本控制器中,所采用的电路和器件都代表了当今的最新技术和成果.软件设计体现了简洁和优化的特点,突破了以往常规模式.通过现场实验,得到了较为理想的控制结果.本设计解决了纸机多分部转动速度级联的问题,并克服了传统速度链所存在的缺陷,具有很强的实用价值和商业竞争性.

本套系统已在国内数家造纸厂得到应用,现场运行状况良好,许多指标已达到甚至超过用户的要求,是一种很有发展前景的纸机传动控制方式.

参考文献

[1] 孟彦京.造纸机变频传动原理与设计[M].陕西:陕西人民出版社,2002:111-116.
 [2] 李 华.MCS-51 系列单片机实用接口技术[M].北京:北京航空航天大学出版社,2009.
 [3] 孟彦京,陈 卓.几种现场总线协议在造纸机电气传动中的应用[J].化工自动化及仪表,2010,37(2):70-72.
 [4] 孟彦京,李红垒.PROFIBUS-DP 与 MODBUS 总线在复卷机传动控制中的应用[J].电气传动,2010,32(1):79-81
 [5] 孟彦京,李红垒.高速卫生纸机传动控制系统研究[J].中国造纸,2011,30(6):53-57.

(上接第 63 页)

NAA,25±1℃,黑暗条件;增殖培养基的最佳激素组合:MS+0.5mg/L 2,4-D+0.5 mg/L 6-BA+0.5 mg/L NAA,25±1℃,黑暗条件;此条件下其增殖率为 25.3%.

(3)苦参愈伤组织中苦参碱及氧化苦参碱的总含量为 4.74%.

参考文献

[1] 何 雄,韦星船,田裕昌,等.苦参碱及其衍生物合成及生物活性研究进展[J].中国现代应用药学,2011,28(9):816-823.

[2] 张凤玲,唐 永,张景梅.苦参碱、氧化苦参碱的药理作用及其制剂的研究进展[J].河南中医学院学报,2004(3):84-86.
 [3] 齐香君,陈秀清,何恩铭.发根农杆菌诱导黄芩毛状根的研究[J].西北农业学报,2006,15(5):244-247.
 [4] 中华人民共和国药典委员会.中国药典一部[M].北京:化学工业出版社,2010.

(上接第 67 页)

盘同步运行、同步初灌装,又能实现成组黄油桶中各个黄油桶的分别同步称重计量、分别补灌装,解决了成组的关键技术.

采用两个液压推动机构和一个丝杠输送机构,实现两输送机之间的衔接和循环灌装过程.

该灌装方法已在西安某轻工设计院新型包装机上采用.

参考文献

[1] 王毓民,王 恒.润滑材料与润滑技术[M].北京:化学工业出版社,2005.

[2] 于 俭,陈 帆.运作管理[M].北京:机械工业出版社,2006.
 [3] 廖常初.S7-200 产品手册[M].北京:机械工业出版社,2008.
 [4] 文小炎,史良蟠.辘子输送机的概况与分析[J].汽车科技,1996,24(4):1-5.
 [5] 周 济.新型输送机选型设计与制造、维修实用全书[M].北京:北方工业出版社,2006.
 [6] 王宏建.高粘度齿轮泵的设计及应用[J].化工机械,2003,30(6):340-342.
 [7] 董永贵.传感技术与检测[M].北京:清华大学出版社,2006.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0081-04

无线传感器网络在环境监测系统中的设计与应用

郭文强, 张玉杰, 侯勇严, 付 菊

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:为了克服传统的环境监测系统布线复杂和数据采样困难的问题,提出了基于 ZigBee 无线传感器网络的解决方案。通过传感器节点采集环境监测现场的数据,并实时将监测数据通过 CC2530 的 ZigBee 通信协议无线传输至协调器,然后将数据传输到上位机进行监测与分析处理。实验结果表明,该无线传感器网络能够可靠、有效地采集相应环境数据,并及时传输至监测平台,为环境监测系统的高效、安全运行提供了可靠依据。

关键词: 环境监测; 无线传感器网络; ZigBee

中图分类号: TN919.3

文献标识码: A

Design and application of wireless sensor network in environmental monitoring system

GUO Wen-qiang, ZHANG Yu-jie, HOU Yong-yan, Fu Ju

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

Abstract: To solve the problems of traditional environmental monitoring system on complex wiring and difficult data sampling, a solution based on ZigBee wireless sensor network is presented. Environmental monitoring data is collected by sensor nodes, and real-time data is transmitted to the coordinator through wireless transmission with CC2530's ZigBee communication protocol. Then monitoring, analysis and processing are performed by the monitoring platform when the data is transferred to the host computer. Experimental results demonstrate that the wireless sensor network can collect corresponding environmental data reliably and efficiently. This wireless sensor network system can transmit the sampled data to the monitoring platform timely, which provides the environmental monitoring system a reliable basis for efficient and safe work.

Key words: environmental monitoring; wireless sensor network; ZigBee

0 引言

环境监测系统是面向工农业和国民经济建设运营管理的应用服务系统,对电力、燃气、水等能源

和资源使用情况、再生能源利用以及建筑室内环境状况进行全方位的监测与管理。它有利于对环境生态的保护,可有效避免重大环境污染事件威胁人民的生命、财产安全,更为能源系统安全、高效地协同

* 收稿日期:2012-05-22

基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(11JK0995);陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-29)

作者简介:郭文强(1971-),男,陕西省咸阳市人,副教授,博士,研究方向:无线传感器网络与信息融合

工作提供信息支撑平台^[1-3].

无线传感器网络是传感器技术、通信技术和计算机网络技术相结合的产物. 无线传感器网络中常用的无线通信技术包括红外、Bluetooth(蓝牙)、Wi-Fi、ZigBee 等^[4,5]. 其中, 红外技术易受遮挡, 可移动性差, 无法灵活构建网络; 蓝牙技术协议复杂、开发成本高、功耗大; Wi-Fi 技术成本高、功耗大、安全性能低; ZigBee 技术是一组基于 IEEE 802.15.4 无线标准研制开发的有关组网、安全和应用软件方面的通信技术, 具有低功耗、短时延、高安全性等技术优势. ZigBee 技术还具有以下特点: 网络的自组织、自愈能力强, 设备的复杂程度低、运行成本低, 网络容量大. ZigBee 技术的诸多优点使其在国内外的研究和应用越来越受到青睐, 成为当今国际备受关注的热点领域^[6,7].

本文利用 ZigBee 无线传感器网络实现了对环境监测现场的数据采集、无线传输, 克服了传统的人工监测采样困难和有线网络监测布线复杂的缺点, 通过 ZigBee 组网迅速的将数据传输到监测平台, 为环境监测系统的管理提供可靠依据.

1 整体方案设计

无线传感器网络节点是组成无线传感器网络的基本单位, 是构成无线传感器网络的基础平台.

利用 ZigBee 技术构成的通信网络常包括 3 种设备类型: 协调器、路由器和终端设备. 在每个 ZigBee 网络中必须存在协调器, 负责确定信道和网络标识符, 然后建立 1 个网络, 并实现网络中的绑定、安全机制等; 路由器可以作为普通设备加入网络, 实现多跳路由并辅助其他的子节点完成通信; 设备终端则负责具体的功能实现, 如数据的采集和初步处理.

结合环境监测应用需求, 本文构建的基于 ZigBee 无线传感器网络的环境监测系统的架构如图 1 所示.

该系统由若干个传感器节点、路由节点、协调器节点和监测平台组成整个监测网络.

传感器节点安装了温湿度、二氧化碳浓度等传感器, 并将采集到的环境要素数据发送给其所隶属的路由节点. 通过 ZigBee 技术的多跳方式把数据传输给路由节点; 每个路由节点在采集数据时, 各自形成各自的分网络. 节点通过最优路径将传感器节点采集到的各种参数数据传送给协调器节点; 协调器节点负责初始化和启动整个网络, 协调和管理网络的通信, 控制路由节点的数据传输, 同时与监

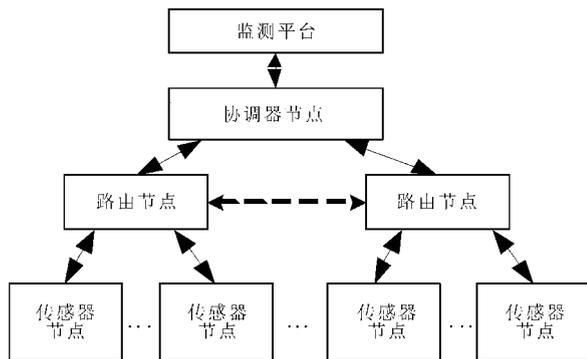


图 1 基于 ZigBee 无线传感器网络的环境监测系统架构

测平台通信; 监测平台是整个网络的后台管理平台, 是网络的数据汇聚中心和系统的管理中心.

假如需要更多网络可以通过简单的增加传感器节点的方式, 扩张更大的监测区域, 实现监测区域的综合管理.

2 无线传感器网络节点的硬件设计

无线传感器网络节点硬件电路分为协调器、路由器和终端设备 3 种类型. 其中, 终端设备由传感器数据采集模块、数据处理模块、电源模块、调试模块、无线通信射频模块和电源模块 5 部分构成; 路由器和协调器则去掉了传感器模块, 同时协调器增加了与监控主机通讯的串口模块.

无线传感器网络传感器节点结构图如图 2 所示.

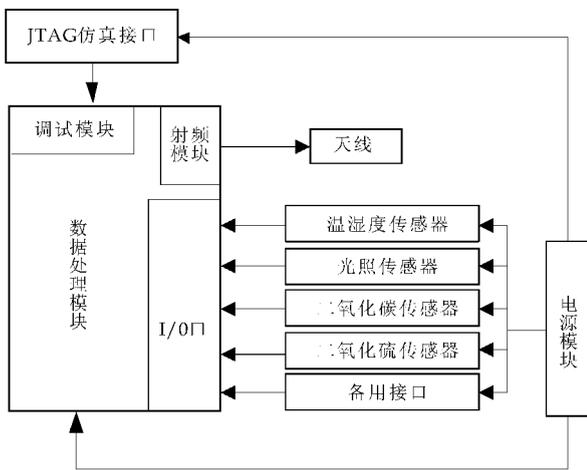


图 2 传感器节点结构图

2.1 数据处理模块设计

本模块的核心部件采用了 TI 公司的 CC2530F256 作为中央处理芯片. CC2530 是继 CC2540 之后最新一代 ZigBee 技术的片上系统 (SoC) 解决方案, 具有一个 IEEE 802.15.4 兼容无

线射频收发器和增强型 8051CPU 内核,256 kB 的 Flash 程序存储器,8 kB 的 RAM,8 通道 12 位 A/D 转换器,2 个 USART 接口,21 个通用 GPIO 端口,支持 2.0~3.6 V 供电电压,具有较高的无线接收灵敏度和抗干扰性,传输距离大于 75 m,最高传输速率 250 kbps;3 种电源管理模式:唤醒模式(0.2 mA)、睡眠模式(1 μ A)、中断模式(0.4 μ A),尤其适合低功耗要求的系统。

由于 CC2530 内部已经集成了许多必要电路,因此只需较少的外围电路就能实现信号的收发功能。借助其体积小、芯片的强大功能,设计的数据处理模块主要任务是:①完成数据的处理、存储等;②负责节点间的无线传输通信;③实现终端节点的休眠;④完成程序的下载及在线调试仿真。

2.2 数据采集模块

该模块主要利用 I/O 口完成对各种环境数据的采集。本文的数据采集模块在硬件设计时重点考虑了灵活性和可扩展性,预留了传感器接口,用来扩展采用 I²C 总线和 1-Wire 总线技术的传感器或模拟传感器,方便用户根据实际情况选择不同类型的传感器。

针对监测类型的需求,传感器节点可同时监测空气温湿度、光强、二氧化碳(CO₂)浓度、二氧化硫(SO₂)浓度等环境因子。从低功耗、低成本、高精度、硬件设计的简化性和灵活性等方面综合考虑,传感器选型如下:空气温湿度传感器 AM2301、光照传感器 ISL2901、二氧化碳传感器 B-530 和二氧化硫传感器 SO₂/CF-100。其中 AM2301 和 ISL2901 为数字传感器,AM2301 通过 P2.0 口采用 1-Wire 总线技术与主芯片通信,ISL2901 挂接在 I²C 总线上,通过 P0.3 与主芯片通信。其他传感器均为模拟传感器。由于 CC2530 内部集成了具有 8 路输入和可配置分辨率的 12 位 ADC,经寄存器配置可将 CC2530 P0 口的 8 个引脚均设置为内部 ADC 的输入通道,所以无需外置 A/D 转换器,通过 P0 口即可实现信号的传输。由于串行总线上可同时挂接多个器件,从而使节点硬件设计大大简化、节点体积减小、可靠性提高,节点的更改和扩充极为容易。同时,数字传感器和模拟传感器相结合也为传感器的扩展提供了便利。

2.3 电源模块设计

ZigBee 无线传感器网络节点主芯片需 3.3 V 电压,而传感器常用的供电电压分为 3.3 V、5.0 V、12.0 V 3 种,所以节点提供了 3.3 V、5.0 V、

12.0 V 3 种电压类型,可满足大多数传感器的需求,有利于扩展使用不同的传感器类型。

主电源采用锂电池和 5 V 电源适配器两种方式,主板的主要电压参数为 3.3 V,采用芯片 TPS79533 将主电源转换到 3.3 V,其输入电平范围为 2.7 至 5.5 V。采用 LM2585 芯片完成 5 至 12 V 电压转换,为二氧化碳等传感器提供合适的工作电压。

2.4 调试模块

仿真器通过 10 芯 JTAG 接口连接 CC2530 内部 JTAG 调试模块,用于内电路调试。通过这个调试接口,可以执行整个闪存存储器的擦除、停止和开始执行用户程序、执行 8051 内核提供的指令、设置代码断点,以及内核中全部指令的单步调试。使用这些技术,可以很好地执行内电路的调试和外部闪存的编程。

3 软件设计

软件设计主要包括网络采集主程序和监测平台的应用程序。其中,监测平台的应用程序采用 Visual C++ 6.0 开发,通过 RS232 串行口完成上位机与网络协调器的通信,可视化地将监测信息显示出来;无线网络采集主程序在 IAR 软件平台上开发,完成 ZigBee 协议程序和传感器数据采集程序。

3.1 ZigBee 协议程序的实现

ZigBee 技术是建立在 IEEE802.15.4 基础上的无线通信协议。ZigBee 协议是由物理层、MAC 子层、网络层、应用汇聚层和高层应用规范层组成。ZigBee 设备在工作时,各种不同的任务在不同的层次上执行,通过层的服务完成所要执行的任务。每层的服务主要完成两种功能:一是根据其下层服务要求,为上层提供相应的服务;二是根据上层的服务要求,对其下层提供相应服务,各项服务通过服务原语来实现。

在确定网络整体功能的基础上,采用 IAR 软件平台可对协调器、路由器、终端(传感器节点)3 种不同的功能节点进行条件编译,从而使节点具有不同的功能。协调器主程序运行流程如图 3 所示。协调器主要配置网络参数,启动网络,将其它节点加入网络和维护整个网络的稳定,接受其它节点发送过来的数据,并通过串口送到上位机的监测平台上。

3.2 传感器数据采集程序设计

传感器节点应用程序流程如图 4 所示。当节点

加入网络后,将采集到的数据通过射频天线发送出去.

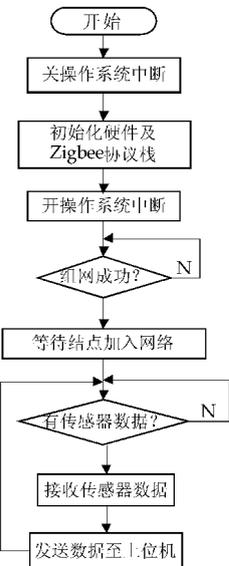


图 3 协调器程序流程

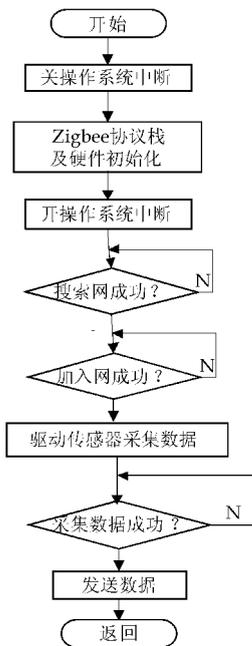


图 4 传感器节点流程

以一个传感器节点中的温湿度采集为例,说明采集程序的控制过程.选用的温湿度传感器为 AM2301,它是一款含有已校准数字信号输出的温湿度复合传感器.该传感器内置了一个高性能 8 位单片机,每个传感器都在极为精确的湿度校验室中进行校准,校准系数以程序的形式储存在单片机中,因此具有极高的可靠性与稳定性.

CC2530(主机)通过 P2.0 口与 AM2301 的 SDA 线相连.主机和传感器之间的通信通过如下 3 个步骤完成读取数据.

步骤 1,AM2301 上电后(等待 2s 以越过不稳定状态),测试环境温湿度数据,并记录数据,此后传感器自动转入休眠状态.AM2301 的 SDA 数据线由上拉电阻拉高一直保持高电平,此时 AM2301 的 SDA 引脚处于输入状态,时刻检测外部信号.

步骤 2,CC2530 微处理器的 I/O 设置为输出,同时输出低电平,且低电平保持时间不能小于 800 μ s,本文选用 1 ms,AM2301 从休眠模式转换到高速模式.然后微处理器的 I/O 设置为输入状态,释放总线,由于上拉电阻,微处理器的 I/O 即 AM2301 的 SDA 数据线也随之变高,等主机释放总线后,AM2301 发送响应信号,即输出 80 μ s 的低电平作为应答信号,紧接着输出 80 μ s 的高电平通知外设准备接收数据.

步骤 3,AM2301 发送完响应后,随后由数据总线 SDA 连续串行输出 40 位数据,微处理器根据

I/O 电平的变化接收 40 位数据.位数据“0”的格式为: 50 μ s 的低电平加 26~28 μ s 的高电平;位数据“1”的格式为: 50 μ s 的低电平加 70 μ s 的高电平.AM2301 的数据总线 SDA 输出 40 位数据后,继续输出低电平 50 μ s 后转为输入状态,由于上拉电阻随之变为高电平.

此时 AM2301 的单片机自动进入休眠状态.单片机只有收到主机的起始信号后,才重新唤醒传感器,进入工作状态.

数据采集后通过发送函数传输数据,其关键代码如下:

```
static void sendReport(void)
{
    //定义中间变量
    Uint16 pData[SENSOR_REPORT_LENGTH];
    static uint16 reportNr=0;
    uint16 txOptions;
    // 读取参数值
    pData[SENSOR_TEMP_OFFSET]= readTemp();
    pData[SENSOR_HUMID_OFFSET]= readHumid();
    pData[SENSOR_PARENT_OFFSET]=
        HI_UINT16(parentShortAddr);
    pData[SENSOR_PARENT_OFFSET+1]=
        LO_UINT16(parentShortAddr);
    //设置应答请求 ACK
    if ( ++ reportNr < ACK_REQ_INTERVAL && reportFailureNr == 0 )
    {
        txOptions = AF_TX_OPTIONS_NONE;
    }
    else
    {
        txOptions = AF_MSG_ACK_REQUEST;
        reportNr = 0;
    }
    //发送数据
    zb_SendDataRequest(0xFFFE,
        SENSOR_REPORT_CMD_ID,
        SENSOR_REPORT_LENGTH,
        pData, 0, txOptions, 0 );
}
```

类似的工作过程,将程序中的采集命令稍加改动即可完成其它传感器的数据采集.

4 系统调试

为了检验本文所设计系统的性能,利用电吹风

(下转第 89 页)



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0085-03

基于 UML 的实用软件体系结构 描述方法的应用研究

陈景霞, 李 萌

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:提出一种基于统一建模语言(Unified Modeling Language, 简称 UML)的实用软件体系结构描述方法,将软件体系结构设计、描述和表示与软件系统建模有机结合在一起,并以异构网络平台的数据集成中间件(Data Integration Middleware, 简称 DI)开发为例,通过使用大量 UML 构造型对软件体系结构的多个视图模型进行规范化描述,使开发者在此基础上可以容易地进行 DI 的详细设计和编码,也为以后 DI 功能的变化和体系结构设计重用提供了良好的支持。

关键词:软件体系结构; UML; 数据集成; DI

中图法分类号:TP311

文献标识码:A

An applied method describing software architecture with UML

CHEN Jing-xia, LI Meng

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

Abstract: The paper presents an applied method to describe software architecture with Unified Modeling Language (UML) which combines the design, description and expression of software architecture with system modeling. The method is used to describe the data integration (DI) middleware architecture of a heterogeneous network platform, and UML models are built to describe four view models of software architecture normatively, so that the developers can easily carry out detailed design and coding for DI based on the models which also provide well support for subsequent DI functions modification and the reuse of the designed architecture.

Key words: software architecture; UML; data integration; DI

0 引言

软件体系结构是指软件系统的高层抽象,用来描述整个软件系统的结构和行为模型^[1],包含对组成系统组件的描述、组件之间的交互关系,以及系统组合的模式和应该满足的约束等。形式化的、规

范化的体系结构描述对于体系结构的设计和理解非常重要。目前主要的描述方法包括基于 UML 的面向对象的可视化描述方法和以体系结构描述语言 ADL 为代表的形式化描述方法。

* 收稿日期:2012-05-21

基金项目:西安市科技计划项目(CXY1121(1))

作者简介:陈景霞(1979—),女,新疆维吾尔自治区石河子市人,讲师,研究方向:Web 应用、分布式计算、软件体系结构技术与应用

软件体系结构描述首先要解决的问题是如何对软件体系结构进行建模. 常见的体系结构模型包括结构化模型、框架模型、功能模型、过程模型、动态模型和多视图模型^[2]. 其中, 较为流行且实用的多视图模型体现了关注点分离原则, 通过定义不同的视图刻画软件的体系结构, 每一个视图只关心系统的一个侧面, 多个视图结合在一起可以反映软件体系结构的全部内容.

本文提出并验证了一种基于 UML2.0 的实用软件体系结构描述方法, 将软件体系结构设计、描述和表示同 UML2.0 系统建模方法有机结合在一起, 并以异构网络平台的数据集成中间件(Data Integration Middleware, 简称 DI) 开发为例, 通过构建大量 UML 构造型对软件体系结构的多个视图模型进行规范化描述, 避免了传统的结构化数据流设计导致的功能耦合和代码冗余, 有效地提高了软件的可扩展性和可重用性.

1 基于 UML 的实用软件体系结构描述方法

1.1 UML 面向对象系统建模

UML2.0 是一种定义良好、易于表达且功能强大的面向对象系统建模语言. UML2.0 定义的 14 种图形标记、语义化的元模型描述规范以及静态和动态两种建模机制, 从不同的应用层次和角度对系统建模提供了有力的支持^[3]. UML 建模过程及其分析、设计和实现阶段的关系如图 1 所示. 利用 UML 的半形式化特性及嵌入的扩充机制, 可以从多个视图描述软件的体系结构.

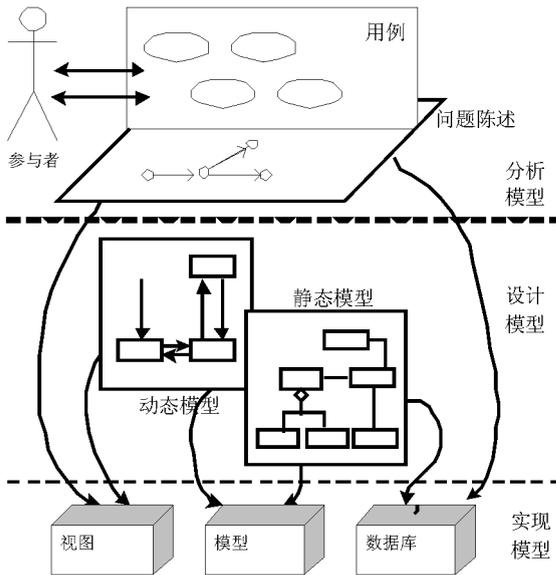


图 1 UML 模型的分析、设计与实现

1.2 基于 UML 的实用软件体系结构描述方法

为了从实用角度将软件体系结构设计、描述和表示与软件系统建模融为一体, 形成了实用软件体系结构描述方法. 该方法用概念视图 (Concept View)、模块视图 (Model View)、执行视图 (Execution View) 和代码视图 (Code View) 等 4 个不同的视图来分析软件体系结构^[2]. 其中, 概念视图按照系统的主要设计元素之间的关系来描述系统; 模块视图用于系统分解并将模块进行层次划分; 执行视图用于将功能组件分配给运行实体, 侧重于软件的动态结构问题, 代码视图用于将源代码组织成目标代码、运行库和二进制文件. 这 4 个视图均采用 UML2.0 描述, 并大量使用 UML 构造型描述.

软件体系结构分析是一个不断反复的过程, 在各个视图的设计过程中, 都有可能存在着反馈, 有时需要返回到上一个视图或前一个任务进行重新设计, 以求满足不断出现的新需求. 图 2 显示了软件体系结构的 4 个视图及它们之间的关系.

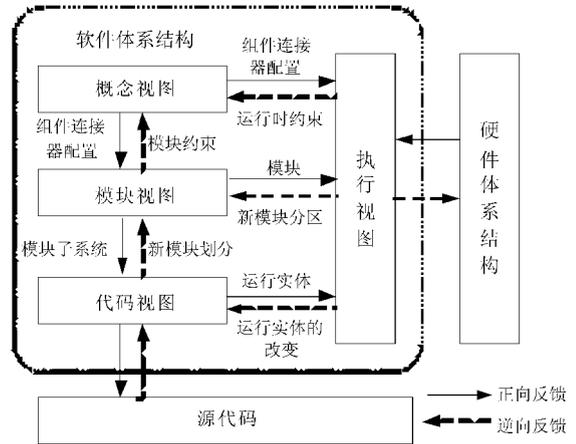


图 2 软件体系结构的 4 个视图及其关系

2 应用实例

2.1 数据集成中间件体系结构描述

数据集成中间件 (DI) 是目前比较流行的数据集成方法之一, 支持不同来源、格式和性质的数据源进行逻辑上或物理上有机集成, 为 Internet/Intranet 环境中分布、自治、异构的数据源提供可靠的转换、加载与统一访问服务. 它通过在中间层提供一个统一的数据逻辑视图来隐藏底层的数据细节, 使得用户可以把集成数据源看为一个统一的整体. DI 体系结构设计的关键问题是如何构造这个逻辑视图, 并使不同数据源之间能映射到这个中间层.

传统的以体系结构描述语言 ADL 为代表的

形式化描述方法适合在 DI 设计的初级阶段对有关性质进行分析和推理,而以 UML2.0 为代表的实用软件体系结构描述方法不仅能够直观的表现 DI 体系结构的 4 大视图和关系,而且能够实现从体系结构设计到具体编码的平滑过渡。

在 DI 的数据发送端,用户选择要发送的数据来源(包括数据库数据、带格式的文本文件或 XML 文件等),然后提交数据发送任务.在 DI 的接收端,系统按照用户配置好的通信方式定时监控新数据的到来,并指定新到达数据的目标形态.用户可以指定系统在新数据到达时按主题自动接收数据,对于超时未到的数据,系统可以自动发送电子邮件通知发送方. DI 在发送端和接收端都提供相应的操作向导引导用户的操作行为.下面详细说明用 UML2.0 描述 DI 体系结构的方法。

2.2 DI 概念视图描述

在概念视图设计阶段,首先对系统进行全局分析,然后将系统的功能映射到体系结构的概念组件,将协调这些组件并进行数据交换的元素设计成连接器.概念视图可以用 UML 类图来描述,图 3 显示了概念视图的元模型.其中,概念配置由组件和连接器组成.一个组件可以包含一系列组件、连接器和端口.端口定义组件收到和发出的消息,是组件之间的交互作用点;端口可以有自身的实现,可以处理组件之间的交互操作;端口还可以拥有自身的协议,并由协议安排进行消息交换。

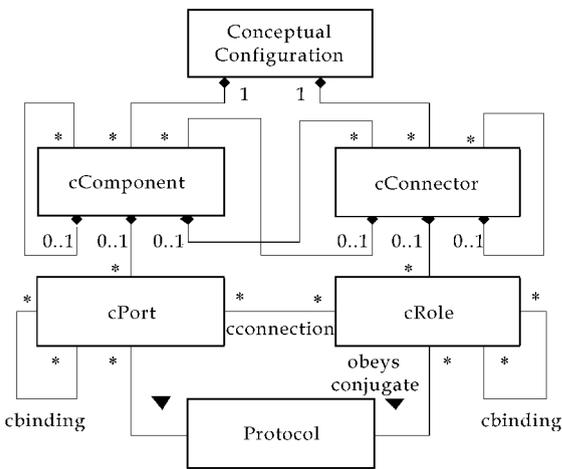


图 3 概念视图元模型

作为传输工具,DI 包括发送端组件和接收端组件两部分.以发送端组件为例,为了分离发送任务定义和发送控制,组件采用客户/服务器结构,为此设计了组件 ExportWizard 和 ExportServer,ExportWizard 用于接收用户的数据导出定义,Ex-

portServer 负责数据编码和发送.为了保持组件元素的简洁性和分离控制的要求,将组件 ExportServer 再次分解成两个组件 DataEncode 和 Transfer,分别用于对编码方式和通信方式进行控制.进一步确定具体的连接器,ExportWizard 和 ExportServer 之间用客户/服务器方式连接,ExportServer 和 DataEncode 之间以及 ExportServer 和 Transfer 之间采用方法调用. DI 发送端组件的概念视图如图 4 所示.其中,SendDef 端口负责接收用户的数据导出定义,并经 Client/Server 连接器传递给 ExportServer 组件. DataIn 端口用于获得源数据,源数据经过指定的编码器由 DataControl 端口传给 ExportServer,Transfer 组件负责打包进行传输,然后通过 DataOut 端口输出数据。

DI 发送端组件的概念视图是一个扩展的 UML 类图,其中的组件、连接器和角色都是构造型类. UML 构造型可以引入自身的图形符号,这里用矩形表示组件,组件边缘正方形的小黑块表示端口,拉长的六边形表示连接器,连接器边缘的小黑圆圈表示角色.对于概念视图的组件和连接器,还可以用 UML 状态图来定义它们基于消息的状态变换.如果概念视图包含协议,还可以用 UML 顺序图描述协议内部消息的交互^[4]。

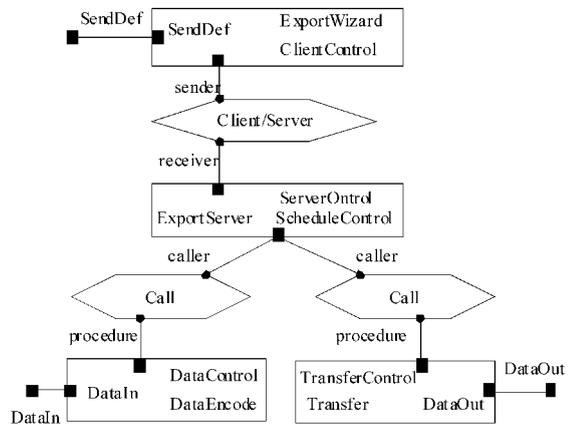


图 4 DI 发送端组件概念视图

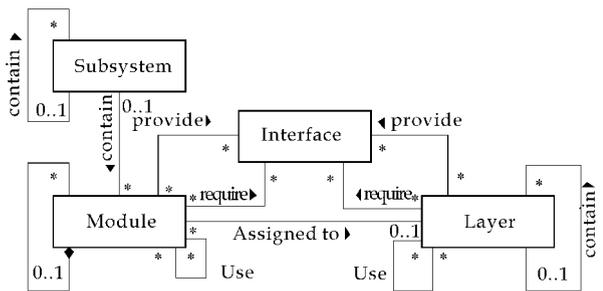


图 5 模块视图元模型

2.3 DI 模块视图描述

模块视图设计包含了 3 个紧密耦合的设计任务:模块划分、层次划分和全局评价,即在全局分析的基础上,将概念视图的组件和连接器等元素映射到子系统和模块,建立层次并定义层次与模块的接口.模块视图的元模型可以用 UML 的类图描述,如图 5 所示.其中,子系统可以包含其它子系统和模块,一个模块对应于一个或一组概念视图中的元素,模块也可以进一步划分为子模块.模块提供的服务被定义为接口,模块之间通过接口进行交互,这种模块间的关系被定义为 Use 关系.表 1 显示了 DI 发送端概念视图中的元素与模块视图中元素的对应关系.将整个发送端组件 Export 定义为一个子系统 SExport,其他元素则映射成相应的模块或子系统.

表 1 DI 发送端的模块设计

概念视图元素	子系统或模块	对应关系
Export	SExport	整个发送端子系统
ExportWizard, SendDef, ClientControl, Client/Server, sender, receiver	MExportWizard	发送向导模块
ExportServer, ServerControl	MExportServer	发送服务器模块
ScheduleControl Call, caller, procedure	MSchedule	调度模块
TransferControl, DataOut	MTransferControl	传输控制模块
DataControl, DataIn	MDataControl	编码控制模块
DataEnCode	MDataEncode	编码模块
Transfer	MTransfer	传输模块

2.4 DI 执行视图描述

执行视图按照系统的运行平台元素来描述系统的结构.执行视图的运行实体及配置关系可用 UML 类图表示;运行配置到硬件设备的映射可用 UML 的部署图描述,配置的动态行为可用 UML 顺序图描述.图 6 所示为 DI 发送端的执行视图,将组件 ExportWizard 和 ExportServer 分别映射到两个进程上,进程 EExport 对应客户端的用户数据导出定义,进程 EExportServer 处理服务器端数据编码和发送任务.发送端的数据自动发送映射为服务器上的守护线程 TAutoSendDaemon,用于完成自动的数据发送;而自定义发送过程封装于线程 TSendNode 中.该视图还标识出了运行实体间的通信方式和对应的拓扑关系.通过 IPC 调用,一个

服务器进程 EExportServer 可以对应多个客户端进程 EExport,而 MSchedule 模块通过过程调用对应多个发送守护线程和自定义发送线程.

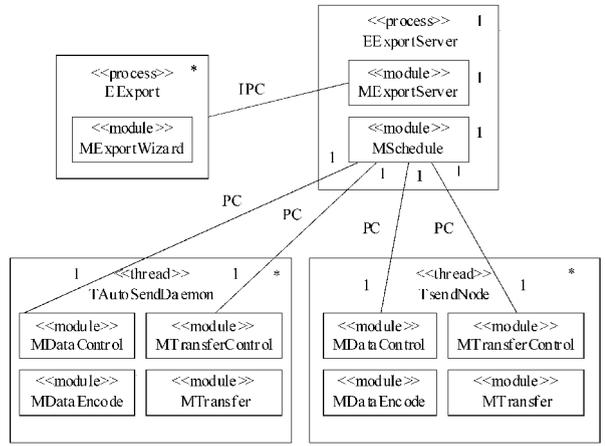


图 6 DI 发送端的执行视图

2.5 DI 代码视图描述

代码视图设计的主要任务是组织源代码组件、中间代码组件(如二进制目标文件和静态库)和部署组件(如可执行文件和动态链接库).在代码视图中,需要将模块视图的模块映射到源代码组件,可用适当的存储结构,如目录或文件组织这些代码;还要将执行视图的运行实体和相互依赖关系映射到部署组件和它们之间的关系上,部署组件在运行时实例化运行实体.中间代码组件起到连接源代码组件和部署组件的作用.最后,还要设计构建系统的过程,包括编译顺序、编译脚本和安装程序等,用于有效的构建整个系统或部分系统.可以用 UML 的组件图表示代码视图中的组件、组件的组织及组件之间的关系,而模块和源文件的对应关系、运行实体和部署组件的对应关系可用表格方式直接给出.

3 结束语

从以上 DI 体系结构描述实例可以看出,UML2.0 对软件体系结构的绝大部分概念都提供了强有力的支持,可以更好地描述 UI 端口和组件的行为,以及组件之间的交互行为特征.该描述方法避免了传统的结构化数据流设计导致的功能耦合和代码冗余,能有效地提高软件的可扩展性和可重用性;同时,为 DI 软件体系结构设计提供了有益参考,使开发者在此基础上可以容易地进行 DI 的详细设计和编码,也为以后 DI 功能的变化和体系结构设计重用提供了良好的支持.

参考文献

- [1] 黄正宝,张广泉.一种新型的软件体系结构描述方法的研究[J].微电子学与计算机,2006,23(12):82-84.
- [2] 冯玉琳,黄涛,金彦弘.网络分布计算与软件工程[M].北京:科学出版社,2011.

- [3] 刘宁,郑东霞.基于UML的多视图软件体系结构描述方法的研究[J].计算机应用研究,2008,25(11):3367-3369.
- [4] 马重明,张学旺,范时平.基于UML的软件体系结构开发方法[J].计算机工程与应用,2006,12(4):118-120,148.

(上接第84页)

加热等方式,人工改变监测环境状态,对无线传感器监测网络进行了验证性实验。

实验主要过程如下:协调器选择一个信道和网络的PAN ID,从而建立网络,随后接收所有节点传送的环境数据并将其传送给网关;路由器寻网,加入网络后将自身和终端采集节点的环境数据转发给协调器;终端节点有3个,分别从不同散布于环境不同的3个房间,它们寻网,加入网络后将本身采集的环境数据转发给路由器或协调器。同时为了降低功耗,终端节点在不发送数据时进入休眠程序,休眠时间设为110s。实验结果表明,ZigBee无线传感器网络能够可靠、有效地采集到相应的环境数据,并及时传输至监测平台。

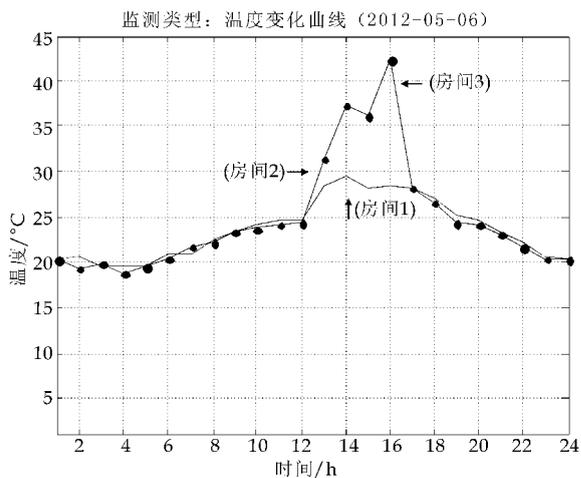


图5 监测系统温度变化曲线

图5是监测平台显示的温度变化曲线情况,其中,房间2、房间3部分时间段采用了人工调整方法,改变了监测节点所处的环境。实验结果表明,

ZigBee无线传感器网络能够可靠、有效地采集到相应的环境数据,并及时传输至监测平台。

5 结束语

本文提出的基于CC2530的无线传感器监测网络,采用ZigBee无线传输协议,实现了快速自组网,克服了传统有线监测方式带来的布线困难的问题。监测系统具有组网灵活、采集准确、低功耗和低成本等特点,使网络部署灵活、快捷,可广泛应用于仓库、果园、农田、水文、大气污染、智能交通监测等领域。

参考文献

- [1] 柳平增,孟祥伟,田盼,等.基于物联网的精准农业信息感知系统设计[J].计算机工程与科学,2012,34(3):137-141.
- [2] 孙燕,曹成茂,马德贵.基于ZigBee网络的节水灌溉自动控制系统研究[J].农机化研究,2012,34(6):153-156.
- [3] 常超,鲜晓东,胡颖.基于WSN的精准农业远程环境监测系统设计[J].传感技术学报,2011,24(6):879-883.
- [4] 高峰.基于无线传感器网络的设施农业环境自动监控系统研究[D].杭州:浙江工业大学,2009.
- [5] 鲁进军.基于无线传感器网的蔬菜大棚监测系统设计与实现[D].武汉:武汉理工大学,2009.
- [6] 李联辉.基于ZigBee无线网络的汽车智能测试系统的研究[D].洛阳:河南科技大学,2010.
- [7] 高峰,俞立,张文安,等.基于无线传感器网络的作物水分状况监测系统研究与设计[J].农业工程学报,2009,25(2):107-112.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0090-03

基于 SOA 的开放性城市地理空间 信息系统平台设计与实现

赵 晓¹, 侯博峰²

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西省咸阳市信息化办公室, 陕西 咸阳 712000)

摘要:针对城市空间地理信息建设的实际需求,在介绍 SOA 架构理论上,详细阐述了空间地理信息开发平台总体框架的设计方法和建设内容,并给出了系统平台的概念模型.实际应用表明该平台的建立为提升城市整体管理水平,实现城市信息资源共享、避免重复投资,加快城市数字化建设步伐发挥了积极作用.

关键词:空间信息; SOA 架构; 系统平台; 概念模型

中图分类号:TG 39

文献标识码:A

Design and raliation of public urban geospatial information platform based on SOA

ZHAO Xiao¹, HOU Bo-feng²

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi university of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. XianYang Municipal Informatization Office of Shaanxi, XianYang 712000, China)

Abstract: Aiming at the actual demand of city geospatial information, a designing method and content of geospatial information platform is elaborated and a conceptual model of system platform is gave based on introducing the principle of SOA schema theory. Practical application shows that the platform played an active role that can improve the citys overall level of management, achieve the sharing of information resourced, avoid duplication of investment, and can accelerate the pace of digital city construnction.

Key words: geospatial information; SOA schema; system platform; conceptual model

0 引言

随着我国信息化建设的不断深入,地理信息资源的基础重要性逐渐凸显,对人类社会生产、生活的影响也愈发重要.党和政府高度重视基础地理信息资源的建设和应用,胡锦涛总书记也明确提出“推进数字中国地理空间框架建设,加快信息化测绘体系建设,提高测绘保障服务能力”的要求^[1].通

过对咸阳市实际情况的考察,建立城市地理信息平台有如下的必要性:

(1) 现有地理信息资源整合、更新与完善的需求.

通过把分散的地理信息资源整合到统一的地理信息公共平台中,可以实现图层统一更新和维护的需求,加大数据的重复利用性,避免委办局之间图层数据新旧不齐,并可为城市的数字化管理和应

* 收稿日期:2012-06-02

作者简介:赵 晓(1978—),女,陕西省西安市人,讲师,硕士,研究方向:软件工程,人工智能与信息处理

急处置奠定良好的基础。

(2)专业应用系统和综合应用系统建设对基础地理数据与技术支撑的需求。

城市地理信息平台的建设为长期缺乏统一的共享交换平台与统一的数据共享与服务机制的政府各职能部门的信息化建设带来了新的发展机遇^[2],有利于提高地理信息技术与知识的共享、利用,并在各行各业中得到充分的应用。

(3)各部门业务系统的互联互通和数据共享的需求。

城市地理信息平台的建立,以公用基础地理空间数据为核心,充分发挥在线共享和交换的“滚雪球”效应,形成一个政府部门数据共享与互操作不断扩展的局面,实现平台基础上的信息资源共享和交换而非空间信息的简单拷贝。

(4)空间特征、资源现状与基础设施可视化的需求。

为了更加直观的对城市进行管理,提高管理效率,全面把握和掌控城市的发展和变化,管理者需要对城市及其周边环境的空间特征进行可视化操作,直观的表现出城市管理部门所关注的信息以及企业、公众所感兴趣的信息。

(5)简化资源管理流程、提高资源管理效能,满足政府宏观决策、科学管理、应急指挥的需要。

通过城市地理信息平台的建设,可以方便、有效的整合分散在各职能部门的应急资源,形成完整、统一的综合应急管理体系,为防灾减灾和突发公共事件的指挥、决策提供科技支持与帮助,提高防灾减灾和应对突发公共事件的能力,提高城市应急管理的信息化水平。以上 5 个方面的需求表明城市地理信息平台的建设是迫在眉睫,符合城市发展需求的。

1 SOA 架构基本概念及公用平台体系构架技术原理

SOA(Service-Oriented Architecture)即面向服务的体系结构,是一种先进的、粗粒度、松耦合的体系架构模型^[3]。它将应用程序的不同功能单元(称为服务)通过这些服务之间定义良好的接口和契约联系起来。接口是采用中立的方式进行定义的,独立于实现服务的硬件平台、操作系统和编程语言。这使得构建在各种这类系统中的服务可以以一种统一和通用的方式进行交互。

SOA 的优势在于:(1)利用现有的资源,在该体系结构上将现有的程序功能封装为服务,而不必重新建立整个系统,提高开发的效率。(2)降低集成

和管理复杂性。服务的实现对最终用户完全透明,将基础设施和实现发生的改变所带来的影响降到最低限度。因为复杂性是隔离的,特别是在系统很庞大时优势更为明显。(3)更快地整合和实现。在集成方式的基础上利用已有的资源,减少软件开发周期所需要的时间,更快速的实现新的业务服务的开发。(4)减少成本和更好的重用。SOA 架构的松耦合方式,用户可以根据业务要求更轻松地使用和组合服务,实现更少的重复,增加功能的重用性。

通过对 SOA 架构原理的认识和理解,作者认为在构建空间地理信息公共平台中选用 SOA 架构是合理的、符合客观需要的,在此架构基础上,平台可以更好的将现有的资源整合成可操作的、基于标准的服务,使其能被重新组合和应用,更好、更高效地实现现有城市地理信息平台服务的需求。

2 基于 SOA 的空间地理信息公用平台框架

2.1 系统总体框架设计

空间信息集成不是一个独立的技术实现,而是一个全面的、协同合作的解决方案。通过构建多层次基于 SOA 空间信息服务集,结合 WEB、GIS、XML 等技术标准,实现空间信息的应用系统、业务流程、数据资源等的无缝集成,做到满足多种地理信息整合,具有数据整合能力;实现跨区域、跨专业、跨平台的信息整合、服务整合的能力,为城市规划、建设、管理及空间决策提供支持^[4,5]。其具体实现如图 1 所示。

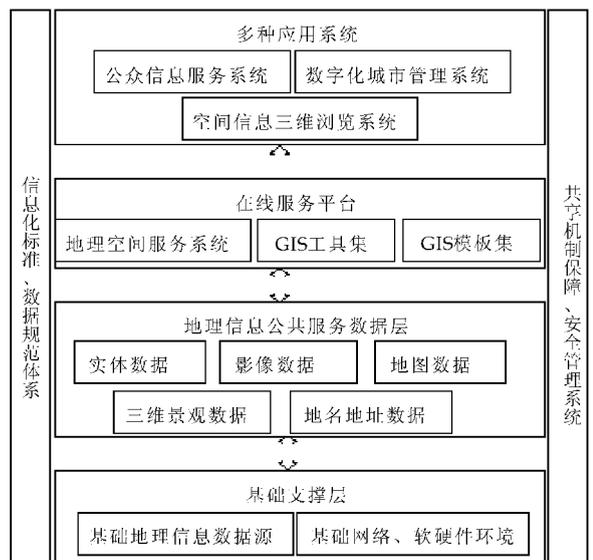


图 1 空间信息系统框架图

应用层:城市地理空间框架建设的目的就是为政府及其部门和企事业单位以及社会公众提供基

础的地图数据和地图操作等服务功能,各应用人员可根据需要申请不同的数据及服务结构,并结合业务数据快速搭建应用系统.主要包括:数字化城市管理系统、地理空间信息三维浏览系统、城市公众信息服务系统、应急指挥示范系统、智能交通指挥示范系统、环境监控与分析示范系统等.

服务层:地理空间服务系统,安全管理系统, GIS 工具集, GIS 模板集等.

地理空间服务系统是面向应用的服务集,通过多源数据共享服务接口,实现异构 GIS 平台间地理空间信息的在线共享服务,主要提供的内容包括:认证服务、目录服务、定制服务、元数据服务、地图应用服务、地理编码服务、数据接口服务、数据发布服务、服务注册管理以及二次开发服务.

GIS 工具包括数据建库、数据采集、二次权限配置、专题权限管理和服务监控管理等,该集为城市地理信息公共平台建设提供数据建库、平台管理两方面使用的工具.可以将某些业务部门提供的典型业务实用工具融合到公共平台中,为其他相关业务部门的系统建设提供地理信息专业分析工具,以满足同类业务系统快速应用搭建的需要.包括的内容:数据建库、数据采集、二次权限配置、专题权限管理和服务监控管理等.

GIS 模板集可以将某些业务部门的典型应用融合到公共平台中,为其他同级业务部门的系统建设提供直接运行部署和二次开发的应用模板,以满足同类业务系统快速应用搭建的需要.包括快速定位模板、图层管理模板、模糊查询模板、空间查询模板和数据采集模板.

安全管理系统主要实现用户、角色、权限、资源、日志等的统一身份认证及授权分布管理,确保地理信息公共平台 7×24 小时安全、稳定及可靠运行.包括辅助应用子系统,空间数据管理子系统和运维管理子系统.

公共服务平台数据层,是在城市基础地理信息数据层的基础上,通过数据提取、扩充和重组等加工过程形成地理实体数据、影像数据、地图数据、地名地址数据和三维景观数据等面向服务的产品数据.

支撑层:包括软件与硬件两部分.其中硬件包括各种服务器、终端设备及各种网络;软件包括操作系统、地理信息服务系统、中间件及数据库管理系统.

2.2 地理空间信息集成框架应用概念模型

城市地理空间框架的建设,能够为城市政府部

门、行业和社会公众提供网络化运行环境下的基础地理信息服务,如地图应用服务、地理编码服务、数据接口服务、数据发布服务等等,实现数据的共享,为各个业务系统的地图应用和技术支撑提供了快速搭建环境.其应用概念模型如图 2 所示.

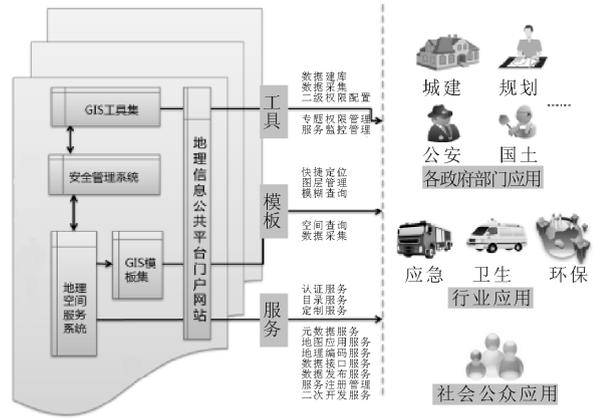


图 2 地理空间信息平台概念模型

3 地理空间信息公共平台的应用

该地理空间信息公共平台为政府各部门、国民经济各行业及公众所提供的空间数据层服务和在线服务层的服务,目前已经在咸阳市的公众信息服务系统、数字化城市管理系统、地理空间信息三维浏览系统、应急指挥等诸多方面得到了试点和应用,在此仅重点介绍公众信息服务系统中的应用.

基于地理空间信息平台的公众信息服务系统,以社会公众对电子地图查询分析服务为主,提供个性化、网络化的电子地图服务.同时,配合建设现代化都市的区域定位,逐步开发相应的专题或主题应用,突出区域特色文化,为经济和社会发展环境起到一定的宣传、服务和优化作用.在电子地图背景上集成便民服务信息、政务公开信息等,为社会公众和企业提供便利的服务,以提高政府的服务能力和公众形象.目前提供的功能服务包括:基础电子地图子系统、在线标准与地图纠错、公交查询、地名查询、三维全景展示服务、地理空间元数据发布服务、市民留言、城市专题应用数据生产与建库等内容.

4 结束语

基于 SOA 的城市地理空间信息公共平台的建设建立了空间框架信息标准规范化体系,创建了数据共享交换服务机制,对现有地理信息资源进行整合,提供了面向产品的数据层服务和在线应用服



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0093-04

基于 TDL 信道模型的 CDMA 导频信号检测

屈保平,王华剑,景占荣

(西北工业大学 电子信息学院,陕西 西安 710129)

摘要:针对利用 CDMA 导频信号无源定位问题,建立节拍延迟线(TDL)信道模型,并利用贝叶斯线性模型建立了基于奈曼-皮尔逊(NP)准则的最佳检验统计量,同时根据导频信号的特性并利用数学工具使其在允许条件下最简化.然后构建了基于相关接收理论的最佳检测系统,以信噪比的渐变为参变量,求解接收机检测概率、虚警概率的解析表达式,并对系统检测性能进行仿真,并与瑞利信道进行比较.仿真结果表明,相同条件下 TDL 信道好于瑞利信道,当信噪比达到 20 dB 时,信道模型具有理想的检测性能.

关键词:TDL 信道模型;最佳统计量;检测概率

中图分类号:TN914

文献标识码:A

The CDMA pilot signal detection based on TDL channel model

QU Bao-ping, WANG Hua-jian, JING Zhan-rong

(College of Electronic Information Engineering, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: The paper establishes TDL channel model about multi-path transmission, and get the best test statistics based on NP criteria and white gauss nosie. According to the characteristics of pilot signal and by the use of mathematical tools it was simplified. Then the paper establishes the best test detection system based on related theory. When using signal noise rate as variable, it can be gained for the analytical expression of the probability of detection and the false probability of receiver. Finally the paper simulates to the detection performance of system. Comparisons is made with Rayleigh channel. Simulation shows that the TDL channel outperforms Reyleigh channel in the same condition and the channel model has a ideal performance of detection when the received SNR is over 20 dB.

Key words: TDL channel model; test statistics; probability of detection

0 引言

利用民用移动通信 CDMA 蜂窝网导频信号的特点,在基站坐标已知的情况下,当运动目标同时接收到四个以上基站导频信号时,通过提取导频信号的到达时差(TDOA),可求得其三维位置信息.由于无线信道的复杂性和和多径效应,会造成信号

的衰落和时延扩展^[1-3],严重影响接收信号的质量.因此建立一个好的信道模型,可以减小信号的衰落和时延扩展.本文将无线信道看作随机信道,将接收信号看作为一个随机过程,并将导频信号的检测建立在随机信号检测理论的基础上,对CDMA导频

* 收稿日期:2012-05-22

基金项目:航天支撑技术基金(N7CH0004);航天科技创新基金(N7CH0003)

作者简介:屈保平(1979-),男,陕西省西安市人,在读博士研究生,研究方向:雷达信号处理,数据整合和无源定位

信号建立节拍延迟线(TDL)信道模型,并展开 θ 了研究,建立了基于奈曼-皮尔逊(NP)准则的最佳接收机,并研究了接收机工作特性(ROC).

1 TDL 信道模型

TDL(节拍延迟线)信道模型^[4]如图 1 所示,其输入输出可描述为

$$s[n] = \sum_{k=0}^{p-1} h[k]u[n-k] \quad (1)$$

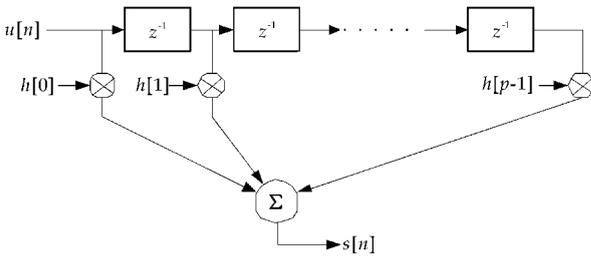


图 1 节拍延迟线(TDL)信道模型

其中的加权 $h[k]$ 通常是未知的,当信道特性变化时, $h[k]$ 随时间变化.如果这种变化随时间变化缓慢,那么在信号间隔上,我们可以假定它们为常数,就可以用线性函数来描述.另外,尽管节拍加权是未知的,但是它们的平均功率可根据物理散射理论分析确定^[5-6].即假定加权是零均值且 $\text{var}(h[k]) = \sigma_k^2$ 的随机变量.而且假定散射是不相关的,即对于 $i \neq j, \text{cov}(h[i], h[j]) = 0$. 这样的模型称为不相关散射模型,而信道模型称为随机线性时不变信道系统.

由上面的假设有

$$\mathbf{h} = \begin{bmatrix} h[0] \\ h[1] \\ \vdots \\ h[p-1] \end{bmatrix} \sim \mathbf{N}(\mathbf{0}, \mathbf{C}_h) \quad (2)$$

其中 $\mathbf{C}_h = \text{diag}(\sigma_0^2, \sigma_1^2, \dots, \sigma_{p-1}^2)$, 发射信号 $u[n]$ 是已知的,随机信道的影响使得接收信号也是随机的.所以输出信号为

$$x[n] = s[n] + w[n] = \sum_{k=0}^{p-1} h[k]u[n-k] + w[n] \quad (3)$$

其中 $w[n] \sim \mathbf{N}(0, \sigma^2)$.

2 贝叶斯线性模型

由(3)式可得观测量的矢量形式可表示为

$$\mathbf{x} = \mathbf{H}\boldsymbol{\theta} + \mathbf{w} \quad (4)$$

其中 $\mathbf{x} = [x[0], x[1], \dots, x[N-1]]^T, \mathbf{H}$ 是已

知的 $N \times p$ 观测矩阵, $\boldsymbol{\theta}$ 是 $p \times 1$ 的随机矢量, $\boldsymbol{\theta} \sim \mathbf{N}(0, \mathbf{C}_\theta), \mathbf{w}$ 是 $N \times 1$ 的噪声矢量, $\mathbf{w} \sim \mathbf{N}(0, \sigma^2 \mathbf{I})$, 且与 $\boldsymbol{\theta}$ 独立. 检测问题成为

$$H_0 : \mathbf{x} = \mathbf{w}$$

$$H_1 : \mathbf{x} = \mathbf{H}\boldsymbol{\theta} + \mathbf{w}$$

其判决准则为

$$T(\mathbf{x}) = \mathbf{x}^T \mathbf{H} \mathbf{C}_\theta \mathbf{H}^T (\mathbf{H} \mathbf{C}_\theta \mathbf{H}^T + \sigma^2 \mathbf{I})^{-1} \mathbf{x} > \gamma'$$

NP 检测器判为 H_1 .

3 基于 NP 检测准则的最佳统计量

如果输入信号在 $[0, k-1]$ 上是非零的,那么输出信号在 $[0, k+p-2]$ 上是非零的.令输出信号有效长度 $N = K + p - 1$, 其中 p 表示信号的维数, 则

$$H_0 : x[n] = w[n] \quad n = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

$$H_1 : x[n] = s[n] + w[n] \quad n = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

而且由于选择的信道模型是线性的,我们可以利用贝叶斯线性模型,参见公式(4).举例来说,对于 $n = 0, 1, 2, 3, 4; k = 2; p = 4$, 我们有 $N \times p = (K + p - 1) \times p = 5 \times 4$ 的矩阵 \mathbf{H} 为

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} u[0] & 0 & 0 & 0 \\ u[1] & u[0] & 0 & 0 \\ 0 & u[1] & u[0] & 0 \\ 0 & 0 & u[1] & u[0] \\ 0 & 0 & 0 & u[1] \end{bmatrix} \quad (5)$$

公式(5)等同于当 $i = 0, 1, 2, \dots, N-1, j = 0, 1, 2, \dots, p-1$ 时, $[\mathbf{H}]_{ij} = u[i-j]$, 以及 $p \times 1 = 4 \times 1$, TDL 加权矢量为

$$\boldsymbol{\theta} = [h[0] \ h[1] \ h[2] \ h[3]]^T.$$

结合举例,并参见公式(2),由于 $\boldsymbol{\theta} = \mathbf{h} \sim \mathbf{N}(0, \mathbf{C}_h)$, 因此假定 $\boldsymbol{\theta}$ 与 \mathbf{w} 是独立的.所以,应用贝叶斯线性模型,有如下判决:

$$T(\mathbf{x}) = \mathbf{x}^T \mathbf{H} \mathbf{C}_h \mathbf{H}^T (\mathbf{H} \mathbf{C}_h \mathbf{H}^T + \sigma^2 \mathbf{I})^{-1} \mathbf{x} > \gamma'$$

则 NP 检测器判 H_1 .

对于本文研究的问题,考虑到 CDMA 的导频信号为伪随机序列,这个序列具有这样的性质,就是它的自相关函数近似为一个冲击信号,即:

$$r_{uu}[k] = \frac{1}{K} \sum_{n=0}^{K-1-|k|} u[n]u[n+|k|] \approx \sigma_u^2 \delta[k] \quad (6)$$

其中 $\sigma_u^2 = \frac{1}{K} \sum_{n=0}^{K-1} u^2[n] = \frac{\epsilon}{K}$, ϵ 为接收信号的能量.于是,由于 \mathbf{H} 的列是错列形式,因此它们近似是正交的,故而 $\mathbf{H}^T \mathbf{H} \approx \epsilon \mathbf{I}$. 根据矩阵求逆引理

对式(6)进行简化得

$$(\sigma^2 \mathbf{I} + \mathbf{H}\mathbf{C}_h\mathbf{H}^T)^{-1} = \frac{1}{\sigma^2}\mathbf{I} - \frac{1}{\sigma^4}\mathbf{H}\left(\frac{\mathbf{H}^T\mathbf{H}}{\sigma^2} + \mathbf{C}_h^{-1}\right)^{-1}\mathbf{H}^T$$

所以

$$\begin{aligned} T(\mathbf{x}) &= \mathbf{x}^T\mathbf{H}\mathbf{C}_h\mathbf{H}^T\left[\frac{1}{\sigma^2}\mathbf{I} - \frac{1}{\sigma^4}\mathbf{H}\left(\frac{\mathbf{H}^T\mathbf{H}}{\sigma^2} + \mathbf{C}_h^{-1}\right)^{-1}\mathbf{H}^T\right]\mathbf{x} \\ &= \mathbf{x}^T\mathbf{H}\left[\frac{\mathbf{C}_h}{\sigma^2} - \frac{\epsilon}{\sigma^4}\mathbf{C}_h\left(\frac{\epsilon}{\sigma^2}\mathbf{I} + \mathbf{C}_h^{-1}\right)^{-1}\right]\mathbf{H}^T\mathbf{x} \end{aligned}$$

令 $\mathbf{E} = \frac{\mathbf{C}_h}{\sigma^2} - \frac{\epsilon}{\sigma^4}\mathbf{C}_h\left(\frac{\epsilon}{\sigma^2}\mathbf{I} + \mathbf{C}_h^{-1}\right)^{-1}$, 则 \mathbf{E} 是对角阵, 对

于 $i=0, 1, 2, 3, \dots, p-1$, $[\mathbf{E}]_{ii} = \frac{1}{\epsilon + \frac{\sigma^2}{\sigma_i^2}}$, 而且

$$\mathbf{H}^T\mathbf{x} = \begin{bmatrix} \sum_{n=0}^{K-1} x[n]u[n] \\ \sum_{n=1}^K x[n]u[n-1] \\ \vdots \\ \sum_{n=p-1}^{K+p-2} x[n]u[n-p+1] \end{bmatrix}$$

可以看作数据 $x[n]$ 与输入信号 $u[n]$ 的每个延迟值的相关。令

$$z[k] = \sum_{n=k}^{K-1+k} x[n]u[n-k]$$

最终有 $T(\mathbf{x}) = \sum_{k=0}^{p-1} \frac{1}{\epsilon + \frac{\sigma^2}{\sigma_k^2}} z^2[k]$

或者如果

$$T(\mathbf{x}) = \sum_{k=0}^{p-1} \frac{\epsilon\sigma_k^2}{\epsilon\sigma_k^2 + \sigma^2} \left(\frac{z[k]}{\sqrt{\epsilon}}\right)^2 > \gamma''$$

则判 H_1 , 整个检测系统如图 2 所示, 它可以看作是一个最佳非相干多路径组合器。对于强的路径, 或者 $\epsilon\sigma_d^2 \gg \sigma^2$, 我们给平方相关输出更重的加权, 加权系数实际上是维纳滤波器的加权。

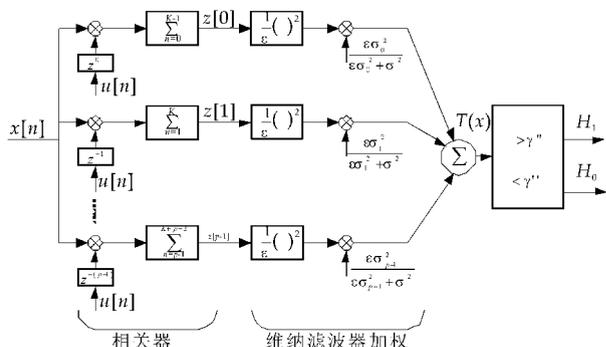


图 2 随机 TDL 信道模型

4 TDL 信道检测性能分析与仿真

仿真条件为 $p=4, \sigma_0^2 = \sigma_3^2 = 1/8, \sigma_1^2 = \sigma_4^2 = 3/8$,

则平均接收信号能量为 $\epsilon = E\left(\sum_{n=0}^{N-1} s^2(n)\right)$

经计算得

$$\epsilon \approx \sum_{k=0}^{p-1} \sigma_k^2$$

可以证明虚警概率

$$\begin{aligned} P_{FA} &= -\frac{\frac{\epsilon}{\sigma^2} + 3}{3} \exp\left[-\frac{\gamma''\left(\frac{\epsilon}{\sigma^2} + 6\right)}{2\epsilon}\right] \\ &\quad + \frac{\frac{\epsilon}{\sigma^2} + 6}{3} \exp\left[-\frac{\gamma''\left(\frac{\epsilon}{\sigma^2} + 3\right)}{2\epsilon}\right] \end{aligned}$$

令 $\gamma''' = \gamma''/\epsilon$, 并注意 $\epsilon \approx \epsilon$, 则

$$\begin{aligned} P_{FA} &= -\frac{\frac{\bar{\epsilon}}{\sigma^2} + 3}{3} \exp\left[-\frac{\gamma'''\left(\frac{\bar{\epsilon}}{\sigma^2} + 6\right)}{2}\right] \\ &\quad + \frac{\frac{\bar{\epsilon}}{\sigma^2} + 6}{3} \exp\left[-\frac{\gamma'''\left(\frac{\bar{\epsilon}}{\sigma^2} + 3\right)}{2}\right] \end{aligned}$$

检测概率

$$P_D = -\exp(-3\gamma''') + 2\exp(-3\gamma'''/2)$$

对检测概率进行仿真, 结果如图 3 所示。

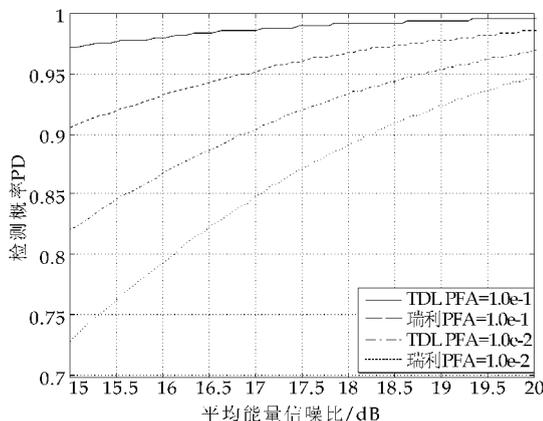


图 3 导频信号通过随机 TDL 信道和瑞利信道的检测性能

由图 3 可见, TDL 信道的性能类似于瑞利衰落信道^[7,8], 随着信噪比的增大, 接收机的检测性能越来越好, 在低的能量信噪比 (ENR) 时检测性能非常差, 而在高的能量信噪比时有明显改善, 相比瑞利信道, 在相同能量信噪比条件下, TDL 信道检测性能明显好于瑞利信道。一般当信噪比达到 20 dB 以上时, 就具有比较理想的检测性能。对于

CDMA导频信号,对应于接收信噪比为 20 dB,当传播环境为开阔地时,传播距离可以达到实际要求.

5 结论

本文针对 CDMA 导频信号无源定位问题,建立多路径传播的信道模型(TDL),利用贝叶斯线性模型建立了基于奈曼-皮尔逊(NP)准则的最佳检验统计量,根据导频信号的特性并利用数学工具使其在允许条件下最简化.构建基于相关接收机理论的最佳检测系统.

然后,以信噪比的渐变为参变量,求解接收机检测概率、虚警概率的解析表达式,并对系统检测性能进行仿真.同时,与瑞利信道进行了比较.仿真结果表明,在相同条件下,TDL 信道明显好于瑞利信道,该模型在信噪比达到 20 dB 以上时,就具有理想的检测性能.

参考文献

[1] 张小飞,越瑞娜,徐大专.大时延扩展 CDMA 信道下空时多用户检测[J].南京航空航天大学学报,2007,39(2):

204-207.

[2] Sidiropoulos N D,Dimic G Z. Blind multiuser detection in W-CDMA systems with large delay spread[J]. IEEE Signal Processing Letters,2001,8(3):87-89.

[3] Mc Guire M,Sima M. Parallel detection of Mc-CDMA in fading[J]. IEEE Transactions on Wireless Communications,2009,8(12): 5 916-5 927.

[4] Steven M Kay. 罗鹏飞,张文明译.统计信号检测基础-估计与检测理论[M].北京:电子工业出版社,2003:364-368.

[5] Oestges C,Erceg V,Paulraj A J. A physical scattering model for MIMO macrocellular broadband wireless channels[J]. IEEE Journal on Selected Areas in Communications,2003,21(5): 721-729.

[6] Imperatore P,Iodice A,Riccio D. Physical meaning of perturbative solution for scattering from and through multilayered structures with rough interfaces [J]. IEEE Transactions on Antennas and Propagation,2010,58(80): 271-272.

[7] 朱秋明,徐大专,陈小敏.非相关瑞利衰落信道的改进模型[J].南京航空航天大学学报,2009,41(4): 536-538.

[8] Yu XiangBin,Dong Tao,Bi GuangGuo. Performance of multiuser CDMA system with space-time block coding in MIMO rayleigh fading channels[J]. Science in China Series F:Information Science,2009,52(12):2 296-2 307.

(上接第 92 页)

务层,它是城市信息化建设不可或缺的支撑和保障,有利于提升城市整体管理水平,增强科学决策、应急保障处置、公共服务等方面的能力,有利于实现城市信息资源共享和避免重复投资,对促进城市经济社会发展具有十分重要的作用.

参考文献

[1] 梁 爽.基于 SOA 的云计算框架模型的研究与实现[J].

计算机工程与应用,2011,47(35):92-94.

[2] 布 朗. SOA 实践指南-应用整体架构[M].北京:机械工业出版社,2009.

[3] 蒋 捷.应对地理信息在线服务需求建设国家地理信息公共服务平台[J].地理信息世界,2009,6(3):92-94.

[4] 杨伯钢,冯学兵.城市地理空间框架建设技术体系研究[J].测绘科学,2007,32(1):36-39.

[5] 邱儒琼,陈彩军.湖北省地理信息公共服务平台的总体设计探索[J].地理空间信息,2010,8(6):5-7.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0097-05

基于遗传算法的 Web 服务发现优化模型研究

杜经纬

(运城学院 计算机科学与技术系, 山西 运城 044000)

摘要:传统的 Web 服务技术标准主要是基于 UDDI, 运用简单分类和关键词匹配提供服务发现, 降低查准率、查全率, 以及服务复用和组合的兼容性. 通过 Web 服务模式并结合遗传算法, 探讨了一种基于 Web 服务的相似性、服务质量(QoS)、匹配度、评级和可行性等特征的多目标优选模型, 为 Web 服务提供有效的发现方法.

关键词: Web 服务; 服务发现; 服务质量; 优化模型; UDDI

中图法分类号: TP393

文献标识码: A

Research of optimization of Web service discovery model based on genetic algorithm

DU Jing-wei

(Department of Computer Science and Technology, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China)

Abstract: Traditional Web services, which are mainly technical specifications based on UDDI, Classification and the use of simple keyword matching to provide service discovery. Reduce the precision rate, recall rate, and service reuse and composition of the compatibility. basing on Web service models and in combination with genetic algorithm, In the paper, forward a multi-target optimization selection model based on similarity, QoS, matching degree, rating and feasibility of Web services, and provides an effective method for Web service discovery.

Key words: Web service; service discovery; quality of service; optimization model; UDDI

0 引言

要实现服务共享和以服务结构为中心的系统复用, 关键是探寻满足客户需求的 Web 服务. 因此, 无论学术界或行业领域均对 Web 服务的发现予以密切关注. Web 服务发现的主要过程是服务匹配. 传统的 Web 服务匹配是通过搜索关键词对 UDDI 方面的服务名称、身份、特点和其他注册信息来实现的, 以致查全率太低而使得所调用服务的

质量和自动服务组合均无保障^[1,2].

实际上, 在一些重大行业的应用方面, 已经对具体领域的抽象服务的功能单元的具体特点进行介绍. 在实现组合时, 符合上述特点的具体服务有多种. 所谓抽象服务, 即在功能上与其对应的具体服务相等的服务. 因此, 要实现对具体服务方面的合适 Web 服务的发现, 主要是通过非功能特点

* 收稿日期: 2012-06-15

基金项目: 山西高校科技研究开发项目(20091150)

作者简介: 杜经纬(1979—), 男, 山西省芮城县人, 硕士, 讲师, 研究方向: 计算机网络与信息安全

(即服务质量)来实现. 例如, 用户可以选择最低廉又最快捷的服务, 或两者有其一的服务来实现.

为了优化基础架构的 QoS 意识的 Web 服务选择, 本文为 Web 服务的发现提出了一种优化的服务模型.

1 QoS 参数的定义

鉴于不同 Web 服务的多项服务执行方案可解决相同的查询问题, 有必要对所有可能的执行方案制定恰当的最优 Web 服务的选择标准. 常见并已确定的 QoS 标准有: 执行时间、服务费、可用性和可靠性. 但具体应用过程中, 要根据实际需要到 QoS 标准重新界定. 本文采取可扩展本体技术确定了专用 QoS 标准. 每个 Web 服务包含一系列运算, 其中的最小调用单元 Operation. Web 服务 (WS) 的 QoS 运算定义如下:

$$QoS(ws, op) = \langle T(ws, op), C(ws, op), A(sw, op), U(ws, op) \rangle \quad (1)$$

这里, $T(ws, op)$ 是执行时间, $C(ws, op)$ 是费用, $R(ws, op)$ 是可靠性, $A(ws, op)$ 是可用性, $U(ws, op)$ 是 QoS 标准, 定义为 $(U_1(ws, op), U_2(ws, op), \dots, U_n(ws, op))$, 即, 由 n 个用户界定的带有多个特点的向量. 为便于创建并求解 QoS 模型, WS 的调用运算表示为 Task t , 上述 QoS 模型可简化成下列一个 5-元集合:

$$QoS(t) = \langle T(t), C(t), R(t), A(t), U(t) \rangle \quad (2)$$

每个质量标准存在对应的计算、评价方法. 每个 QoS 模型也存在一个整体评价方法. 优化操作过程的目的在于使以下各个 QoS 参数最大或最小.

(1) 响应时间 (T): 即服务操作调用后所需的平均复原时间, 包括服务计算时间 (T_{com})、中间处理时间 (T_{mid}) 和往来通信时间 (T_{net}).

总响应时间:

$$T(t) = T_{com}(t) + T_{mid}(t) + T_{net}(t) \quad (3)$$

(2) 服务费 (C): 即 Web 服务用户必须支付的调用每项服务所需的费用.

(3) 可靠性 (R): 即可使用服务操作的概率, 定义为

$$R(t) = MTTF(t) / (MTTF(t) + MTTR(t)) \quad (4)$$

其中, $MTTF(t)$ 是平均无故障时间; $MTTR(t)$ 是平均修复时间.

(4) 可用性 (A): 即 Web 服务正常运行的概率, 概率越大, 可用性越高. 因 Web 服务是根据次数来调用的, 故可采用离散时间模型来表示可用性

$$A(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n \delta(t)_i}{n} \quad (5)$$

其中

$$\delta(t)_i \text{ 定义为: } \delta(t)_i = \begin{cases} 1, & \text{不, 操作返回成功} \\ 0, & \text{其他} \end{cases}$$

(5) 用户定义 (U): 即服务用户界定的 QoS 标准, 如声誉、安全性和互操作性. 优化目标是使负参数 (如响应时间和费用) 最小, 使正参数 (如可用性和可靠性) 最大. 本文的目的之一是运用遗传算法, 尽快研究出针对抽象服务的具体服务, 从而建立起组合服务的流程. 这就需要满足以下条件:

(a) 满足基于服务水平协议 (SLA) 的 QoS 限制条件: 如, 服务用户的预算可能有限, 以致服务费可能受限或响应时间不得超出具体约定. 有时, 局部受限如预算有限, 以及全局受限如总响应时间这两个条件需要同时满足.

(b) 实现一些特殊 QoS 参数的具体功能的优化: 如用户可能会在维持最低费用的同时寻求最短的响应时间. 这时, 应关注带有 N 项抽象服务 (运算) 的组合服务 $S = \{ws_1, ws_2, \dots, ws_N\}$, 其结构取决于多个工作流. 每个单元 ws_i 与 M 项具体服务 csi_1, \dots, csi_M 有关, 它们功能相当.

在探讨如何通过遗传算法找出最优解之前, 必须先介绍如何计算一项组合服务的 QoS, 首先从元服务的 QoS 特点的计算探讨^[3].

2 组合服务的 QoS 计算及评级

组合服务的 QoS 的计算方法与文献[4]的方法一样, 工作流程的描写语言仅限于 BPEL4WS. 对于工作流里的一个 Switch 结构, 每个 Case 陈述记录为一个可能选项.

表 1 给出了单个流程结构的 QoS 特征的聚合函数. 对组合服务进行介绍是组合服务的具体应用事例, 其中的每个抽象服务与对应的具体服务有

关. 总 QoS 可以根据表 1 中的法则计算得出. 尽管已明确界定了一些标准的 QoS 特征的聚合函数^[5], 但其他特征取决于具体应用的那些特征, 可能需要根据抽象运算的本体库由用户来自定义. 用

户也需对单个工作流的聚合函数进行设定(如表 1 最后一行), 然后像标准的 QoS 特征那样发布到服务注册中心的 WS-QoS 库.

表 1 单个流程结构的 QoS 特征计算的聚合函数

QoS 属性	序列	交换	流程
$T(t)$	$\sum_{i=1}^m T(t_i)$	$\sum_{i=1}^n P_{ai} \times T(t_i)$	$\text{Max}\{T(t_i) \mid i \in \{1, 2, k, p\}\}$
$C(t)$	$\sum_{i=1}^m C(t_i)$	$\sum_{i=1}^n P_{ai} \times C(t_i)$	$\sum_{i=1}^m C(t_i)$
$A(t)$	$\sum_{i=1}^m A(t_i)$	$\sum_{i=1}^n P_{ai} \times A(t_i)$	$\sum_{i=1}^m A(t_i)$
$R(t)$	$\sum_{i=1}^m R(t_i)$	$\sum_{i=1}^n P_{ai} \times R(t_i)$	$\sum_{i=1}^m R(t_i)$
$U(t)$	$f_j(U(t_i)), i \in \{1, 2, k, m\}$	$f_B(p_{ai}, U(t_i)), i \in \{1, 2, k, n\}$	$f_F(U(t_i)), i \in \{1, 2, k, p\}$

一个 Web 服务在其服务周期内会不断变化, 因此, 无法完全对 SLA 规定的 QoS 参数进行界定. 通常情况下, 多数用户会接受 QoS 参数的实际值与界定值之间的细微偏差, 但是, 若偏差过大, 则说明 Web 服务功能的性能下降. 因此, 系统需要对所调用的 Web 服务的 QoS 参数进行监控. 实际上, 对 QoS 参数的变化进行监测有助于对 Web 服务进行评价, 这对优化运算也起着重要作用^[6].

当用户挑选并调用一项 Web 服务运算时, 系统会检测预期 QoS 与实际发布的 QoS 之间的距离, 由此, QoS 的距离便等于所有 QoS 参数偏差(或倒数)的加权和. 假设 pQ_i 和 dQ_i 分别是 QoS 的第 i 个参数的预期值和实际发布值, pos 和 neg 分别是最大、最小值下的 QoS 参数序列数集, ω_i 是向整合者(或用户)提供服务的具体 QoS 特性方面的重要性, 那么 QoS 距离即 D_{QoS} 可以由以下公式计算得出:

$$D_{QoS} = \sum_{i \in pos} \omega_i (dQ_i(op) - pQ_i(op)) + \sum_{i \in neg} \omega_i \left[\frac{1}{dQ_i(op)} - \frac{1}{pQ_i(op)} \right] \quad (6)$$

根据以下公式计算得 Web 服务的评级

$$\text{Ranting}(op) = \begin{cases} 0.5 + \frac{1}{1 + e - q(D_{QoS}(op) - \theta_-)}, & D_{QoS}(op) < \theta_- \\ 1, & \theta_- \leq D_{QoS}(op) \leq \theta_+ \\ 0.5 + \frac{1}{1 + e - q(D_{QoS}(op) - \theta_+)}, & D_{QoS}(op) < \theta_+ \end{cases} \quad (7)$$

在公式(7)中, 负阈值 θ_- 和正阈值 θ_+ 分别又称为置信下限和置信上限; q 是 QoS 距离波动的调整因子, 其值通常为 1. 根据公式, 若一项 Web 服务的 QoS 距离位于 SLA 规定的 QoS 参数波动区间 (θ_-, θ_+) , 那么, 结果就是正常评级; 若 QoS 距离小于负阈值 θ_- , 则评级下降; 反之, 则上升. 通过给每个参数分配评级结果, 可以逐一对每项服务的 QoS 进行计算. 然后, 根据每个参数的评级结果, 将加权分配给目标函数里对应的 QoS 或对所有评级进行求和, 最后得出整个优化公式.

迄今为止, Web 领域已有多种评级体系, 主要是通过用户反馈来实现, 包括用户产品、服务评价以及供应商的个人经验这几方面. 本文选取专门机构对 Web 服务运算的调用进行监控, 从而可定期更新和提取服务评级.

3 目标函数及优化限制条件

一项 Web 服务能否顺利发挥其功能主要取决于 QoS. 因此, 优化的目标在于挑选并应用 QoS 参数最优的 Web 服务. 此外, 参数评级和匹配度(MD)可对服务功能的成功发挥了进一步定义. 因此, 3 个衡量标准即预期 QoS 参数、评级和匹配度可用来描写查询操作所涉及的任意 Web 服务操作. 下文会做详细探讨.

目前, 据 QoS 参数来计算一项操作的综合质

量的方法多种多样. 简单的加权法, 广泛应用于决策过程, 与一些较复杂的计算法相比^[7], 其生成的结果十分接近排序结果. 该法包括 3 个步骤, 操作质量是各个值求和, 在最后一步得出:

(1) 规范 L 个不同的 QoS 参数以使得相互可比较;

(2) 将用户自定义的加权 ω_i 应用到查询操作的每个 QoS 参数, 设 $\omega_i > 0$;

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^L \omega_i &= 1 \\ \omega_i &= 1 \end{aligned} \quad (8)$$

(3) 对每个参数的加权、规范的 QoS 参数进行求和.

为了便于分析某个查询过程的每个抽象运算 op_j (与相匹配的具体服务阵列的项目指数相对应), 最大目标函数 $f_j(op_j)$ 可表示为:

$$f_j(op_j) = \text{rating}(op_j) \times \text{mod}(op_j) \times \left[\sum_{i \in \text{neg}} \omega_i N_i(op_j) + \sum_{i \in \text{pos}} \omega_i P_i(op_j) \right] \quad (9)$$

其中:

$$N_i(op_j) = \begin{cases} \frac{PQ_i^{\max}(op_j) - PQ_i(op_j)}{PQ_i^{\max}(op_j) - PQ_i^{\min}(op_j)}, PQ_i^{\max}(op_j) - PQ_i^{\min}(op_j) \neq 0 \\ 1, \text{otherwise} \end{cases} \quad (10)$$

$$P_i(op_j) = \begin{cases} \frac{PQ_i(op_j) - PQ_i^{\min}(op_j)}{PQ_i^{\max}(op_j) - PQ_i^{\min}(op_j)}, PQ_i^{\max} - PQ_i^{\min} \neq 0 \\ 1, \text{otherwise} \end{cases} \quad (11)$$

这里, $PQ_i^{\max}(op_j)$ 是与相同抽象运算 op_j 相匹配的所有具体运算的第 i 个 QoS 参数的最大值, $PQ_i^{\min}(op_j)$ 则是最小值. 规范化目标 $f_j(op_j)$ ($j=1, 2, \dots, N$), 并设 $f_j^{\max}(op_j)$ 与 $f_j^{\min}(op_j)$ 分别是 $f_j(op_j)$ 的最大值和最小值, 得出线性规范化目标 $v_j(op_j)$ 是

$$v_j(op_j) = \frac{f_j(op_j) - f_j^{\min}(op_j)}{f_j^{\max}(op_j) - f_j^{\min}(op_j)} \quad (12)$$

若 α_j 是 op_j 的加权, 满足条件 $\alpha_j > 0$,

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1 \quad (13)$$

当 $c_i(g)$ 是相关查询的限制性条件时, $c_i(g)$ 可从查询(等式条件)或由抽象运算(不等式条件)界定的范围直接计算得出, 那么, 查询过程的可行性解向量 $g = (op_1, op_2, \dots, op_N)$ 也就是下列多目标优化问题的解:

$$\begin{aligned} \max F(g) &= \sum_{j=1}^N \alpha_j v_j(op_j) \\ g &\geq 0 \end{aligned} \quad (14)$$

$$s, t, c_1(g) \geq 0, i = 1, 2, \dots, k$$

4 基于遗传算法的检索策略

遗传算法实际上是群组迭代进行不断优化的一个过程. 与线性整数规划不同的是, GA 不对目标函数和限制性条件的线性化加以限制, 故优化模型可采用各种可能的 QoS 特征(甚至是个性化特征). 为了通过 GA 进行求解, 首先, 需要找出合适的遗传集对问题进行编码. 本文的遗传集表示为一个整数阵列, 其中的项目数等于相关抽象服务的个数, 每个元包含一个与抽象服务相匹配的具体服务阵列的项目指数.

交叉算子是标准的两点交叉, 而变异算子随机挑选抽象服务(即在遗传集挑选位置), 并随机使用其它可行的具体服务来取代对应的具体服务. 显然, 仅存在一项可用具体服务的抽象服务可以通过 GA 演变来获取. 要选择什么样的算子可通过传统的轮盘赌法来实现, 这里, 我们假设个体 i 存在适应度 $\text{Fitness}(i)$, 那么, i 被选中的概率 P_i 是:

$$P_i = \text{Fitness}(i) / \sum_{i=1}^{\text{popsize}} \text{Fitness}(i) \quad (15)$$

在子代个体生成后, 遗传算法也可采纳最佳个体保存法, 即, 如果子代里适应度最高的个体的适应度比父代里最佳个体的适应度要低, 那么, 父代里的那个最佳个体将转移并保存到子代里. 随后的问题是设计一个适应度函数, 最大限度地提高某些 QoS 属性(如可靠性), 同时降低其他属性(如成本). 采取用户自定义的 QoS 特征时, 将由流程设计人员来制定适应度函数的要求. 此外, 适应度函数必须对无法满足限制性条件的个体进行惩罚以推动演变. 假设原始群组(假定大小为 m) 满足公式(15)里的限制性条件, 结合问题方面的编码和遗传算子, 显然可以满足限制性条件 $g \geq 0$. 因此, 得出罚函数:

$$H(g) = \sum_{i=1}^N c_i(g) \times y_i \quad (16)$$

这里因子 y_i 指代:

$$y_i = \begin{cases} 0, & c_i(g) \geq 0 \\ 1, & c_i(g) \leq 0 \end{cases} \quad (17)$$

那么,附带罚函数的遗传集 g 的适应度可表示为:

$$\text{Fit}(g) = F(g) + rH(g) \quad (18)$$

在公式(18)中, r 是罚函数的惩罚因子,且 $r > 0$.

最后,根据下线表现,必须对 GA 的优化法则进行界定:

$$PF(T) = \left[\sum_{t=1}^T f(*, t) \right] / T \quad (19)$$

这里, T 是当前计算出现的代数, $f(*, t) = \max\{f(1, t), f(2, t), \dots, f(m, t)\}$, 即第 t 代最佳个体的适应度. 该函数反映了经平稳调整后的群组里的最优个体的适应度变化情况, 展现了个体的演变能力和 GA 的搜索能力, 接近收敛值, 因此 $PF(T+1) - PF(T) < \epsilon$ 可被视为循环终止的条件之一. 为研究方便, 设 $\epsilon = 1.0 \times 10^{-5}$, 为了防止因群组过大而致搜索时间过长但要获取到精确度好的搜索结果, 设最大代数为循环终止的另一个条件.

5 研究实验与结论

通过模拟实验对优化模型的表现进行了鉴定, 设酒店预订服务为目标, 用户根据需要搜索所需服务内容. 实验假设基于本体的所有推论已经完成, 登记处已存在酒店服务的对应记录, 输入 Oracle 数据库进行模拟. 查全率和查准率的对比结果如图 1 所示.

图 1 利用公式(19)里的下线表现来反映经调整后的群组里的最佳个体的适应度变化情况, 以及个体的演变能力和 GA 的搜索能力. 由图可见, 所有 3 个不同的适应度函数均可确保 GA 找到满足限制性条件的解, 同时, 又能为全局 QoS 参数提供全面优化.

服务发现的主要过程是服务匹配. 匹配算法的目标是实现所提供服务和所需服务之间的语义匹

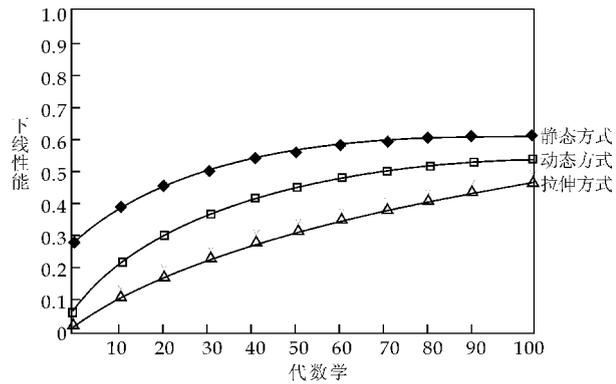


图 1 下线性能的演变

配, 即根据信息的语义描述的分析结果来判定匹配度和相似度, 从而找出用户需求的最佳服务. 通常而言, 用户所需的服务会不同, 对如何界定一项服务, 用户与提供商之间未事先达成一致, 如果匹配标准制定得过于严格, 就不利于体现匹配的共性. 实验证明, 本文所采用的 GA 效果良好, 可在规定的时限内求得最优解. 同时, 实验还证实了所选用的适应度函数拉伸法的合理性和恰当性.

参考文献

- [1] Jia Yu, Rajkumar Buyya. A Novel architecture for realizing grid workflow using tup leSpaces[C]. Fifth IEEE / ACM International Workshop on Grid Computing, 2004, (8):119-128.
- [2] Hong Fen, Lu Wang, Hui Yang. Grid workflow technology and its application in teacher professional development [J]. Audio-Visual Education Research, 2007, (4): 124-129.
- [3] Yuan Ying-Chun, Li Xiao-Ping, Wan Qian, et al. Bottom level based heuristic for workflow scheduling in grids[J]. Computers, February, 2008, (2):68-74.
- [4] M. Srinivas, L. M. Patnaik. Genetic algorithms: a survey [C]. IEEE Comput, 1994, (27):17-26.
- [5] Wang Xiao-ping, Cao Li-ming. Genetic algorithm[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2002.
- [6] Wu Xiong-qi, Zeng Wen-hua. Grid resource scheduling algorithm based on improved genetic algorithm[J]. Microelectronics and Computer, 2006, 23(9): 26-29.
- [7] Anthony Sulistio, Chen Shin Yeo, Rajkumar Buyya. Visual model for grid modeling and simulation (gridsim) toolkit[C]. ICCS 2003, LNCS 2659 :1123-1132. 2003.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0102-03

基于 DSP 的高压容型电气设备介质损耗测量仪设计

廖建庆

(宁德师范学院 物理与电气工程系,福建 宁德 352100)

摘要:针对电气设备易受电网频率波动和非整周期采样的影响,造成介质损耗因数 $\tan \delta$ 测量精度和分辨率偏低的问题,提出一种基于 DSP 的高压电气设备介质损耗因数测量仪设计方案.将归一化工频电压信号和电流信号分别移相 90° 构成 Hilbert 变换对,再将两组复信号构造新的复三角信号模型实现对采样信号的去角频率处理.介绍了 $\tan \delta$ 测量原理,给出了硬件各主要模块和系统软件实现方案.试验结果表明:该测量装置有效地解决了由于频率波动引起的非同步采样和非整周期截断问题, $\tan \delta$ 实际测量的绝对误差小于 0.000 1,具有一定的实际推广价值.

关键词:介质损耗因数; Hilbert 变换; 移相; 复三角函数; 谐波干扰

中图分类号: TM835 **文献标识码:** A

Design of dielectric loss factor measurement with DSP for high voltage capacitive apparatus

LIAO Jian-qing

(Department of Physics & Electrical Engineering, Ningde Normal University, Ningde 352100, China)

Abstract: Electrical equipment is vulnerable to fluctuations in the network frequency and non-integral period truncation conditions, and caused the dielectric loss factor measurement accuracy and resolution is low. An approach of dielectric loss factor measurement with DSP for high voltage capacitive apparatus is proposed. A Hilbert transform is build through moving voltage or current signals to 90 rad. The two signals are constructed a new complex triangle signal model. Introduced the dielectric loss factor measuring principle. The main modules and hardware system software scheme was given. Simulation and test results show that this algorithm reduced influence of non-synchronized sampling and non-integral period truncation caused by fluctuations in the network frequency. The absolute error of the dielectric loss factor is less than 0.000 1. It has practical application value.

Key words: dielectric loss factor; Hilbert transform; phase-shift; complex triangle function; harmonic interference

* 收稿日期:2012-05-25

基金项目:宁德市科技计划项目(20110093);福建省教育厅科技项目(JB11193)

作者简介:廖建庆(1977-),男,江西省吉水县人,讲师,工学硕士,研究方向:工业过程检测与电气自动化

0 引言

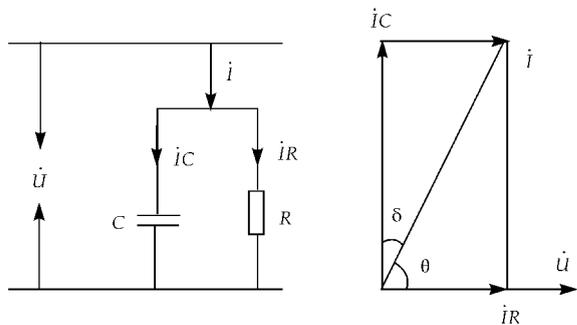
介质损耗因数即介质损耗角正切值 $\tan \delta$, 是反映电容型电气设备中绝缘介质损耗程度的一个很重要的指标, 通过测量 $\tan \delta$ 可及时发现事故隐患, 对电力系统安全、可靠运行具有十分重要的意义。

目前 $\tan \delta$ 测量方法主要有硬件法和软件法, 硬件法主要有过零比较法^[1]和绝对测量和过零比较法相结合的新方法^[2]等, 由于硬件法容易受到频率波动、谐波、脉动信号等因素的影响, 测量准确度不够理想. 为了改善 $\tan \delta$ 测量精度, 以相关系数法^[3]、傅里叶分析法^[4]和高阶正弦拟合法^[5]等软件方法测量介质损耗应运而生, 这些方法虽然在一定程度上改善了介质损耗的测量, 但在非同步采样下或采样数据长度为非整周期时会产生频谱泄漏和栅栏效应, 对此文献^[6]采用加 Hanning 窗算法, 这些加窗插值算法较大程度上减少了频谱泄漏和栅栏效应, 但其效果受到窗函数固定旁瓣性能的制约, 使介质损耗的测量精度受到一定的影响。

为此文章提出一种复三角函数和 Hilbert 变换相结合的信号采样算法, 高精度、快速性 DSP 外加 A/D 采样模块为主要硬件的介质损耗测量装置设计方案, 运用这种方法能减少电网频率波动以及非整周期采样下介质损耗因数测量时带来的测量误差, 较好地解决了实际信号测量中存在的非同步采样问题。

1 介质损耗因数测量原理

电介质在交流电压作用下, 流过介质的总电流 I 由介质总的有功电流分量 I_R 和无功电流分量 I_C 组成, 绝缘电介质等值电路和向量图如图 1 所示^[2]。



(a) 等效电路

(b) 向量图

图 1 绝缘介质等效电路及相量图

图中 C 为等效电容, δ 为介质损耗角, θ 为电压

与电流的相位差, θ 的余角 δ 为介质损耗角, 即 $\delta = \frac{\pi}{2} - \theta$, δ 的正切 $\tan \delta$ 称为介质损耗角正切, 即介质损耗因数. 由介质等效电路及向量图可得.

$$\tan \delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{U/R}{U\omega C} = \frac{1}{\omega RC} \quad (1)$$

式(1)中 ω 为交流电压的角频率, 由于 $I_C \gg I_R$, 所以 δ 值很小, 正常在 $0.001 \text{ rad} \sim 0.020 \text{ rad}$ 范围内, 因此对 δ 的测量准确度要求较高。

2 复三角函数和 Hilbert 变换原理

设通过电容型设备的无谐波工频电流信号为

$$x_i(t) = \cos(\Omega t + \alpha_0) \quad (2)$$

其中, Ω 为基波角频率, α_0 为电流信号初相位; 再将此电流的相位移相 $\pi/2$ 后变成信号 $y_i(t) = \sin(\Omega t + \alpha_0)$, 显然两信号是正交的, 把 $x_i(t)$ 作为复信号 $f_i(t)$ 的实部, $y_i(t)$ 作为虚部, 构造一个复三角电流信号为

$$f_i(t) = x_i(t) + jy_i(t) = \cos(\Omega t + \alpha_0) + j\cos(\Omega t + \alpha_0) \quad (3)$$

同理可设电容型设备两端无谐波工频电压为

$$x_u(t) = \cos(\Omega t + \alpha_1) \quad (4)$$

其中, α_1 为电压信号的初相位, 将此电压相位移相 $\pi/2$ 后变成

$$y_u(t) = \sin(\Omega t + \alpha_1)$$

根据前面的方法, 同理可以构造一个复三角电压信号:

$$f_u(t) = \cos(\Omega t + \alpha_1) + j\sin(\Omega t + \alpha_1) \quad (5)$$

再由式(2)和式(4)描述的两个复三角信号构成一个新的复三角函数为

$$\begin{aligned} f(t) &= \left[\frac{f_i(t)}{f_u(t)} \right]^n \\ &= \left[\frac{\cos(\Omega t + \alpha_0) + j\sin(\Omega t + \alpha_0)}{\cos(\Omega t + \alpha_1) + j\sin(\Omega t + \alpha_1)} \right]^n \\ &= \cos[n(\alpha_0 - \alpha_1)] + j\sin[n(\alpha_0 - \alpha_1)] = e^{j\theta[f(t)]} \end{aligned} \quad (6)$$

其中 $\theta[f(t)]$ 为复三角信号 $f(t)$ 的相位角

$$\theta[f(t)] = \arctan\{\tan[n(\alpha_0 - \alpha_1)]\} \quad (7)$$

式中 n 为正整数, 设电流信号和电压信号的相位分别为 $\varphi + \frac{\pi}{2} - \delta$ 和 φ , 并取 $n = 4k (k \in N_+)$, 则由式(7)得

$$\theta[f(t)] = \arctan[\tan(n\delta - 2k\pi)] = n\delta \quad (8)$$

这样就可以求得介质损耗因数为

$$\tan \delta \approx \delta = \theta[f(t)]/n \quad (9)$$

通过理论推导过程可知该算法与信号的频率

无关,而且理论上该算法与信号采样长度无关,不需要整周期采样.

3 系统的硬件实现方案

3.1 整体设计

由于绝缘介质损耗的测量属于高电压、微电流、小角度的精密测量,所以对算法的硬件要求比较高.本算法的硬件实现高精度测量主要体现在三个方面,一是在信号采集时采用无源单匝电流传感器,此传感器用玻莫合金高导磁材料制成,目前国内已有成熟的采用高导磁材料(如玻莫合金、纳米非晶)研制小电流传感器的理论及制作经验,可灵敏地检测出 5 μA 电流.二是 CPU 选用了 32 位定点高性能低功耗 TMS320F2812 处理器,该芯片主频最高达到 150 MHz,采样最高速率 60 ns,完全可满足本系统的精度和实时性需要.三是 A/D 采样方面,由于本方法介损测量的精度要求高,DSP 内置的 12 位 AD 难以满足测量的需要,所以外加两片 ADS8320 以实现信号的高精度采样,ADS8320 是一种串行 16 位 CMOS 高速 A/D 转换器,它的采样频率最高可达 100 kHz,可满足本算法对高精度测量的要求.测量系统的硬件框图如图 2 所示.

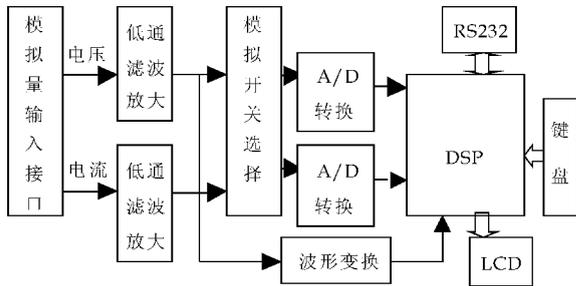


图 2 测量系统硬件框图

3.2 滤波电路设计

影响介质损耗测量精度的主要因素之一是流经电流互感器的电流太小,并含有较多的背景噪声,信噪比不高,为此在硬件上加设二阶低通滤波器以降低背景噪声的影响.系统的背景噪声主要是由电网冲击电压和外界干扰的高频噪声组成,所以将滤波电路的截止频率 f_0 设置为 1.5 kHz 比较恰当.通过合理选取电路元件的参数,使电路的品质因数 Q 接近于 1,得到较好的采样波形.滤波电路连接图如图 3 所示.

该电路由两节 RC 滤波电路和同相比例放大电路组成.该电路的特点是输入阻抗高,输出阻抗低.电路的参数由下列公式可以计算得出电路传递

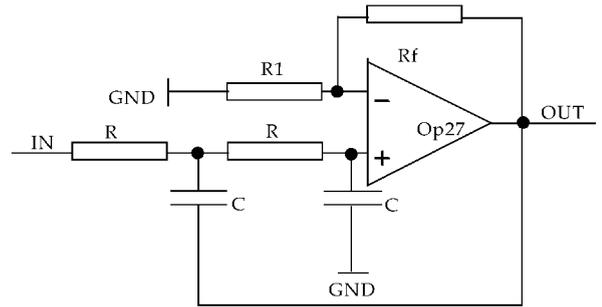


图 3 二阶低通滤波器

函数为

$$G(s) = \frac{U_o(s)}{U_i(s)} = \frac{A_{VF}}{1 + (3 - A_{VF})sCR + (sCR)^2}$$

通带电压增益 $A_0 = A_{VF} = \frac{R_1 + R_f}{R_1}$,

特征角频率 $\omega_n = 1/RC$,

等效品质因数 $Q = 1/(3 - A_{VF})$

其中 A_{VF} 为通带增益,当 $A_{VF} < 3$ 时,即 $Q > 0$ 时,滤波电路才稳定工作.选取 $A_{VF} = 2$,即 $R_1 = R_f = 10 \text{ k}\Omega$,此时截止频率 f_0 设置为 1.5 kHz,取 $C = 0.2 \text{ }\mu\text{F}$, $RR = 6 \text{ k}\Omega$.通过 MATLAB 仿真可得到如图 4 所示的滤波频率响应曲线.

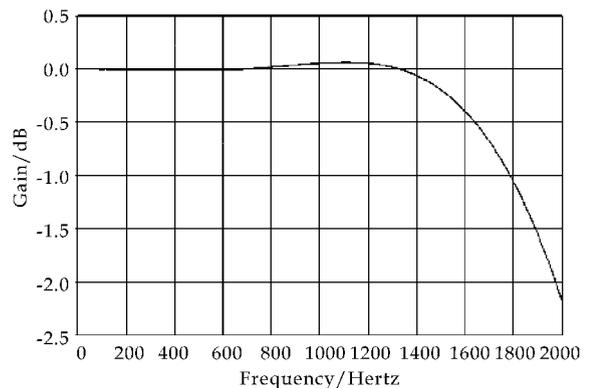


图 4 滤波频率响应曲线

由图可知以上述设置参数的滤波电路具有较好的品质采样波形,即可满足本系统的滤波要求.

3.3 波形变换电路

采用波形变换电路可以很好地实现交流同步采样,首先是将输入的工频信号经过滤波放大后,再通过与基准电压信号进行比较变成一个脉冲信号,此信号与输入的工频信号为同频率信号,由 DSP 的外部中断 XINT1 对此脉冲信号进行检测,检测无误后再进行周期计算得到 256 分频的 A/D 同步采样控制信号,电路如图 5 所示.

为进一步提高抗干扰能力,滤除信号中可能出现的白噪声,输入端再增设了一个二阶低通滤波对

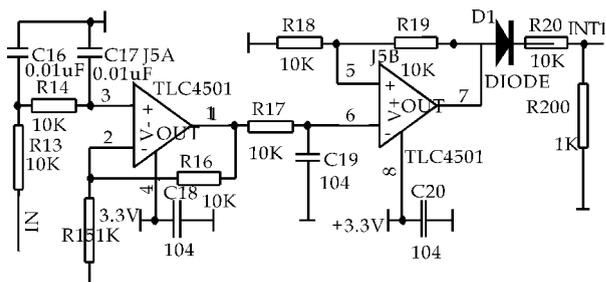


图 5 波形变换电路

脉冲信号进行去噪处理,为了较好地将输入信号进行波形整形,电路中的比较器采取了精确度很高的迟滞比较器,其门限电压为±0.3 V,从而可有效地克服信号中白噪声对测量精确度的影响。

3.4 A/D 采样电路

由于主控芯片 TMS320F2812 内置的 12 位 A/D 模块难以满足本系统的测量精度要求,所以在 A/D 设计上采用了外加 ADS8320 以实现信号的高精度采样,ADS8320 是 Burr-Brown 公司生产的串行 16 位 CMOS 高速 A/D 转换器,线性度为±0.05%,其电源电压可在 2.7~5.25 V 范围内,它的采样频率最高可达 100 kHz,完全可以满足本系统对介损因数的准确测量,为保证电压和电流信号之间的相位关系的准确性,必须同时使用两片 ADS8320 芯片与 DSP 相连,与 DSP 的接口电路如图 6 所示。

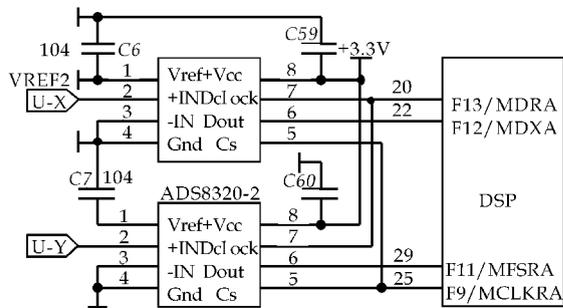


图 6 A/D 采样电路

4 系统软件设计

系统软件设计主要由信号采集算法、系统主程序及中断服务程序等部分组成.在程序运行开始,首先对 DSP 和 AD 模块进行 I/O 接口配置,同时对晶体振荡器和外部电压基准做初始配置.时钟模块以外部中断的方式提供给系统工作的启动信号,系统将同频率的方波信号倍频后送入捕获单元,这样做一方面可以提高计算精度,另外避免了因定时器溢出造成的计算误差.启动后先由捕获单元计算交流频率,确定 A/D 采样频率,然后初始化定时器开始采样,采样点数达到后,根据采样结果和

采样频率计算介损和其他特征参数,并保存,当接到上位机的指令后对数据进行打包并发送到上位机处理.系统主程序流程如图 7 所示。

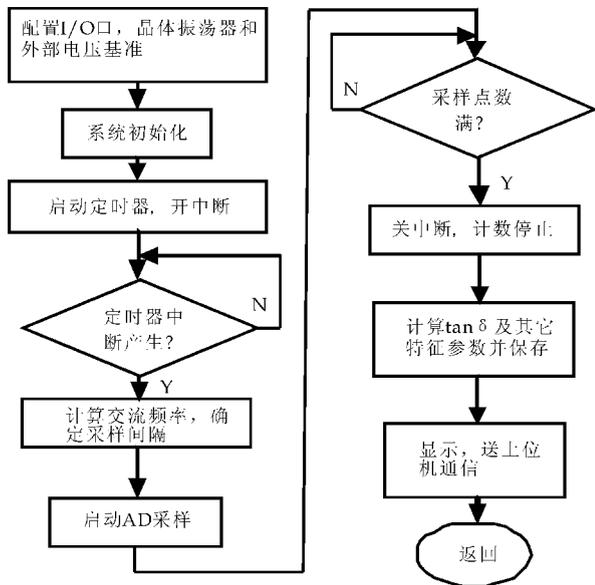


图 7 主程序流程图

5 试验结果分析

为验证上述介质损耗测量仪的测试性能,在实验室进行了验证实验.被测量的试品为宁德变电站 MYM-015(50 kV P015 μF) 型脉冲电容器,为了测量值与理论值相对比,脉冲电容器通过改装使其等效电阻值为 150 MΩ,电容量为 0.5 nF,电网频率的基频变化范围一般为 49.5 Hz~50.5 Hz,在有屏蔽干扰措施和室内温度为 220 °C,相对湿度为 65% 条件下,取 5 个不同的频率点时分别多次测量的平均值见表 1。

表 1 不同频率下 tan δ 测量结果

频率/Hz	tan δ 理论值	tan δ 实测值	绝对误差
49.5	0.002 97	0.002 99	0.000 02
49.8	0.002 95	0.002 91	-0.000 04
50.0	0.002 90	0.002 91	0.000 01
50.3	0.002 88	0.002 85	-0.000 03
50.5	0.002 86	0.002 79	-0.000 07

注:tan δ 理论值 = $\frac{1}{\omega RC}$ 。

由表 1 可知,当频率为工频 50 Hz 时,精确值误差近似为 0,在 1 Hz 频率变化内,测量的最大绝对误差小于 0.000 10,有效的减小了频率变动的影响,具有良好的稳定性能。

另外试验在有干扰情况时的测量效果,电网谐波主要由 3 次、5 次和 7 次谐波组成,9 次以上的谐

(下转第 109 页)



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0106-04

基于随机子空间的同步发电机参数辨识方法

朱昌富

(宁德师范学院 物理与电气工程系, 福建 宁德 352100)

摘要:从同步发电机建模的角度出发,针对传统的同步发电机参数辨识方法存在辨识精度低、抗干扰能力差的不足,提出了随机子空间的同步发电机参数辨识方法.将采集到定子电流信号构成 Hankel 矩阵,经矩阵 QR 分解和特征值分解(SVD),得到系统矩阵的特征值,进而得到定子电流中直流分量和基频分量的衰减系数,再通过最小二乘拟合得到各分量的幅值和相位,从而实现同步发电机的参数辨识.通过仿真验证了该方法的有效性.

关键词:同步发电机;随机子空间;参数辨识;Hankel 矩阵

中图分类号:TM301

文献标识码:A

Method of synchronous generator parameter identification based on stochastic subspace identification

ZHU Chang-fu

(Department of Physics & Electrical Engineering, Ningde Normal University, Ningde 352100, China)

Abstract: From the point of view of modeling synchronous generator, in traditional synchronous generators parameter identification method existing low anti-interference ability, precision of the shortcomings of the poor, and put forward the stochastic subspace identification of synchronous generators parameter identification method. Will be collected to the stator current signal, the matrix form Hankel matrix QR decomposition and characteristic value decomposition (SVD), get the characteristic value of the system matrix, and then get in the stator current DC component and frequency components of the attenuation coefficient, through the least squares fitting all the components of the amplitude and phase, so as to realize the parameter identification of synchronous generator. Finally, the simulation test the efficiency of this method.

Key words: synchronous generator; stochastic subspace identification; parameter identification; Hankel matrix

0 引言

同步发电机是电力系统的重要设备,合理的模型和精确的参数,是分析和研究电力系统的动态行为的基础^[1-3].由于缺少实际参数,在电力系统分

析、计算和仿真所使用的同步发电机参数多采用厂家提供的数据.近年来,电力系统工程界和科研人员加强了对同步发电机参数的研究.突然三相短路

* 收稿日期:2012-05-12

基金项目:福建省教育厅科技项目(JB11194);“服务海西建设”项目(2011H201)

作者简介:朱昌富(1971—),男,福建省福鼎县人,讲师,研究方向:电力系统自动化与控制

试验是测量同步电机参数的较理想的方法,也是国标 GB/T-1029 和 GB577-89 推荐使用的方法^[4-6].传统的方法是对短路电流求上下包络加减来进行非周期分量和周期分量的提取^[1],再通过最小二乘曲线拟合的方法进行参数的计算,但该方法存在精度不高、误差大的缺点.

本文提出了基于随机子空间的同步电机参数辨识方法.先用采集到的定子电流数据构成 Hankel 矩阵,再对 Hankel 矩阵进行 QR 分解和特征值分解(SVD),得到系统矩阵的特征值,得到定子电流中直流分量和基频分量的衰减系数,再通过最小二乘法得到短路电流各分量的幅值和相位,最后通过仿真,验证了该方法的有效性.

1 随机子空间理论

随机子空间(SSD)方法是一种线性系统辨识方法,它是将系统的输出数据组成矩阵,从矩阵的行或列空间中获系统模态参数^[7,8].对于线性系统离散状态模型为:

$$\begin{cases} \mathbf{X}_{k+1} = \mathbf{A}\mathbf{x}_k + \mathbf{w}_k \\ \mathbf{y}_k = \mathbf{C}\mathbf{x}_k + \mathbf{v}_k \end{cases} \quad (1)$$

式中, $\mathbf{x}_k \in \mathbf{R}^{n \times 1}$ 为离散的时间状态向量; $\mathbf{A} \in \mathbf{R}^{n \times n}$ 为系统矩阵; $\mathbf{C} \in \mathbf{R}^{l \times n}$ 为输出矩阵; $\mathbf{w}_k \in \mathbf{R}^{n \times 1}$ 和 $\mathbf{v}_k \in \mathbf{R}^{l \times 1}$ 分别为零均值过程噪声和测量噪声,且互不相关.

根据系统输出 \mathbf{y}_k 构造 Hankel 矩阵 \mathbf{H} :

$$\mathbf{H} = \mathbf{Y}_{0/2i-1} = \begin{bmatrix} \mathbf{y}_0 & \mathbf{y}_1 & \mathbf{y}_2 & \cdots & \mathbf{y}_{i-1} \\ \mathbf{y}_1 & \mathbf{y}_2 & \mathbf{y}_3 & \cdots & \mathbf{y}_i \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{y}_{i-1} & \mathbf{y}_i & \mathbf{y}_{i+1} & \cdots & \mathbf{y}_{i+j-2} \\ \mathbf{y}_i & \mathbf{y}_{i+1} & \mathbf{y}_{i+2} & \cdots & \mathbf{y}_{i+j-1} \\ \mathbf{y}_{i+1} & \mathbf{y}_{i+2} & \mathbf{y}_{i+3} & \cdots & \mathbf{y}_{i+j} \\ \mathbf{y}_{i+2} & \mathbf{y}_{i+3} & \mathbf{y}_{i+4} & \cdots & \mathbf{y}_{i+j+1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{y}_{2i-1} & \mathbf{y}_{2i} & \mathbf{y}_{2i+1} & \cdots & \mathbf{y}_{2i+j-2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{Y}_p \\ \mathbf{Y}_f \end{bmatrix} \quad (2)$$

式中, $\mathbf{Y}_{0/2i-1}$ 的下标 $0/2i-1$ 表示 Hankel 矩阵第 1 块行和最后 1 块行;下标 p 表示“过去”;下标 f 表示“将来”,且 $i > n$,当 j/i 足够大时,可认为 $j \rightarrow \infty$.

对 Hankel 矩阵 \mathbf{H} 进行 QR 分解:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \mathbf{Y}_p \\ \mathbf{Y}_f \end{bmatrix} = \mathbf{R}\mathbf{Q}^T = \begin{bmatrix} \mathbf{R}_{11} & 0 & 0 \\ \mathbf{R}_{21} & \mathbf{R}_{22} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{Q}_1^T \\ \mathbf{Q}_2^T \\ \mathbf{Q}_3^T \end{bmatrix} \quad (3)$$

式中, \mathbf{Q} 和 \mathbf{R} 表示 QR 分解得到的正交矩阵和下三

角矩阵.

定义“将来”输出的行空间在“过去”输出的行空间上的投影为:

$$\mathbf{P}_i^{ref} = \mathbf{R}_{21}\mathbf{Q}_1^T \in \mathbf{R}^{li \times j} \quad (4)$$

$$\mathbf{P}_{i-1}^{ref} = [\mathbf{R}_{21} \quad \mathbf{R}_{22}] \begin{bmatrix} \mathbf{Q}_1^T \\ \mathbf{Q}_2^T \end{bmatrix} \in \mathbf{R}^{(i-1) \times j} \quad (5)$$

根据随机子空间识别理论^[7]:

$$\mathbf{P}_i^{ref} = \mathbf{O}_i \mathbf{X}_i \quad (6)$$

$$\mathbf{P}_{i-1}^{ref} = \mathbf{O}_{i-1} \mathbf{X}_{i-1} \quad (7)$$

对投影矩阵 \mathbf{P}_i^{ref} 做奇异值(SVD)分解:

$$\mathbf{P}_i^{ref} = [\mathbf{U}_1 \quad \mathbf{U}_2] \begin{bmatrix} \mathbf{S}_1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{V}_1^T \\ \mathbf{V}_2^T \end{bmatrix} = \mathbf{U}_1 \mathbf{S}_1 \mathbf{U}_2^T \quad (8)$$

式中, $\mathbf{U}_1 \in \mathbf{R}^{li \times n}$; $\mathbf{S}_1 \in \mathbf{R}^{n \times n}$; $\mathbf{V}_1 \in \mathbf{R}^{li \times n}$; n 表示系统的阶次,阶次可由稳定图法^[7]或奇异值差值法^[9]确定.于是可求出 \mathbf{O}_i 、 \mathbf{X}_i 和 \mathbf{X}_{i+1} :

$$\mathbf{O}_i = \mathbf{U}_1 \mathbf{S}_1^{1/2} \quad (9)$$

$$\mathbf{X}_i = \mathbf{O}_i^* \mathbf{P}_i^{ref} \quad (10)$$

$$\mathbf{X}_{i+1} = \mathbf{O}_{i-1}^* \mathbf{P}_{i-1}^{ref} \quad (11)$$

式中“*”表示求广义的逆运算.

由状态空间模型方程(1)可组成线性方程组

$$\begin{bmatrix} \mathbf{X}_{i+1} \\ \mathbf{Y}_{i|i} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{C} \end{bmatrix} \mathbf{X}_i + \begin{bmatrix} \mathbf{w}_i \\ \mathbf{v}_i \end{bmatrix} \quad (12)$$

式中: \mathbf{w}_i 和 \mathbf{v}_i 是残余量;此时系统矩阵 \mathbf{A} 和输出矩阵 \mathbf{C} 可由最小二乘法辨识得出:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{C} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{X}_{i+1} \\ \mathbf{Y}_{i|i} \end{bmatrix} \mathbf{X}_i^* \quad (13)$$

对系统矩阵 \mathbf{A} 做特征值分解

$$\mathbf{A} = \mathbf{\Psi}\mathbf{\Lambda}\mathbf{\Psi}^{-1} \quad (14)$$

其中, $\mathbf{A} = \text{diag}[\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_n] \in \mathbf{C}^{n \times n}$, λ_i 为系统的特征值; $\mathbf{\Psi} = [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n] \in \mathbf{C}^{n \times n}$ 为系统特征向量矩阵; n 表示系统的阶次.

由离散时间系统与连续时间系统之间特征根的关系式(15)和特征根与频率的关系式(16),即可得到输出信号的各个频率成分.由输出信号频率 f_i ,根据最小二乘辨识可进一步得出相应频率的幅值和相角^[9].

$$\lambda_i^c = \frac{1}{\Delta t} \ln(\lambda_i) \quad (15)$$

$$\lambda_i, \lambda_i^* = -\xi_i \omega_i \pm j \omega_i \sqrt{1 - \xi_i^2} \quad (16)$$

$$f_i = \frac{\sqrt{|\lambda_i^c|}}{2\pi} \quad (17)$$

其中, Δt 表示采样时间间隔, ξ_i 、 ω_i 为系统阻尼比和无阻尼固有频率.

2 同步发电机突然三相短路分析

为了简化分析计算,突出主要矛盾,通常假定同步发电机为理想电机.根据同步发电机的磁链方程、电压方程、Park 变换和反变换,可以推导出短路前为空载时,突然三相短路后定子电流:

$$\begin{aligned}
 i_a(t) = & -\frac{E}{2} e^{\frac{t}{T_a}} \left(\frac{1}{x_d} + \frac{1}{x_q} \right) \cos \phi_0 \\
 & - \frac{E}{2} e^{\frac{t}{T_a}} \left(\frac{1}{x_d} - \frac{1}{x_q} \right) \cos(2\omega t + \phi_0) \\
 & + E \left[e^{\frac{t}{T_d}} \left(\frac{1}{x_d} - \frac{1}{x_d'} \right) + e^{\frac{t}{T_d'}} \left(\frac{1}{x_d'} - \frac{1}{x_d''} \right) + \frac{1}{x_d} \right] \\
 & \cos(\omega t + \phi_0) + e(t) = i_0(t) + i_{2\omega}(t) + i_{1\omega}(t) + e(t)
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

其中, E 表示发电机空载电势, x_d, x_d', x_d'', x_q 为 d 轴同步电抗、暂态电抗、次暂态电抗和 q 轴次暂态电抗, ϕ_0 为空载电动势初相位, $\omega = 2\pi f$. 由式(17)可见,短路电流 $i_a(t)$ 可表示为直流量、二次谐波分量和基波分量以及噪声之和的形式.

3 SSI 参数辨识的步骤和仿真分析

3.1 SSI 参数辨识的步骤

(1)采集同步发电机突然三相短路后的 a 相定子电流数据.

(2)由定子电流数据,构造 Hankel 矩阵,按随机子空间方法识别定子电流信号中各频率 f_i 和阻尼比 ξ_i .

(3)用最小二乘辨识得到相应频率分量的幅值和相位.

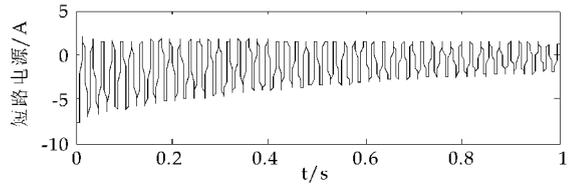
(4)由式(18)和 SSI 识别得到的频率 f_i 、阻尼比 ξ_i 、幅值和相位,可依次辨识出电机各参数.

3.2 仿真分析

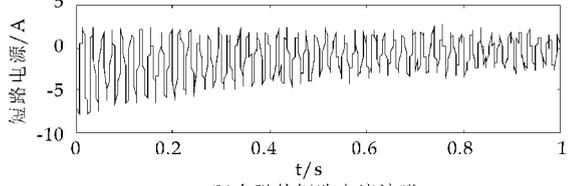
以凸机式同步发电机理想模型为例,参数为: $T_a = 0.4348s, T_d' = 0.8350s, T_d'' = 0.017s, x_d' = 0.2290, x_d'' = 0.1830, x_q' = 0.1855, E = 1$, 初相角取 $\phi_0 = \frac{\pi}{3}$. 在已知同步发电机参数后,由式(18)可得三相短路后的电流波形(采样频率为 10 kHz)和加入方差为 0.25 的高斯白噪声后电流波形如图 1 所示.

如图 1 所示,短路电流信号被噪声污染后,波形发生畸变,按 3.1 节的步骤,由短路电流数据提取出的直流电流波形和基波电流波形如图 2 所示.

如图 2 所示,提取出的电流波形与理想波形吻合的较好.运用最小二乘法,拟合得到直流分量和

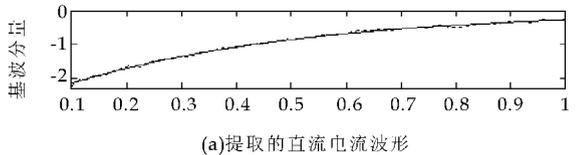


(a)理想短路电流波形

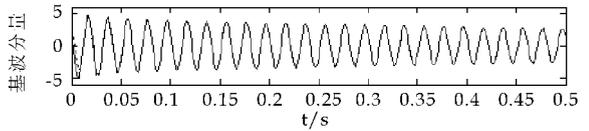


(b)含噪的短路电流波形

图 1 仿真信号波形图



(a)提取的直流电流波形



(b)提取的基波电流波形

图 2 提取出的电流波形图

基波分量的幅值和相位后,可进一步得到同步发电机参数,结果如表 1 所示.为了保证精度,在拟合时取电流数据中的 1 000 点以后的 5 000 个数据.由于同步发电机直轴同步电抗 x_d 可由空载特性和短路特性得到,故在辨识中取 $x_d = 1.0$.

表 1 参数辨识结果

电机参数	理论值	传统算法	相对误差	SSI 方法	相对误差
T_a	0.434 8	0.534 2	22.16	0.435 6	0.184
T_d'	0.835 0	0.782 4	6.29	0.829 5	0.659
T_d''	0.017 0	0.022 5	32.35	0.017 9	5.294
x_d'	0.229 0	0.211 8	7.5	0.230 6	0.699
x_d''	0.183 0	0.204 0	11.47	0.190 5	4.182
x_q'	0.185 5	0.190 4	2.64	0.185 6	6.523

从表 1 的参数辨识结果分析可知,传统算法由于噪声的影响,辨识精度低. SSI 方法的辨识精度较高,能够满足工程的需要.

4 结束语

本文基于随机子空间(SSI)的同步发电机参数辨识与传统方法相比具有辨识精度高、步骤简便,无需消噪处理,抗干扰能力强的优点.在强噪声背景下、辨识精度较高,能够满足工程实际需要,具有

一定的工程应用价值.

参考文献

- [1] 高景德,王祥珩,李发海.交流电机及其系统的分析[M].北京:清华大学出版社,1993.
- [2] 沈善德.电力系统辨识[M].北京:清华大学出版社,1992.
- [3] 鞠平.电力系统建模理论与方法[M].北京:科学出版社,2010.
- [4] 马宏忠,胡虔生,方瑞明.同步电机的瞬变参数测量[J].电力系统及其自动化学报,2000,12(2):8-12.
- [5] 王亮,王公宝,马伟明,等.基于小波变换和神经网络的

同步电机参数辨识新方法[J].中国电机工程学报,2007,27(3):1-6.

- [6] 李天云,祝磊,宋莉,等.基于 TLS-ESPRIT 的同步电机参数辨识[J].电工技术学报,2009,24(12):38-42.
- [7] 常军,张启伟,孙利民.稳定图方法在随机子空间识别模态参数中的应用[J].工程力学,2007,24(2):39-44.
- [8] 李天云,袁明哲,蔡国伟,等.基于随机子空间和最小二乘法的介质损耗角检测方法[J].高电压技术,2010,34(5):828-833.
- [9] 周帮友,胡绍全,杜强.特征系统实现算法中的模型定阶方法研究[J].科学技术与工程,2009,9(10):2 715-2 722.

(上接第 105 页)

波成份对本系统测量影响可以忽略,电网电压频率为工频 50 Hz 不变,通过理论计算得到介质损耗因数 $\tan \delta$ 理论值为 0.002 90,在相同的环境温度和湿度的条件下在实验室中进行试验,不同电压谐波情况时的 $\tan \delta$ 测量如表 2 所示.

表 2 不同谐波分量下 $\tan \delta$ 测量结果

	谐波次数/h			$\tan \delta$ 测量结果	
	3	5	7	实测值	绝对误差
U_h	5	0.24	0.015	0.002 916	0.000 016
U_h	10	0.36	0.078	0.002 918	0.000 018
U_h	15	1.20	0.16	0.002 873	-0.000 027

注:表中 U_h 的单位均为 V.

由表 2 可知,在不同谐波分量干扰下, $\tan \delta$ 测量的绝对误差小于 0.000 03,表明本系统对 $\tan \delta$ 测量具有较高的准确度.

6 结论

(1)该系统采用了复三角函数和 Hilbert 变换相结合的信号采样算法,减少了电网频率波动以及采样非整周期采样下介质损耗因数测量时带来的测量误差,较好地解决了实际信号测量中存在的非

同步采样问题.

(2)采用同步实现单周期 256 点的采样,克服了锁相环噪声引起的测量误差.

(3)采用迟滞比较器替代过零比较器,克服正弦波过零点漂移造成的误差.

参考文献

- [1] 尚勇,杨敏中,王晓蓉,等.谐波分析法介质损耗因数测量的误差分析[J].电工技术学报,2002,17(3):67-71.
- [2] 李国庆,庄重,王振浩.电容型电气设备介质损耗角的在线监测[J].电网技术,2007,31(7):55-58,68.
- [3] 王楠,律方成,李燕青,等.相关函数法计算容性设备介质损失角正切[J].华北电力大学学报,2001,28(3):22-25.
- [4] 段大鹏,江秀臣,孙才新,等.基于正交分解的介质损耗因数数字测量算法[J].中国电机工程学报,2008,28(7):127-133.
- [5] 袁旭龙,冯小华.改进保留非线性算法在介损测量应用中的研究[J].高电压技术,2005,31(3):39-40.
- [6] 徐志钮,律方成,汪佛池,等.用加 Hanning 窗插值高阶正弦拟合法测介损角[J].高电压技术,2007,33(4):50-53.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0110-04

基于样本的棉花异性纤维识别算法

李 娜

(华北水利水电学院 电力学院,河南 郑州 450011)

摘要:异性纤维在棉花中虽然占得比重很小,但危害很大,直接影响着纺织品的质量.传统的异纤检测识别算法多采取固定阈值法,但是由于检测对象是高速运动的棉花流,光照易产生波动,采集的图像也会相应变化,因此误识别率就会增加.而有样本识别算法采集适量的分类样本库,识别结果稳定,可以消除这一缺陷.分析棉花中异性纤维的图像特征,对重要图像特征进行增强,提取异纤的特征,识别算法引入欧几里德距离,采用 K 近邻分类,从而识别出异纤,并进行仿真实验,实验结果表明该识别算法识别效果好、速度快.

关键词:异纤;识别;欧几里德距离; K 近邻分类;算法

中图分类号:TP751

文献标识码:A

Identification algorithm of foreign fibers in raw cotton base on sample database

LI Na

(Institute of Electric Power, North China University of Water Conservancy and Hydropower, Zhengzhou 450011, China)

Abstract: Foreign fibers is a small proportion in cotton, but it seriously affect the quality of textile. The traditional method of fixed threshold is frequently used to identify foreign fibers in cotton, but detection object is high speed cotton flow, which easily lead illumination to fluctuate. So the color of captured images will be affected accordingly, then misidentification possibility will be increased. However, the suitable amount of sample libraries are used in the identification algorithm of supervised classification, recognition result is stable, which eliminate the defect. In this paper, the image character of foreign fibers in cotton is analysed. Further, important image features are enhanced by image processing, and foreign fibers' characters are drawn. Euclidean distance and K -nearest neighbor classification are adopted in identification algorithm, and finally foreign fibers are identified. The results of simulation experiments show that identification algorithm is simple, stable and efficient.

Key words: foreign fibers; identification; Euclidean distance; K -nearest neighbor classification; algorithm

0 引言

我国是纺织大国,而棉花是纺织工业最主要的原材料之一,是关系国计民生的重要战略物资^[1].

我国的纺织品便宜但是档次较低,与国际先进水平相比,仍然存在较大差距.其中所用棉花中含有较多异性纤维是导致原材料质量不高的重要原因之一.

* 收稿日期:2012-06-05

作者简介:李娜(1982—),女,河南省濮阳县人,硕士研究生,研究方向:智能控制

棉花异性纤维是指在棉花中混入的有害非棉纤维性杂物或异色的棉纤维等,简称“异纤”,通常又称为“三丝”^[2](常见异性纤维如图1、2所示)。棉花的采摘、摊晒、储运等活动,我国主要以家庭为单位,所以棉花枝叶、编织袋化纤、毛发等杂物很容易混入棉花中。

这些异性纤维杂质的混入带来了一系列问题。首先在生产过程中,导致纺纱断头,纺纱效率降低,影响产量,增加成本;其次可能使机织、针织布降为次级品,特别是染色后,因棉纤维与异性纤维着色率不一致,织物表面会出现大量分散的疵点^[3]。为了解决异纤问题,必须花费大量的人力物力,在棉花投料前将棉包逐包打开,逐块撕扯松散,逐根挑拣^[4]。因此,成本大增且效率较低,异纤清除效果不尽满意。

目前,图像处理技术已经广泛应用于生物学、工业、军事、电信等领域^[5,6],针对以上问题,利用机器视觉和图像处理技术,分析棉花异纤图像,提取异纤的特征,采取合适的算法,将异纤从棉花中识别出来并实时清除,既提高了清除效率又降低了成本,因此以现代科技为基础,利用机器视觉进行异纤识别和清除在实际生产中意义重大。

1 棉花异纤的图像特征

针对棉花中异性纤维清除对实时性要求较高这一特点,需要找出既能对棉花和异纤的区分度高,又需要数据量小的图像特征。对棉花和其间的异性纤维进行色彩分析,发现异性纤维的颜色较深。常见的棉花异性纤维如图1和图2。



图1 线绳的原始图像

由于色彩对光照很敏感,不同强度光照、不同色温和角度的照射下变化会很大。由于采集图像为RGB空间,而R、G和B这3个分量随上述的变化是不一致的;同时虽然用RGB三基色表示颜色空



图2 草叶的原始图像

间的确很直观,但是它占用带宽较多,用RGB表示图像,每个分量的带宽是均等的,对每个分量,都要用较大的带宽来描述,所以如果对RGB的图像进行处理时数量大,维数高算法设计较复杂,需要处理时间较长实时性差;而表示灰度图像需要的数据量比RGB图像大为减少,维数由三维降为一维,这样在算法设计方面也简化了许多。同时,因为棉花和异性纤维在颜色深浅上区分比较明显,因而灰度能较好的区分棉花和异纤。因此将采集的棉花图像RGB空间转换为灰度Y(亮度)空间,后面对于异纤识别在灰度图像下进行,灰度图像数值代表一定范围内的灰度级,0代表黑色,255代表白色。对(图1)由RGB图像转换为灰度图像(如图3所示)。RGB空间到灰度空间转换公式如下:

$$\begin{aligned} Gray(i,j) = & 0.299 * R(i,j) \\ & + 0.587 * G(i,j) + 0.114 * B(i,j) \end{aligned}$$

其中, $Gray(i,j)$ 为转换后的灰度图像在 (i,j) 点处



图3 线绳的灰度图

的灰度值。

2 异纤检测的图像处理及识别算法

异性纤维的识别需满足以下要求:①对棉花中

的异纤必须在要求的分辨率下识别;②不能把过多的非异纤误识别为异纤. 由上述可知,灰度图能够较好地区分棉花和异性纤维,对重要的特征信息亮度进行了增强,并且灰度图的表示所需数据量有较大减少,在识别算法上简单,运算速度快.

以识别对象所需划分的类别为依据,采用 K 近邻分类,由于只需要划分为异纤和棉花两类,因此需要建立棉花的样本图库和含有各种常见异性纤维棉花的样本库. 利用欧几里德距离计算出采集的棉花流图像与 K 个样本距离较接近, K 中较多的属于哪一类别,识别对象就划分到哪一类,若和众多含异纤棉花样本库接近时就判定为异纤.

2.1 棉花样本图库采集

对同一批次同一类型不含异纤的棉花和含有各种常见异纤的棉花,在棉花流运动的通道内,分别进行一定时间连续的图像采集,对图像进行分析,去掉相似度很高的图片,再去除一些与棉花反差较大的图片,需要强调的是样本的选取在满足识别率的基础上要适量,否则会影响识别的实时性.

近邻分类器需要指定训练样本的分类法. 针对指定训练样本的分类方法的分类策略是:(1)选定少量对象作为样本,然后进行第一次分类;(2)不断重复以下步骤,直到得出满意结果:①纠正那些被错分的或未分类的对象,指定正确类别后,作为样本对象添加到训练样本集中;②进行分类.

有时新样本对象的加入会显著影响到分类结果. 有可能原来正确的分类结果,在调整、纠正加入新的样本对象后,许多图反而从正确的分类变成错误的分类了,这时继续重复上面的步骤,直到在特征空间中建立起区分各类别的边界,即使这些类别在特征空间中的分布不规则、不连续(离散的),最近邻函数也能做到.

实验中采用了一个棉花样本图库,图 1 是第一个数据库的原始样本,选用 8 种不同的图像,将其归一化大小为 64×64 像素,格式为 bmp. 具体的棉花样本原图像如图 4 所示,含异纤的棉花样本原图像如图 5 所示.

2.2 滤波预处理

数字图像的实质是光到电信息,在转换过程中,电磁、电压和浪涌会引起脉冲冲击干扰噪声;自然性噪声是由物理的不连续性和粒子性所引起的. 噪声恶化图像质量,甚至淹没和改变特征,给图像的分析 and 识别带来困难或识别错误^[7]. 为消除异纤识别中的噪声,在此采取中值滤波方法. 中值滤波

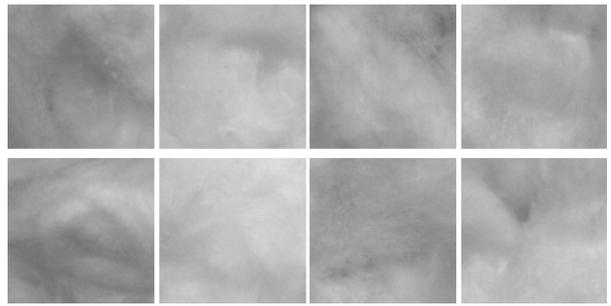


图 4 棉花样本

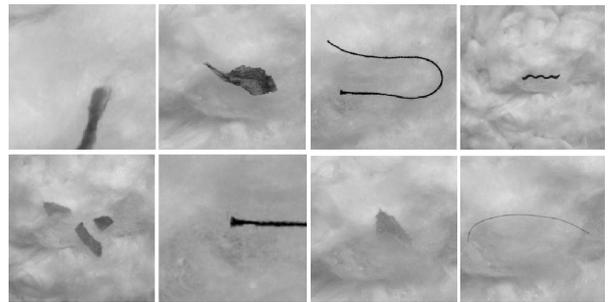


图 5 含异纤的棉花样本

是一种非线性滤波的方式,由于实际计算中不需要图像统计特性,所以计算相对简单. 它是基于:噪声往往以孤立的点的形式出现,这些点对应的像素很少,而图像的像素较多、面积较大的小块构成.

设有一个一维序列 f_1, f_2, \dots, f_n . 取窗口长度为奇 m ,对此序列进行中值滤波,就是从输入序列中相继抽出 m 个数, $f_{i-v}, \dots, f_i, \dots, f_{i+v}$, 其中 f_i 为窗口的中心值, $v = (m - 1)/2$,再将这 m 个点的数值按大小排列,取序号为正中间的那个数作为滤波输出,表达式如下:

$$Y_i = \text{Med}\{ f_{i-v}, \dots, f_i, \dots, f_{i+v} \}$$

$$i \in Z \quad v = (m - 1)/2$$

对数字图像中值滤波,实质是对二维序列 $\{X_{ij}\}$ 的中值滤波,二维滤波可表示为:

$$Y_{ij} = \text{Med}\{X_{ij}\} \quad A \text{ 为窗口}$$

在含有异纤的棉花图像样本中,对其采用二维中值滤波滤去噪声. 对线绳的灰度图(图 3)滤波后的图如图 6 所示.

2.3 灰度图像的识别算法分析

具体判断相似度时,采用 K 邻近识别器与欧几里德距离进行判别. 样本图像与采集图像的大小都为 $m \times n$ 个像素,设样本库有 a 个, $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_a$, 每个有第 (i, j) 像素的灰度值为 x . 每次采集的图像第 (i, j) 像素的灰度值为 y . 采用欧几里德距离计算采集图像与每一样本差值.

$$D = \left(\sum_{i=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{n-1} (x_{(i,j)} - y_{(i,j)})^2 \right)^{1/2}$$



图6 滤波后的线绳灰度图

Where $D = (D_1, D_2, \dots, D_b)$

这里选取 K 近邻分类,该方法简单地说就是取未知样本 z 的 k 个近邻,看这 k 个近邻中多数属于哪一类,就把 z 归为哪一类.具体说就是在 b 个已知样本中,找出 z 的 k 个近邻.设 b 个样本中,来自 w_1 棉花类的样本有 b_1 个,来自 w_2 异纤类的样本有 b_2 个,若 k_1, k_2 , 分别是 k 个近邻中属于 w_1, w_2 类的样本数,则定义判别函数为:

$$g_j(z) = k_i, i = 1, 2$$

决策规则为:若 $g_j(z) = \max k_i$, 则决策: $z \in w_j$

因为异性纤维的表现多样性,训练数据集应该是对历史数据的一个很好的覆盖,这样才能保证 K 近邻有利于预测,选取的历史数据要有代表性.常用的方法是按照类别把历史数据分组,然后在每组中选取一些有代表性的样本组成训练集.这样既降低了训练集的大小,又保持了较高的准确度.

K 的取值,邻居的个数对分类的结果有一定的影响,一般先确定一个初始值,再进行调整,直到找到较高异纤识别率合适的 K 值为止.

3 棉花中异纤的识别仿真结果分析

在实验时,运行环境 CPU 为 AMD Athlon (tm) 4600+, 内存 2GB, 操作系统为 Windows XP, 软件环境为 Matlab 6.5.

采用不同数量训练样本,识别结果也会不同.

表1中训练样本数是棉花与异性纤维库图4和图5中分别的数量都是5、6、7、8, $K=5$.

表1 基于训练样本数量变化的识别结果

训练样本数量	异纤识别率/%	识别时间/s
前5幅图像	81.3	0.000 063 5
前6幅图像	85.6	0.000 071 7
前7幅图像	88.5	0.000 082 3
前8幅图像	89.8	0.000 096 9

从表1可知,算法获得较高的正确识别率,识别时间也能满足实时性的要求.随着训练样本数量的调整,在满足实时性的前提下识别率还有进一步提升的空间.

4 结束语

本文通过在棉花和异性纤维的灰度空间上识别异纤,对灰度图像进行处理和识别算法的设计,并对其仿真.为了满足异纤识别实时性,图像处理和识别算法设计较为简化且识别效果较好.为了识别的实时性与准确性更高,图像处理和识别算法仍需进一步改善.

参考文献

- [1] 吴倩. 数字图像处理在原棉异物检测中的应用[J]. 武汉科技学院学报, 2004, 23(2): 1-2.
- [2] 田晓静. 开清棉生产线异纤清除机使用情况分析[J]. 2007, 35(1): 2-4.
- [3] 赵旒. 异纤在线分拣系统机器视觉技术的应用[J]. 自动化与仪器仪表, 2008, 41(3): 1-3.
- [4] 陈志国. 一种机器视觉异纤高速清除系统[J]. 计算机工程与应用, 2010, 46(10): 1-4.
- [5] S. Ricci, A. Dallai, E. Boni, et al. Embedded system for real-time digital processing of medical ultrasound doppler signals EURASIP[J]. Journal on Advances in Signal Processing, 2008, 29(4): 2-3.
- [6] Franck Mamalet, S'ebastien Roux, Christophe Garcia. Real-time video convolutional face finder on embedded platforms[J]. Journal on Embedded Systems, 2007, 24(6): 1-3.
- [7] 胡小锋. Visual C++/MATLAB 图像处理与识别案例精选[M]. 北京:人民邮电出版社, 2004: 13-161.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0114-04

神经模糊 PID 控制算法在恒压供水系统中的应用

谢 静

(陕西工业职业技术学院 电气工程学院, 陕西 咸阳 712000)

摘要:针对恒压供水系统的大迟滞、非线性特点,提出了神经模糊 PID 控制算法,利用被控量偏差及偏差的变化,在线调整 PID 参数.通过仿真分析得出,神经模糊 PID 控制算法的效果较之传统 PID 控制和模糊 PID 控制具有更低的超调和更快的反应速度.

关键词:恒压供水;神经网络;模糊控制;PID控制;MATLAB

中图分类号:TP273⁺.4

文献标识码:A

The application of neural fuzzy PID controlled algorithm in constant pressure water supply system

XIE Jing

(The Electrical Engineering Institute of Shaanxi Polytechnic Institute, Xianyang 712000, China)

Abstract: In the text, the author give neural fuzzy PID controlled algorithm for constant pressure water supply system in the light of the characteristics of large hysteresis and nonlinear, using the deviation of the volume controlled and the changes of the deviation to regulate PID parameters on line. Through simulating and analysis, we found the effect of the neural fuzzy PID controlled algorithm is lower overshoot and faster response rather than traditional PID control and fuzzy PID controlled.

Key words: constant pressure water supply; neural networks; fuzzy control; PID control; MATLAB

0 引言

恒压供水系统的实际工作过程会不断受到随机因素的干扰,并且该系统还具有大惯性、非线性、纯滞后性、参数时变等特点,因此,难以用精确的数学模型描述.当水泵运行在变频电源与工频电源的切换状态时,压力由连续状态变为波动状态,此时系统等效于受到了严重的阶跃干扰,若采用传统的 PID 控制进行控制,不仅调节时间长,而且还可能出现严重的超调和振荡^[1].

本文以某市供水厂的供水情况为研究背景,以微处理器和变频器为主要单元组成变频恒压供水系统,实现对供水压力的实时控制,使管网水压稳定在设定值.为了提高供水管网压力的控制精度,使系统能够长期稳定运行并具有较强的适应能力,尝试采用智能控制算法对变频恒压供水系统进行实时控制,研究控制算法对系统性能的影响,以优化控制算法^[2].

1 变频调速恒压供水系统结构

* 收稿日期:2012-05-03

基金项目:陕西工业职业技术学院院级科研项目(ZK11-09)

作者简介:谢静(1968—),女,陕西省咸阳市人,副教授,硕士,研究方向:控制理论及控制工程研究

1.1 变频调速恒压供水系统

整个供水系统主要由变频调速器、神经模糊 PID 控制器、压力变送器、水位控制器以及接触器、继电器、指示灯、风机等组成,系统的主要任务是利用恒压控制单元使变频器对水泵 M5 进行无极平滑调速,对 M1-M4 进行工频控制,利用压力信号来控制变频器以实现水泵电机的运行,保证管网压力的恒定.这种控制方法即可以解决供水高峰时水压不足的问题,又可以解决深夜用水低谷时水压过高且浪费资源的问题,以达到节约能源的目的^[3].

1.2 恒压控制原理

本系统包括 5 台水泵电动机,其中 M1 的功率为 45 kW, M2 为 22 kW, M3 为 22 kW, M4 为 22 kW, M5 为 160 kW. M1-M4 四个电机用一般的工频电源, M5 由变频器控制,以实现变频调速,并且 M5 电机可以实现工频/变频转换.变频器采用富士变频器,其型号为 FRN160PS-4JE. 根据春夏秋冬四季用水量和一天 24 小时用水量的变化规律,将供水压力分为:3.0 Kg_f/cm²、3.5 Kg_f/cm²、4.0 Kg_f/cm²、4.5 Kg_f/cm² 和 5.0 Kg_f/cm² 五个档,在不同的时间,采用不同的供水水压,以达到充分节能的目的.图 1 展示了恒压供水系统的结构框图.

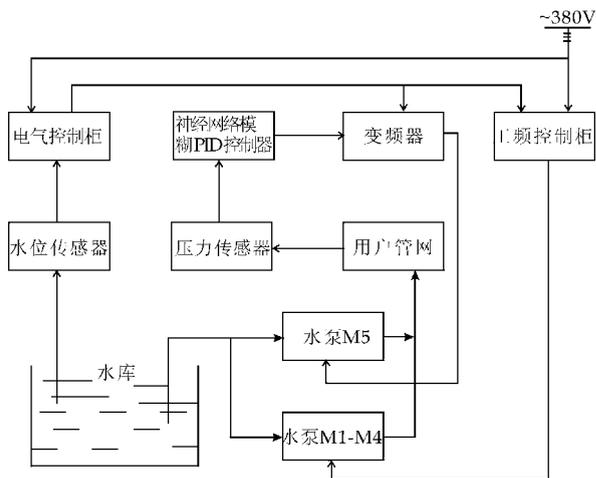


图 1 变频器恒压供水系统框图

系统的控制过程为:通过安装在用户管网端的压力传感器测得管网水压的变化,根据城市用户管网在不同时刻对水流量的需求,以及管网水压的变化,将测得的水压信号传至神经网络模糊 PID 控制器,经过控制器运算后将信号输入变频器,由变频器最终完成对水泵转速的控制,从而达到调整管网水压的目的^[4].

2 神经模糊 PID 控制原理及参数整定模型

2.1 神经模糊 PID 控制原理

与传统 PID 控制相比,模糊控制具有很多优点.模糊控制是建立在模糊数学基础上的一种智能控制技术,可以达到传统控制策略无法达到的效果.模糊控制能较好得跟随系统状态的变化动态调整自身控制参数,不需要建立精确的控制对象模型,因而在实际中的应用越来越广泛.但模糊控制也存在固有的缺点:通常情况下,设计完成的模糊控制器的语言规则和合成规则往往是不可调整的,而实际系统的参数是变化的,用这样的模糊控制表去控制实际系统,很难达到满意的控制效果.神经网络采用某种网络拓扑可以描述任意的非线性函数,并且具有学习能力和记忆能力,同时在一定程度上可以模仿人脑神经系统的信息储存能力和处理能力,具有很强的自学习自修正能力,使其对供水系统的模糊 PID 控制策略进行自调整,在模糊控制中引入自修正因子,可以实现控制系统的自适应能力,满足系统要求^[5].基于此本文提出了一种新型控制策略——神经模糊 PID 控制算法,该算法综合了以上各算法的优点,它不仅具有神经网络控制的自学习自组织能力,还具有模糊控制的鲁棒性强、适应性强的优点,另外还拥有 PID 控制的实现简单方便等优点^[6],优于以往的算法.图 2 显示了神经网络模糊 PID 控制器的结构框图,该控制器由三部分组成:

(1)神经网络控制器:控制模糊规则的动态调整,通过神经网络的自学习,使模糊规则的生成转变为加权系数的确定和调节.根据供水系统的运行状态,调节 PID 控制器参数,使供水系统最终达到最优控制.

(2)模糊控制器:对系统的输入输出变量进行模糊化和归一化运算.这些运算的意义是鉴于模糊控制的强鲁棒性和非线性控制作用,对输入到神经网络的模糊规则进行预处理,避免了神经网络采用 sigmoid 激活函数时,由于输入过大而导致输出饱和.

(3)传统 PID 控制器:直接对供水系统的控制过程进行闭环控制,并且对 3 个参数 K_P 、 K_I 、 K_D 实行在线调节,使控制作用时刻跟踪系统的变化.

从下图中可以看到:使输出层神经元的输出状态与 PID 控制器的 k_p 、 k_i 、 k_d 参数相对应,从而通过神经网络的自学习能力实现加权系数调整,进而使其稳定状态与 PID 的最优控制相对应,最终利

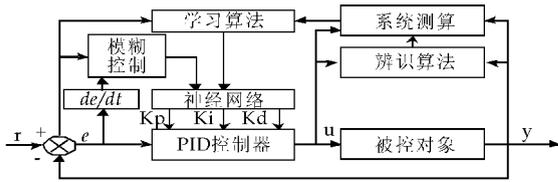


图 2 神经网络模糊 PID 控制器结构框图

用 PID 控制器的输出 u 来实现对供水系统的水压的控制^[7]。

2.2 神经模糊 PID 参数整定模型

神经模糊控制器的核心是建立恰当的模糊控制规则并分别针对 K_p 、 K_i 和 K_d 进行整定模糊规则表^[8]。

在不同的 $|e|$ 及 $|ec|$ 下,被控过程对参数 k_p 、 k_i 和 k_d 的自整定要求可归结如下^[9,10]：

(1) 当 $|e|$ 较大时,不论误差变化趋势如何,都应考虑控制器的输出按最大(或最小)输出,以达到迅速调整误差,使误差绝对值以最大速度减小,同时为了防止积分饱和,应取较大 k_p , 较小 k_d , k_i 为零。

(2) 当 $e * ec > 0$ 时,说明误差在朝着绝对值增大的方向变化. 此时,若误差较大,可考虑由控制器实施较强的控制作用,以达到扭转误差绝对值朝减小方向变化,并迅速减小误差绝对值;此时取较大的 k_p , k_d 不能太大,取较小的 k_i 值. 若误差绝对值较小,控制器实施一般的控制作用,只有扭转误差的变化趋势,使其朝误差绝对值减小的方向变化。

(3) 当 $e * ec < 0$, 或者 $e = 0$ 时,说明误差绝对值朝减小的方向变化,或者已达到平衡状态,此时可采取保持控制器输出不变。

(4) 当 $e * ec = 0$, $e \neq 0$ 时,表明系统的曲线与理论曲线平行或一致. 为使系统具有良好的稳态性能,应采取较大的 k_p 和 k_i 值,同时避免设定值附近振荡,并考虑系统的抗干扰性能,选取适当 k_d 值。

根据上述原则及专家经验,可以列出 k_p 、 k_i 和 k_d 的控制规则表,如表 1~3 所示。

表 1 参数 K_p 调节规则表

K_p	e						
e_c	NB	NM	NS	ZO	PS	PM	PB
NB	PS	PS	PM	PM			PB
NM		PM	PB	PB			PB
NS		PM	PB	PB			PB
ZO		PM	PS	ZO	PS	PM	PB
PS				PB	PB	PM	PB
PM				PB	PB	PM	PB
PB				PM	PM	PS	PS

表 2 参数 K_i 调节规则表

K_i	e						
e_c	NB	NM	NS	ZO	PS	PM	PB
NB	ZO	PS	PM	PB			ZO
NM		PS	PB	PB			ZO
NS		ZO	PM	PB			ZO
ZO		ZO	PM	PB	PM	ZO	ZO
PS				PB	PM	ZO	ZO
PM				PB	PB	PS	ZO
PB				PB	PM	PS	ZO

表 3 参数 K_d 调节规则表

K_d	e						
e_c	NB	NM	NS	ZO	PS	PM	PB
NB	PS	PM	ZO	ZO			PB
NM		PM	PS	ZO			PB
NS		PM	PS	ZO			PB
ZO		PM	PS	ZO	PS	PM	PB
PS				ZO	PS	PM	PB
PM				ZO	PS	PM	PB
PB				ZO	ZO	PM	PS

3 神经网络模糊 PID 控制算法

模糊控制模块的作用是将系统的状态变量 $\{e(k), de(k)/dt\}$ 进行模糊化、归一化处理,即根据输入变量模糊子集的隶属度函数将输入的数值归一化到各自的隶属度。

本文将模糊控制器的语言变量分为 7 个: $\{NB, NM, NS, ZO, PS, PM, PB\}$, 分别表示 {负大, 负中, 负小, 零, 正小, 正中, 正大}. 在隶属度函数的选择上采用三角函数. 同时在 ZO 附近将隶属度函数的陡度取得较大些,其目的是为了提提高隶属度函数的分辨率,进而增强供水系统鲁棒性. 采用 BP 神经网络^[11]进行设计,采用三层网络设计,输入节点数目为 4 个,隐含节点数目为 8 个,输出节点数目为 3 个. 将模糊处理后的系统状态变量作为神经网络的输入,而 PID 控制器的 3 个可调参数 k_p 、 k_i 、 k_d 为神经网络的输出. 由于 PID 控制的参数不能为负,因此宜将控制神经网络输出的函数取为非负的 sigmoid 函数,隐含层可用正负对称的 sigmoid 函数. 将模糊处理后的系统状态变量作为神经网络的输入,而 PID 控制器的 3 个可调参数 k_p 、 k_i 、 k_d 为神经网络的输出^[12]。

用微机实现神经模糊 PID 控制算法,本文的供水系统采用的是经典增量式数字 PID 控制^[13],控制策略为:

$$u(k) = u(k-1) + K_p[e(k) - e(k-1)] + K_i e(k) + K_d[e(k) - 2e(k-1) + e(k-2)] \quad (1)$$

式中 k_P 、 k_I 、 k_D ——比例、积分、微分系数, $u(k)$ 是控制器的输出,通过 $u(k)$ 来控制供水系统的水压^[14].

4 控制算法的 MATLAB 仿真研究

选取纯滞后一阶惯性模型如下:

$$G(s) = \frac{K}{T_s + 1} e^{-\tau s} \quad (2)$$

针对供水系统的参数 K 、 T 、 τ 变化时的阶跃响应进行仿真比较,对本文提出的神经网络模糊PID算法与以上控制算法的性能特性进行对比^[15].分别使令 $K \in (1.5, 2)$ 、 $T \in (20, 30)$ s、 $\tau \in (8, 12)$ s 等参数进行仿真比较;并且当 $K=1.5$ 、 $T=20$ s、 $\tau=8$ s 参数条件下加入幅值为 10~20% 的随机二元信号为干扰信号,以比较抗干扰性.系统响应如图3和图4所示.

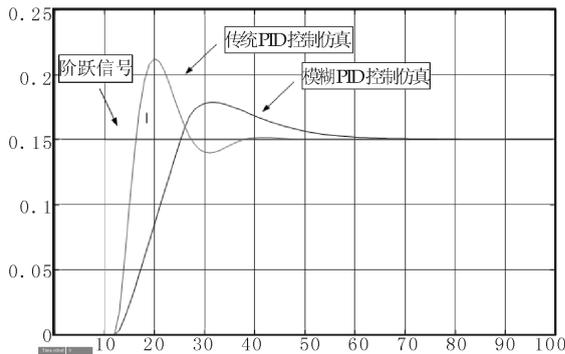


图3 传统PID控制和模糊PID控制仿真对比

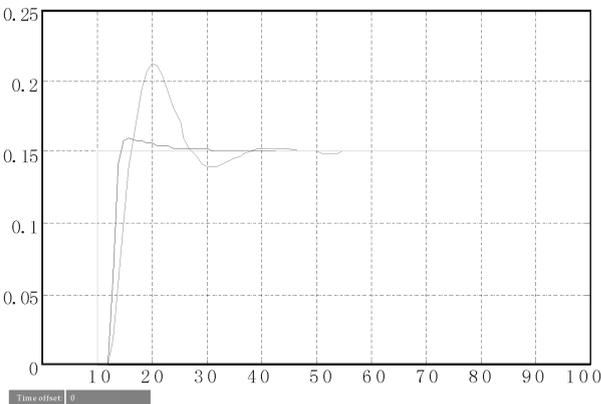


图4 传统PID控制和神经网络模糊PID控制仿真对比

在 10 s 时给系统施加幅值为 0.15 的阶跃信号作用于上图所示的各系统仿真图中.可以看到:传统PID控制算法的响应第一次超调超过 0.21,约为 40%,超调相当大不利于系统稳定,上升时间为 8 s,也比较长;模糊PID控制算法的响应超调约为 0.18,约为 20%,超调不太大而且只有一次超调且未发生多次振荡,较为遗憾的是该控制算法的

上升时间为 22 s,时间过长,当系统状态发生变化时不利于系统再次恢复正常状态运行;神经网络模糊PID控制算法的响应超调约为 0.16,约为 6.7%,超调控制的相当好,上升时间为仅为 3 s,时间很短,这表明即使系统状态发生变化也能很快恢复正常.通过对比可见模糊PID控制算法虽然有利于抑制超调但是上升时间过长,而神经网络模糊PID控制算法不仅能够进一步减少超调并且可以控制上升时间到很小的程度.

5 结束语

神经模糊PID控制算法是综合了神经网络控制、模糊控制和PID控制的优点的控制算法,该算法能够自适应的计算模糊规则,并且具备鲁棒性强,适于非线性控制等优点,该算法能够很好的应用于恒压供水系统.在此基础上进行的MATLAB仿真结果表明神经网络模糊PID控制算法在恒压供水系统中的效果较之传统PID控制和模糊PID控制具有较好的控制性能.

参考文献

- [1] 乔维德. 基于模糊控制的恒压供水系统研究[J]. 水科学与工程, 2007, 31(4): 28-30.
- [2] 钟 璐, 饶文碧, 邹承明. 人工神经网络及其融合应用技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [3] Zou A. p. Energy-saving design for frequency control and constant pressure water supply system in residential area [J]. China Water and Wastewater, 2003, 9(8): 76-78.
- [4] 范力旻. 双闭环恒压供水系统[J]. 应用能源技术, 2006, 23(11): 36-38.
- [5] 胡宝清. 模糊理论基础[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2004.
- [6] SooYeong Yi, Myung Jin Chung. System design and stability analysis of a fuzzy logic controller[J]. Fuzzy Set and System, 2003, 271-298.
- [7] 叶少珍. 基于神经网络的模糊控制系统的研究[J]. 福州大学学报(自然科学版), 2006, 28(3): 98-101.
- [8] 李友善, 李 军. 模糊控制理论及其在过程控制中的应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
- [9] 张智星, 孙春在. 神经-模糊和软计算[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2002.
- [10] 谢仕宏, 朱晓聪. 模糊PID控制算法在恒压供水系统中的应用[J]. 陕西科技大学学报, 2007, 25(2): 109-112.
- [11] A. Blanco, M. Deigado, I. Requena. Improved fuzzy neural networks for solving relational equation[J]. Fuzzy Set and System, 2002: 311-322.
- [12] 王孟效, 孙 瑜, 汤 伟, 等. 制浆造纸过程测控系统及工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [13] Eker, Lyas. Operation and control of a water supply system[J]. ISA Transactions, 2003, 2(3): 461-473.
- [14] 李臣明, 张邦楚, 韩子鹏, 等. BIT 导弹模糊自适应PID控制[J]. 弹箭与制导学报, 2005, 25(2): 487-490.
- [15] 张志涌, 徐彦琴. MATLAB 教程-基于 6. x 版本[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2001.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0118-03

CAN 总线在煤矿水文监测系统中的应用

陈万胜

(中煤科工集团西安研究院,陕西 西安 710077)

摘要:简述 CAN-bus 总线通讯的特点,以及实现水文监测系统的网络拓扑结构;通讯电路的实现及典型电路设计和光电隔离;论述在水文监测系统中的应用的效果,及使用 CAN-bus 总线构成的水文监测系统的典型应用。

关键词:现场总线; CAN-bus; 远程监测; 水文软件

中图法分类号: TP3

文献标识码: A

CAN-bus in the application of hydrological monitoring system in the coal mine

CHEN Wan-sheng

(Xi'an Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group Corp, Xi'an 710077, China)

Abstract: It makes a brief description of the characteristics of the CAN-bus communication, as well as the network topology of the hydrological monitoring system's completing; The realization of communication circuits and typical circuit design and optical isolation; It discusses the application effects of the CAN-bus communication in hydrological monitoring system, and its typical application in the hydrological monitoring system.

Key words: field bus; CAN-bus; long-distance monitor; hydrological

0 引言

煤矿安全无疑已成为社会关注的热点问题之一,不仅对社会经济有影响,更关乎煤矿作业人员的生命安全.在煤矿生产过程中,矿井顶底板的含水构造严重威胁着煤矿的安全生产.引起煤矿安全隐患的一个重要原因是对有害情况的监测和控制存在一些缺陷.随着国家对煤矿安全生产的管理越来越规范,加强了对煤矿安全生产的监管力度,要求对矿井设备不仅有更全面的功能,通讯要具有实时性和可靠性,以便及时了解与查询现场安全监测监控信息.在此,我们根据煤矿的安全生产需要,提出一种性价比非常高的现场总线^[1-9]通讯系统,即

CAN-bus 总线方案,用来解决煤矿水文监测系统的通讯问题.

1 煤矿目前的通讯现状及存在问题

煤矿井下的自然环境是非常复杂和恶劣的,需要的工作设备和监测设备也非常多.目前,井下监测环境的主要特点有:

(1)环境异常恶劣.系统的观测点多数都在井下和高压设备的环境中,受到较强的电磁辐射和耐潮耐腐的考验,不仅监测的准确度受到一定的干扰,而且数据的传输也变得不那么可靠.

(2)监测对象种类繁多.矿井下的很多环境参数都会牵涉到事故的发生,因此对矿井参数的监测

* 收稿日期:2012-05-12

作者简介:陈万胜(1976—),男,陕西省富平县人,工程师,研究方向:物探仪器

可以有效的避免事故的发生。比如通风不足造成瓦斯浓度过大可能导致瓦斯爆炸,一氧化碳浓度过大会导致井下工作人员中毒,等等。所以每一项相关的参数都需要测量并及时准确的传输到控制中心,便于分析当前井下环境的安全程度,尽可能的避免煤矿事故。

(3)测点分布复杂。测点分布不仅广,而且分布不均匀,从而使传感器信号和各种检测信号的传送变得复杂和困难。

(4)需要中央监控室集中监测。系统观测项目多,测点分布广,一般设置在煤矿调度室进行集中监测与控制,所以需要安全可靠的远距离传输。即使采用统一的接口,传统的RS-485方式也已经不适合如此大型的整体项目,当前形式迫切需要我们提出新的通讯解决方案。

2 CAN-bus 总线特点

CAN(Controller Area Network)总线最早由德国BOSCH公司提出,主要用于汽车内部测量与控制中心之间的数据通信。由于其良好的性能,在世界范围内广泛应用于其他领域当中,如工业自动化、汽车电子、楼宇建筑、电梯网络、电力通讯和安防消防等诸多领域,并且逐渐成为这些行业的主要通讯手段。

现场总线CAN-bus的特点:(1)国际标准的工业级现场总线,传输可靠,实时性高;(2)传输距离远(无中继最远10 km),传输速率快(最高1 Mbps);(3)单条总线最多可接110个节点,并可方便的扩充节点数;(4)总线上各节点的地位平等,不分主从,突发数据可实时传输;(5)非破坏总线仲裁技术,可多节点同时向总线发数据,总线利用率高;(6)出错的CAN节点会自动关闭并切断和总线的联系,不影响总线的通讯;(7)报文为短帧结构并有硬件CRC校验,受干扰概率小,数据出错率极低;(8)对未成功发送的报文,硬件有自动发送功能,传输可靠性很高;(9)具有硬件地址滤波功能,可简化软件的协议编制;(10)通讯介质可用普通的双绞线、同轴电缆或光纤等;(11)CAN-bus总线系统结构简单,性价比极高。

基于CAN-bus的上述特点,CAN-bus用于煤矿通讯系统当中,不仅可以增强系统的通讯可靠性、延长系统的距离、扩充系统的节点数,还能增强系统的实时性,让管理者和主控设备能及时了解和处理当前的井下情况,发觉事故隐患,从而达到避免事故发生的目的。对于煤矿系统的本安要求,只

需总线要CAN-bus设备的电源符合本安要求即可。现场总线CAN-bus本身是符合本质安全要求的。

3 水文监测系统的CAN-bus应用及实现

在煤矿水文监测系统中,测点分散,分布范围相对较大,测点较多^[2]。同时,传送的数据量较大,抽放水实验时实时性要求较高。通常由于煤矿系统要求比较智能化,所以方案的完整性和可扩展性也是必须的。因此,本方案选用CAN-bus总线进行通讯、网络的拓扑结构如图1所示,监控计算机放置在信息中心或者调度室,采集到的数据可以通过中心交换机做WEB发布。监控计算机通过RS232读取远程通讯适配器的数据,远程通讯适配器有两方面的作用,作用一为隔离地面与井下信号,作用二是把CAN信号转换为RS232信号。分站1、分站2、分站3作为主网络,与远程通讯适配器进行连接,可以直接进行通讯,传输距离小于5 km;分站4,分站5,分站6,分站7为支线网络,通过智能网桥连接,智能网桥同样也有两个作用,作用一延长传输距离,作用二增加分支,节约网络布线成本。每个分站都挂接在CAN-bus总线主线上,CAN-bus总线的主线是一个直线拓扑结构,直线的两端称为终端,各加一个终端电阻,网络的中间不加任何电阻。

通过相应的设置,所有分站可以主动向总线上发送数据,那么可以设置分站的优先级,重要监测的数据(分站)信号优先级高。同时为了防止CAN-bus总线负载过大,可以将一些必要的数据作实时发送,而另一些数据在一定的管理机制下才能向总线发送数据,比如远程通讯适配器来查询的时候,或者按一定的时间间隔再发送。

CAN-bus总线的传输距离随着波特率的降低而增长。当波特率为5 kbps的时候,不加中继器的情况下理论上可以达到10 km,由于受煤矿环境及条件的影响,当用5Kbps进行网络通讯时,阻抗为12.8 Ω /km,实验最远传输距离为5 km,而要延长通讯距离,可以增加智能网桥。整个系统可以根据需要距离的长度而选择合适的通讯波特率,另外总线通讯距离越长的时候要适当的加大双绞线的线径,降低阻抗以减小信号衰减。当煤矿通讯网络需求达到更远的通讯距离(大于10 km),或者终端数目较多(大于110个)时,可以通过安装网桥来延长通讯距离,也可以成倍地增加CAN-bus网络中终端设备的数目。采用高强度、防水防潮的屏蔽双绞

线完全能够满足煤矿通讯领域的可靠性、抗干扰性参数等方面的需求.

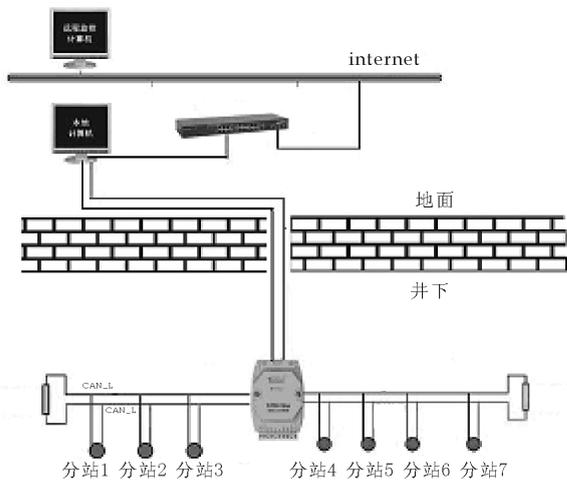


图 1 网络拓扑结构

4 总线通讯板及隔离电路实现

通讯板的设计, CAN 控制器选用常规的 SJA1000, 收发器选用 PCA82C251. 由于 SJA 使用比较多, 这里就不多讲了, 在这里重点介绍 PCA82C251 的使用情况及电路设计.

PCA82C251 收发器是协议控制器和物理传输线路直接的接口, 其发器的典型应用如图 2. 协议控制器通过串行数据输出线(TX)和串行数据输入线(RX)连接到收发器. 收发器通过有差动发送和接收功能的两个总线终端 CANH 和 CANL 连接到总线电缆. 为了通讯的可靠及安全, 在收发器和协议控制器增加光耦来达到电流隔离的目的. 电流隔离, 光耦可以如图 2 一样放置在收发器和协议控制器之间. 使用光耦时, 要注意选择正确的默认状态, 特别是在隔开的协议控制器电路一边没有上电时. 这种情况下连接到 TxD 的光耦应该是暗的, 即 LED 关断, 当光耦是断开暗时, 收发器的 TxD 输入是逻辑高电平, 可以达到自动防故障的目的. 使用光耦还要考虑到将 Rs 模式控制输入连接到高电平有效的复位信号, 例如当本地收发器电源电压在斜率上升和下降过程中没有准备好的情况下禁能收发器.

然而在协议控制器和收发器之间使用光耦 (6N137), 通常会增加总线节点的循环延迟. 信号在每个节点要从发送和接收路径通过这些器件两次, 这将减少位速率给定时可使用的最大的总线长度, 这在计算由于 CAN 网络中的传播延迟而造成限制可以使用的最大总线长度时要考虑.

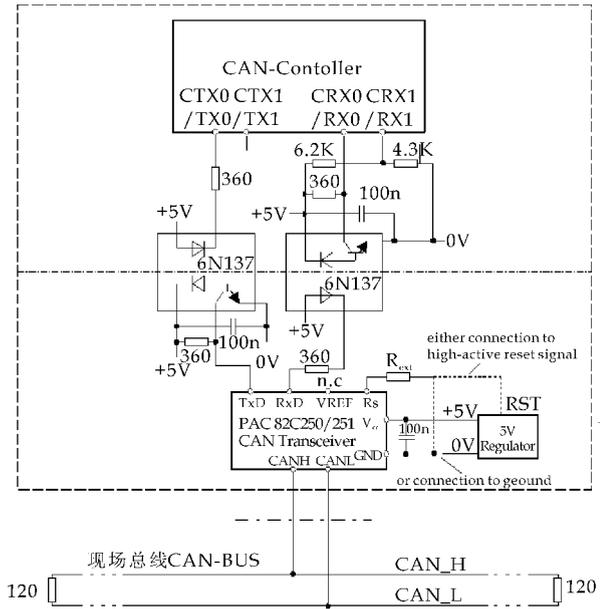


图 2 通讯板典型电路设计

5 应用实例

焦作煤业(集团)公司多个矿井已经安装基于 CAN-bus 总线的水文监测系统, 服务器安装在局信息中心, 井下网络以典型的 CAN-bus 总线布置, 以某矿为例, 系统有 10 个分站和远程通讯适配器、监控计算机、备用监控计算机构成. 系统分东西大巷, 东大巷有 3 个分站, 西大巷 7 个分站, 东大巷作为主网络, 西大巷做为分支网络, 远程通讯适配器离最远的分站距离约 8 km. 监控计算机采集的数据实时的上传局信息中心服务器, 相关工作人员可以通过自己的用户名和密码及权限访问服务器的数据. 其系统简图如图 3 所示.

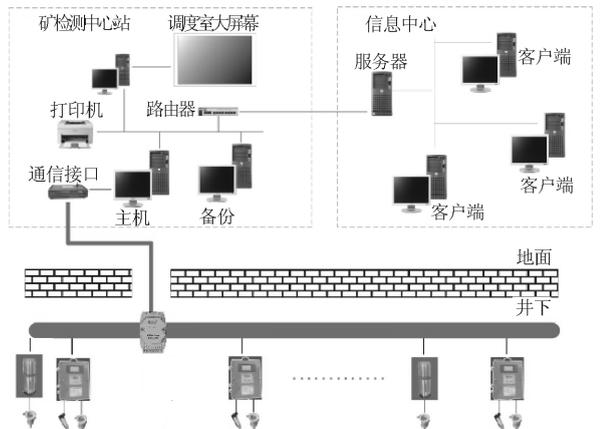


图 3 系统简图

系统能实时的采集数据, 及时的上传监测中心 (下转第 124 页)



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0121-04

分子结合的物理本质探究

 刘建科¹, 解 晨², 杨若欣², 李 洋²

(1. 陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:对分子之间的结合力进行了全面综合的解释:极性分子之间是通过其固有偶极矩而产生相互作用;极性分子与非极性分子是通过极性分子固有偶极矩与非极性分子的瞬时诱导偶极矩而产生相互作用;非极性分子之间是通过它们各自瞬时偶极矩的相互作用来相互作用的.这3种力分别称为葛生力、德拜力和伦敦力,本文给出了这3种力的相对大小,这对理解分子晶体的结合具有重要意义.

关键词:分子;结合力;物理本质

中图法分类号:O562.4 **文献标识码:**A

Study on the combination forces between molecules

 LIU Jian-ke¹, XIE Chen², YANG Ruo-xin², LI Yang²

(1. Faculty of Science, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In this paper, the combination forces between molecules were comprehensively explained as follows: polar molecules interact on each other through their natural electric dipole moments; a polar molecule interacts on a non-polar molecule through their natural electric dipole moment and instantaneous electric dipole moments; non-polar molecules interact on each other through their individual instantaneous electric dipole moments. The three forces are called Keesom, Debye and London forces. The relative strength of the three forces are provided at the same time, which is very important for understanding the combination of molecules.

Key words: molecule; combination forces; comprehensive explanation

0 引言

粒子之间是通过范德瓦尔斯力结合在一起的,但不同粒子之间范德瓦尔斯力的成因又不尽相同.离子晶体的结合是由于相异离子之间库仑力的存在而结合,而分子是中性的,分子晶体中分子之间是靠什么力结合在一起的?对这个问题,在历史上并不是一下子就认识清楚的,而是经历了一段认识

的发展过程.1912年葛生(Keesom)研究了极性分子之间的相互作用,1921年德拜(Debye)研究了极性分子与非极性分子之间的相互作用,1930年伦敦(London)研究了非极性分子,例如惰性原子之间的相互作用.这3种力分别称为葛生力、德拜力和伦敦力^[1].文中特别给出了这3种力的相对大小,这对理解晶体的结合具有重要意义.在其他文献中未见相关而全面的报道^[2].

* 收稿日期:2012-05-11

基金项目:陕西省自然科学基金项目(11JK0556);陕西省教育厅科技专项项目(2011JM1014)

作者简介:刘建科(1960—),男,陕西省周至县人,教授,研究方向:原子物理

1 静电力(葛生力 Keesom)

极性分子之间是通过其永久偶极矩间静电而相互作用的,称为葛生力,其性质与大小和偶极矩的相对取向有关,故称为取向相互作用.如图 1 所示,设两分子的永久偶极矩分别为 \vec{p}_1 与 \vec{p}_2 ,则 \vec{p}_1 在 \vec{p}_2 所产生的电场 \vec{E}_2 作用下所具有的位能为 $u_k = -p_1 E_2 \cos\theta_1$, θ_1 为 \vec{p}_1 与 \vec{E}_2 之间夹角. \vec{p}_2 所产生的电位为 $V = \frac{p_2 \cos\theta_2}{r^2}$, 而

$$E_2 = \sqrt{(E_2)_r^2 + (E_2)_\theta^2} = \sqrt{\left(-\frac{\partial V}{\partial r}\right)^2 + \left(-\frac{\partial V}{r\partial\theta_2}\right)^2} = \frac{p_2}{r^3} \sqrt{3\cos^2\theta_2 + 1}$$

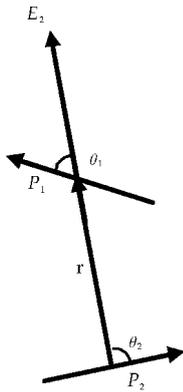


图 1 两个偶极矩之间的相互作用

当 θ_1 与 θ_2 均等于零时,即 \vec{p}_1 与 \vec{p}_2 的取向一致时,两者的相互作用位能为极小 $-\frac{2p_1 p_2}{r^3}$; 由于热运动的影响, \vec{p}_1 与 \vec{p}_2 的方向是随机的,其相互作用应取平均值.假设其相互作用较弱,方向的改变互不影响,故 E_2 与 $p_1 \cos\theta_1$ 可以分别求平均值.依玻尔兹曼分布定律,当温度较高时, $p_1 E_2 \cos\theta_1 \ll k_B T$, 则

$$\begin{aligned} \overline{p_1 \cos\theta_1} &= \frac{\int p_1 \cos\theta_1 e^{-u_k/k_B T} d\Omega}{\int e^{-u_k/k_B T} d\Omega} \\ &= \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} p_1 \cos\theta_1 \left[1 + \frac{p_1 E_2 \cos\theta_1}{k_B T}\right] \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[1 + \frac{p_1 E_2 \cos\theta_1}{k_B T}\right] \sin\theta_1 d\theta_1 d\varphi} \\ &= -\frac{1}{3} \frac{p_1^2 E_2}{k_B T} \end{aligned}$$

上式中的 k_B 为玻尔兹曼常数.在计算时,假设 E_2 不变,实际上是 $\overline{E_2}$, 令 $\overline{E_2^2} = \overline{E_2^2}$, 可得

$$\overline{E_2^2} = \frac{p_2^2}{r^6} \overline{(2\cos^2\theta_2 + 1)} = \frac{2p_2^2}{r^6} \quad (1)$$

故最后得

$$\begin{aligned} u_k &= -\overline{p_1 E_2 \cos\theta_1} = -\overline{E_2} \cdot \overline{p_1 \cos\theta_1} \\ &= -\frac{2}{3} \frac{p_1^2 p_2^2}{k_B T r^6} \end{aligned}$$

2 诱导力(德拜力 Debye)

极性分子与非极性分子之间也有作用力,因为非极性分子可以被极性分子的电场极化而产生诱导偶极矩,故它们之间的作用称为感生相互作用.一个分子的电荷分布要受其它分子电场的影响,故二者之间存在诱导力.第一分子受到第二分子电场 E_2 的作用,要产生诱导偶极矩 $\mu_1 = e x_1 = \alpha_1 E_2$; 同样,第二分子受到第一分子电场 E_1 的作用,要产生诱导偶极矩 $\mu_2 = \alpha_2 E_1$. 其中 α_1, α_2 分别为第一、第二两分子的极化系数. E_2 作用于第一分子,使其畸变,畸变能为

$$\begin{aligned} \mu_e &= \int e E_2 dx_1 = \int E_2 d\mu_1 \\ &= \alpha_1 \int E_2 dE_2 = \frac{1}{2} \alpha_1 E_2^2 \end{aligned}$$

μ_1 与 E_2 的相互作用能为 $u'_e = -\mu_1 \cdot E_2 = -\alpha_1 E_2^2$, μ_1 是由 E_2 诱导产生的,故总是平行的.由此可得 μ_1 与第二分子之间的总的相互作用能为

$$u_1 = u_e + u'_e = -\frac{1}{2} \alpha_1 E_2^2$$

取平均后用(1)式,得

$$u_1 = -\frac{\alpha_1 p_2^2}{r^6}$$

对第二分子被第一分子极化的情形,同样有

$$u_2 = -\frac{\alpha_2 p_1^2}{r^6}$$

两者的总和为

$$u_D = u_1 + u_2 = -\frac{\alpha_1 p_2^2 + \alpha_2 p_1^2}{r^6}$$

对于具有偶极矩的分子,考虑到它们的相互极化时,其总的相互作用能应为

$$\begin{aligned} u &= u_k + u_D \\ &= -\frac{1}{r^6} \left\{ \frac{2}{3} \frac{p_1^2 p_2^2}{k_B T} + \alpha_1 p_2^2 + \alpha_2 p_1^2 \right\} \quad (2) \end{aligned}$$

对于同类分子, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha, p_1 = p_2 = p$, 则

$$u = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{2}{3} \frac{p^4}{k_B T} + 2\alpha p^2 \right) \quad (3)$$

3 色散力(伦敦力 London)

惰性气体分子的电子云分布是球形对称的,偶

极矩 p 等于零,按(3)式,它们之间的相互作用能 u 应等于零,但实验结果证明它们之间仍然有相互作用力存在.因此,除了前两种力以外,分子之间一定还有第三种力,1930 年伦敦用瞬时偶极矩的相互作用并结合量子力学证明了这种力的存在,称为色散力或伦敦力,其间为色散相互作用.下面只用一种简单的模型来说明这种力的产生.

为简单起见,用带电粒子的线性谐振子代表瞬时偶极矩.如图 2 所示, r 为两个谐振子平衡点(正电荷所处的位置)之间的距离, x_1 与 x_2 为带负电荷的质点在振动过程中离开平衡点的瞬时位移.这两个振子的能量分别为

$$E_1 = \frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}kx_1^2 = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{1}{2}kx_1^2$$

$$E_2 = \frac{1}{2}mv_2^2 + \frac{1}{2}kx_2^2 = \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{1}{2}kx_2^2$$



图 2 两个瞬时偶极矩的相互作用

其中 k 为振子的力常数, p_1 与 p_2 为它们的动量.当 r 很大时,两振子间无相互作用力,系统的总能量为 $E_1 + E_2$,此时振子的振动频率为 $\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$;但当 r 不很大时,振子间的互作用能为

$$u_{12} = e^2 \left[\frac{1}{r} + \frac{1}{r-x_1+x_2} - \frac{1}{r-x_1} - \frac{1}{r+x_2} \right]$$

当 $r \gg x_1, x_2$ 时,上式可以展开并只取第一项而略去高次小的项,则系统的总能量可以写为

$$E = E_1 + E_2 + u_{12} = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + \frac{k(x_1^2 + x_2^2)}{2} - \frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3}$$

由于电场 E 的作用,使振子产生一位移 x ,且 $eE = kx$, k 为恢复力常数.产生的瞬时偶极矩 $ex = \alpha E$, α 为极化系数.由此可得 $k\alpha = e^2$,代入上式并引入新坐标

$$\xi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2)$$

$$\xi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2)$$

可得

$$E = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{1}{2}k_1\xi_1^2 + \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{1}{2}k_2\xi_2^2$$

可见,引入新坐标后,系统的能量可以表示为两个独立振子的能量之和,系统的力常数分别为

k_1 与 k_2 , 振动频率分别为

$$\nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_1}{m}} = \nu_0\sqrt{1 - \frac{2\alpha}{r^3}},$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_2}{m}} = \nu_0\sqrt{1 + \frac{2\alpha}{r^3}}$$

这说明原来频率为 ν_0 的两个振子,经相互作用后,以不同的频率 ν_1 与 ν_2 振动着,一个较原先的频率小,另一个较原先的频率大.依量子力学,谐振子的能量为 $E = (n + \frac{1}{2})h\nu, n = 1, 2, \dots$.

为简单起见,我们只讨论两个振子均在基态($n = 0$), E 取零点能的情形.可以看出:

(1) 两振子无相互作用时,即当 $r \rightarrow \infty$ 时,系统的能量为 $E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0 + \frac{1}{2}h\nu_0 = h\nu_0$.

(2) 两振子有相互作用时,系统的能量为

$$E = \frac{1}{2}h\nu_1 + \frac{1}{2}h\nu_2 = \frac{1}{2}h\nu_0 \left[\left(1 - \frac{2\alpha}{r^3}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(1 + \frac{2\alpha}{r^3}\right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

一般可以把 $2\alpha/r^3$ 看成微小的量,展开上式,舍去高次项,上式可展开成

$$E = h\nu_0 \left[1 - \frac{\alpha^2}{2r^6} \right] = h\nu_0 - \frac{1}{r^6} \frac{\alpha^2}{2} h\nu_0$$

可以看出,两振子相互作用后,能量降低了,降低的数值为 $u_L = -\frac{1}{r^6} \frac{\alpha^2}{2} h\nu_0$. 因为 u_L 与 ν_0 有关,故称为色散力.对三维的振子,可以证明它们的色散作用能为 $u_L = -\frac{1}{r^6} \frac{3\alpha^2}{4} h\nu_0$,同时还可以证明色散力是一种吸引力,与 r 的七次方成反比,是普遍存在于分子或原子间的一种力,极化系数 α 愈大,此力也就愈大.若两个振子的振动频率与极化系数不同,则它们的色散互作用能可以证明为:

$$u_L = -\frac{1}{r^6} \frac{3\alpha_1\alpha_2}{2} h \frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (4)$$

根据(2)、(4)式的讨论,可知分子之间总的相互作用能等于

$$u = u_K + u_D + u_L = -\frac{1}{r^6} \left\{ \frac{2}{3} \frac{p_1^2 p_2^2}{k_B T} + \alpha_1 p_2^2 + \alpha_2 p_1^2 + \frac{3}{2} h\alpha_1\alpha_2 \frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right\}$$

对相同的分子,则有

$$u = -\frac{2}{r^6} \left\{ \frac{p^4}{3k_B T} + \alpha p^2 + \frac{3}{8} h\alpha^2 \nu \right\}$$

表 1 范德瓦耳斯力的分配^[3,4]

分子	偶极矩/ p	极化率 / (10^{-30} m^3)	u_K	u_D	u_L	u
			4.18×10^3 (焦/摩)比例	4.18×10^3 (焦/摩)比例	4.18×10^3 (焦/摩)比例	4.18×10^3 (焦/摩)比例
Ar	0	1.63	0.000,0%	0.000,0%	2.03,100%	2.03
CO	0.10	1.99	0.000 7,0%	0.002,0%	2.09,100%	2.09
HI	0.38	5.40	0.006,0%	0.027,0%	6.18,100%	6.21
HBr	0.78	3.58	0.164,3%	0.120,2%	5.24,95%	5.52
HCl	1.08	2.63	0.79,15%	0.24,4%	4.02,81%	5.05
NH ₃	1.47	2.21	3.18,45%	0.37,5%	3.57,50%	7.07
H ₂ O	1.84	1.48	8.69,77%	0.46,4%	2.15,19%	11.30

4 结论

对不同的分子,总起来说, p, α, v 的数值不同, 利用上式可以分别计算出^[3,5,6] u_K, u_D, u_L . 这 3 种力共同具有如下的特性:(1) 这是普遍存在于分子或原子之间的一种力,即使它们的偶极矩 p 等于零,亦还存在色散力;(2) 它是吸引力,与 r^{-7} 成正比,作用范围约有零点几个纳米;(3) 与共价键不同,它一般是没有方向性和饱和性的;(4) 在不同分子中, u_K, u_D 和 u_L 3 种作用所占的比例是不同的,一般色散力所占的比例较大,见表 1 中所列的数据;(5) 这 3 种力统称范德瓦耳斯力.

参考文献

[1] 苟清泉. 固体物理学简明教程[M]. 北京:人民教育出版社,1978.
 [2] B. M. Axlrod, E. Teller, J. Chem. Phys. 1943, 22:1 619.
 [3] Eisenschitz, London, Zeit, fürphysic, 1930, 60:4 917.
 [4] 冯 端. 固体物理学大辞典[M]. 北京:高等教育出版社, 1998.
 [5] 刘建科. 强噪声下检测微弱信号的新方法[J]. 物理学报, 2000, 50(11): 2 185-2 191.
 [6] 刘建科, 刘彩云. 原子谱线增宽的解释[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(3): 605-606.

(上接第 120 页)

站,使地测人员能及时的绘制水位变化曲线图,打印报表,及时做出水害的预警,预报处理,做出相应的补救措施.在此矿应用之后,得到了矿上人员的一致好评,水文地质工程师就不必要去现场采集数据,只需要做简单的操作就可以读取相应分站的实时数据,可以腾出更多的时间做地质和水文数据的分析,更好的服务生产.

6 结束语

用 CAN 总线设计的水文监测系统,传输数据可靠,组网灵活,故障点容易查找,局部故障不会影响整个系统工作,同时能很好的解决水文监测系统测点分散,传输距离远,通讯环境恶劣,分支较多的缺点.在现场的应用中取得了显著的经济和社会效益,不但提高了工作效率,而且减少了人为的误差.为煤矿的安全生产提供了可靠的水文数据,为矿井水害预防提供了有力的数据保障.

参考文献

[1] 甄国涌,牛会恩. 基于 C8051F040 的高性能 CAN 总线节点模块设计[J]. 通信技术, 2010, 43(2):178-183.
 [2] 赵晓军,苏海霞,任明伟,等. 基于 ARM 9 和 CAN 总线的远程监控系统[J]. 计算机工程, 2010, 36(5): 231-233.
 [3] 胡永红. 基于 CAN 总线的无人机网络系统研究[J]. 计算机测量与控制, 2009, 17(12): 2 479-2 481.
 [4] 郑效田. 矿井水文自动监测报警系统的设计和实现[J]. 煤矿机械, 2006, 27(9):144-146.
 [5] 夏继强,邢春香. 现场总线工业控制网络技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 2005.
 [6] 陈幼平. CAN 总线双环光纤网络设计[J]. 测控技术, 2003, 22(12): 37-40.
 [7] 吴友宇,杨家明. 一种新型的光纤 CAN 总线网络[J]. 武汉理工大学学报:信息与管理工程版, 2003, 25 (2):36-29.
 [8] 阳宪惠. 现场总线技术及其应用[M]. 北京:清华大学出版社, 2002.
 [9] 王明顺,贺立红. 基于 PLA82C250 与 MCU 间的直连通信网络设计[J]. 国外电子器件, 2005, (10):45-47.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0125-04

自适应权重差分进化算法

王建芹, 高兴宝

(陕西师范大学 数学与信息科学学院, 陕西 西安 710062)

摘要:针对使用不同中间向量遗传策略(学习策略)的差分进化算法所表现出的性能不同,提出一种改进的差分进化算法,对已有的两种遗传策略引入自适应权重,设计了一个新的中间向量遗传策略.通过对基准函数进行测试,结果表明新算法避免了早熟收敛,寻优性能较好,收敛速度较快,具有一定的有效性.

关键词:差分进化算法; 自适应权重; 函数优化

中图分类号: O241

文献标识码: A

Adaptive-weight differential evolution algorithm

WANG Jian-qin, GAO Xing-bao

(College of Mathematics and Information Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: In this paper, an improved differential evolution algorithm is proposed, due to the performance shown by differential evolution algorithms using different learning strategies are different. In the new algorithm, we design a new learning strategy of intermediate vector by introducing adaptive weights to two learning strategies. The results of tests on benchmark functions show that the new algorithm can avoid premature convergence, improve the convergence speed and has higher searching ability, therefore, it illustrates the effectiveness of the new algorithm.

Key words: differential evolution algorithm; adaptive weight; functional optimization

0 引言

差分进化(Differential Evolution, DE)算法^[1]是一种新兴的智能计算技术,现已成功应用于模式识别、信息处理、人工神经网络等多个领域^[1,2].与遗传算法、粒子群算法类似,DE算法也是一种基于种群的启发式搜索技术,由于它采用实数编码,具有受控参数少,鲁棒性强等特点,该算法引起了广泛的关注,并已提出多种改进的算法.这些改进大多是通过改变中间向量遗传策略(学习策略)来提高算法的性能^[3-6].文献[7]根据种群进化过程中

已有的学习经验对中间向量遗传策略和控制参数进行适应性改变,提出自适应差分进化算法(SaDE).文献[8]将3种中间向量遗传策略和3组参数设置随机组合,提出了混合差分进化算法(CoDE).受这些启发,本文提出一种新的改进差分进化算法,称之为自适应权重差分进化算法(AWDE).该算法对已存在的两种具有不同优点的中间向量遗传策略(“rand/1/bin”和“current-to-best/1/bin”)引入自适应权重,由此设计一个新的中间向量遗传策略.通过对基准函数进行性能测试,并且在相同的参数设置下与分别使用上述两个

* 收稿日期:2012-06-20

基金项目:国家自然科学基金项目(10902062);中央高校基本科研业务费专项基金资助(GK201001002)

作者简介:王建芹(1987-),女,河北省大名县人,硕士,研究方向:运筹学与控制论,智能计算

学习策略的对比算法进行比较,说明了本文所提算法的有效性.

1 差分进化算法

假设求目标函数的最小值, $\min f(x), x = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_D) \in R^D$, 可行解空间为 $\Omega = \prod_{i=1}^D [L_i, U_i]$. 首先随机产生初始种群 $\{x_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iD}), i=1, 2, \dots, NP\}$, NP 为种群规模, 然后进行变异、交叉和选择操作产生下一代. 与遗传算法不同的是, 差分进化算法依赖于变异操作而不是交叉操作.

(1) 变异: 在每一代中, 对种群中的每个个体 x_i (目标向量) 利用中间向量遗传策略(学习策略)产生变异向量 $v_i = (v_{i,1}, v_{i,2}, \dots, v_{i,D})$, 这里列举 5 种常用的中间向量遗传策略:

“rand/1/bin”:

$$v_{i,G} = x_{r1,G} + F \cdot (x_{r2,G} - x_{r3,G}) \quad (1)$$

“best/1/bin”:

$$v_{i,G} = x_{best,G} + F \cdot (x_{r2,G} - x_{r3,G}) \quad (2)$$

“current-to-best/1/bin”:

$$v_{i,G} = x_{i,G} + F \cdot (x_{best,G} - x_{i,G}) + F \cdot (x_{r1,G} - x_{r2,G}) \quad (3)$$

“Best/2/bin”:

$$v_{i,G} = x_{best,G} + F \cdot (x_{r1,G} - x_{r2,G}) + F \cdot (x_{r3,G} - x_{r4,G}) \quad (4)$$

“rand/2/bin”:

$$v_{i,G} = x_{i,G} + F \cdot (x_{r1,G} - x_{r2,G}) + F \cdot (x_{r3,G} - x_{r4,G}) \quad (5)$$

其中, $r1, r2, r3, r4, r5$ 从 $1, 2, \dots, NP$ 中随机选取, 且 $r1 \neq r2 \neq r3 \neq r4 \neq r5 \neq i$. F 为缩放比例因子, G 为当前迭代步数, $x_{best,G}$ 为当前种群中的最优个体.

(2) 交叉: 父代个体 $x_{i,G}$ 与变异个体 $v_{i,G}$ 依据交叉概率 CR 生成实验个体

$$u_{i,G} = (u_{i1,G}, U_{i2,G}, \dots, u_{iD,G})$$

$$u_{ij,G} = \begin{cases} v_{ij,G}, & \text{if } (rand_j[0,1] \leq CR) \text{ or } (j = j_{rand}) \\ x_{ij,G} & \text{otherwise} \end{cases},$$

$$j = 1, 2, \dots, D \quad (6)$$

其中, CR 为交叉因子, j_{rand} 是从 $[1, NP]$ 中随机选取的一个整数以确保实验向量 $u_{i,G}$ 与相应的目标向量 $x_{i,G}$ 至少有一个元素不同.

(3) 选择: 将交叉后得到的实验个体 $u_{i,G}$ 与目标个体 $x_{i,G}$ 按(7)式进行选择操作, 生成子代个体 $x_{i,G+1}$, 并将 $x_{i,G+1}$ 作为下一次迭代的父代个体.

$$x_{i,G+1} = \begin{cases} u_{i,G}, & \text{if } f(u_{i,G}) < f(x_{i,G}) \\ x_{i,G} & \text{otherwise} \end{cases} \quad (7)$$

在每一代执行上面 3 个步骤, 依此循环, 直到满足终止条件为止.

2 改进的差分进化算法

差分进化算法(DE)涉及的控制参数和学习策略主要依赖于所考虑的问题. 使用不同学习策略的差分进化算法在求解问题时表现出的性能不同, 有些学习策略适用全局搜索问题, 而有些学习策略对于解决旋转问题是非常有效的. 例如, “rand/1/bin”策略能够保持种群的多样性, 而“DE/best/1”策略有更好的寻优方向和收敛速度. 受到文献[7, 8]的启发, 本文提出一种新的改进差分进化算法, 称为自适应权重差分进化算法(AWDE). 该方法根据不同学习策略所表现出的不同性能, 将不同的学习策略组合起来以充分利用它们的优点. 这里我们选择了两个学习策略“rand/1/bin”(式(1))和“current-to-best/1/bin”(式(3)), 利用这两个学习策略产生一个新的自适应学习策略:

$$v_{i,G} = p \{ x_{r1,G} + F \cdot (x_{r2,G} - x_{r3,G}) \} + \left(\frac{1}{2} - p \right) \{ x_{i,G} + F \cdot (x_{best,G} - x_{i,G}) + F \cdot (x_{r1,G} - x_{r3,G}) \} \quad (8)$$

其中, $P = e^{\frac{1-G}{G_m+1-G}}$ 为自适应权重, 随着进化代数 G 的增加而减小, G_m 为最大迭代次数(对于每一个 x_i , 如果产生的变异个体超出了可行域的边界, 则在可行域范围内随机产生一个新的向量 v_i 作为目标个体 x_i 的变异个体). 这样改进的原因是: “rand/1/bin”策略具有较强的全局搜索能力, 而“current-to-best/1/bin”策略具有局部搜索能力强、收敛速度快的特点, 而在进化初期我们希望达到种群中个体的多样性, 在进化的后期阶段则希望得到种群中的收敛个体. 由(8)式可以看出在提出的学习策略中, 随着迭代次数的增加“rand/1/bin”策略所起的作用越来越小, 而“current-to-best/1/bin”策略所起的作用越来越大, 满足理论分析, 达到了所期望的目的. 在对基准函数的数值实验中也验证了这一策略的有效性. 改进算法(算法 1)的流程如下:

步 1 随机初始化种群, 假设种群规模为 NP .

步 2 依(8)式对种群中的每个个体进行变异操作, 产生变异个体.

步 3 依(6)式对种群中每个变异个体与其目标个体进行交叉操作, 得到 NP 个实验个体.

步 4 依(7)式对每个实验个体与它的目标个体进行选择操作生成子代个体,且作为下一次迭代的父代个体。

步 5 检查是否满足终止条件,如果当前迭代次数达到初始指定的最大次数,则停止迭代,输出最优值;否则,转步 2。

3 数值仿真

为了验证改进算法的性能,用 4 个基准测试函数在 Matlab 上进行数值实验,并与分别使用“rand/1/bin”和“current-to-best/1/bin”两种学习策略的差分进化算法(“DE/rand/1/bin”和“DE/current-to-best/1/bin”)进行比较。由于不同的控制参数影响了算法的性能,文献[9]认为应该从[0.4,0.95]中选择,并且当 $F=0.9$ 时,算法的收敛速度和鲁棒性会达到一个很好的折中。这里对于每一个测试函数改进算法和对比算法的参数设置是完全相同的,如下:缩放比例因子 $F=0.9$,交叉因子 $CR=0.1$,种群规模为 30,每个个体的维数都为 10,如下前两个测试函数 F_1 和 F_2 的最大迭代次数是 500,后两个测试函数 F_3 和 F_4 的最大迭代次数是 1 000。为消除随机干扰,对每一个测试函数,独立运行 30 次后取其平均值,并在同样的参数设置下,与学习策略分别为“rand/1/bin”和“current-to-best/1/bin”的差分算法进行比较。

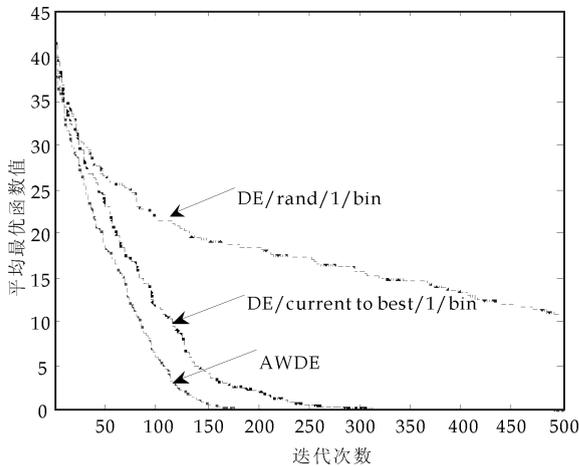


图 1 F_1 函数最优值进化曲线图

F_1 : Sphere 函数

$$f_1(x) = \sum_{i=1}^n x_i^2$$

($n=10, x_i \in [-5, 12, 5, 12]$) $\min f_1(x) = 0$

F_2 : Schwefel's Problem 函数

$$f_2(x) = \sum_{i=1}^n |x_i| + \prod_{i=1}^n |x_i|$$

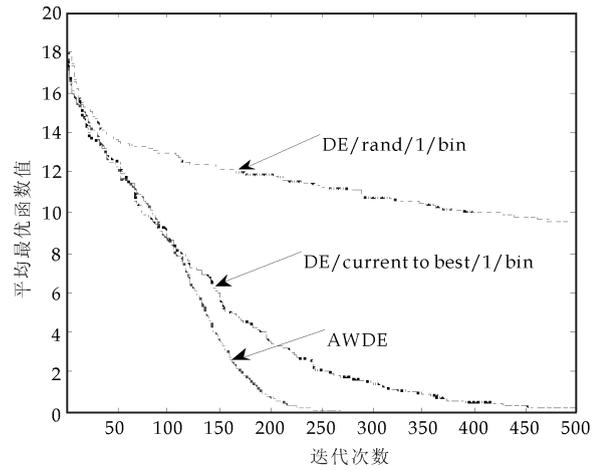


图 2 F_2 函数最优值进化曲线图

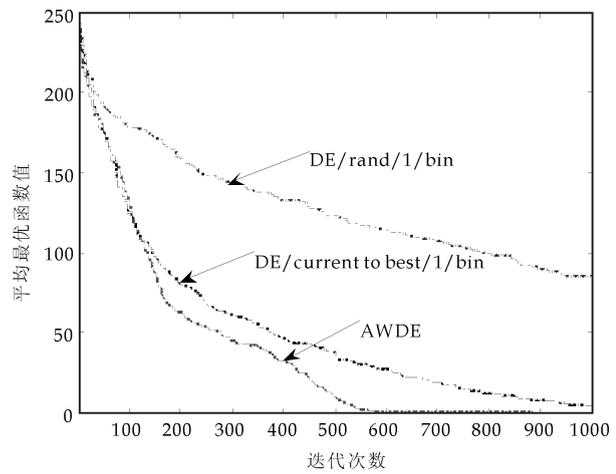


图 3 F_3 函数最优值进化曲线图

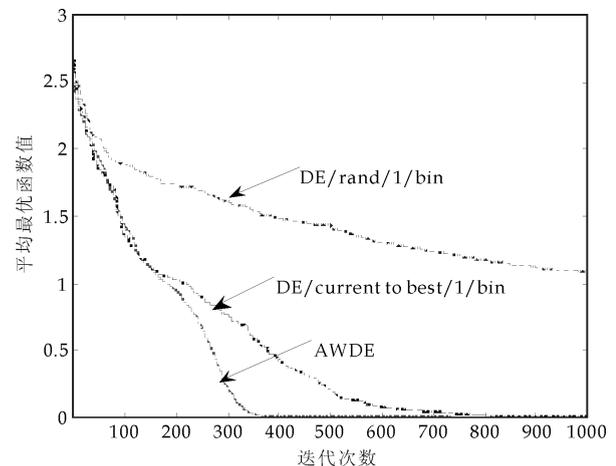


图 4 F_4 函数最优值进化曲线图

($n=10, x_i \in [-5, 12, 5, 12]$) $\min f_2(x) = 0$

F_3 : Rastrigin 函数

$$f_3(x) = \sum_{i=1}^n [x_i^2 - 10\cos(2\pi x_i) + 10]$$

($n=10, x_i \in [-10, 10]$) $\min f_3(x) = 0$

F_4 : Griewank 函数

$$f_4(x) = \frac{1}{4000} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \prod_{i=1}^n \cos\left(\left|\frac{x_i}{\sqrt{i}}\right|\right) + 1$$

$$(n=10, x_i \in [-64, 64]) \quad \min f_4(x) = 0$$

$f_1(x)$ 和 $f_2(x)$ 是单峰函数, $f_3(x)$ 和 $f_4(x)$ 都为

表 1 函数运行 30 次比较表

函数	AWDE			DE/current-to-best/1/bin			DE/ rand/1/bin			精确解
	means	max	min	means	max	min	means	max	min	
F_1	3.47E-15	3.02E-14	1.5E-16	0.004 9	0.053 2	6.432 5E-5	11.597	19.42	4.256	0
F_2	2.18E-7	1.546E-6	8.453E-9	0.179 8	0.480 7	0.023 0	9.347 8	11.905	6.435	0
F_3	0	0	0	4.076 7	38.588	2.938E-5	85.013	121.514	49.922	0
F_4	0	0	0	2.01E-14	0.005 2	6.803E-8	1.077 3	1.244	0.905 2	0

由表 1 可以看出,对于 F_3 和 F_4 函数,改进算法达到了理论最优值,对 F_1 和 F_2 函数,虽然没有达到理论最优值,但寻优效果优于对比算法.对于本文所有测试函数,由图 1~4 可以看出:改进算法在寻优性能和收敛速度方面都明显优于“DE/rand/1/bin”,且避免了早熟收敛;与“DE/current-to-best/1/bin”相比,改进算法提高了收敛速度,具有较好的寻优性.

通过上述分析,可以得出改进算法与分别使用“rand/1/bin”和“current-to-best/1/bin”学习策略的差分进化算法相比,避免了早熟收敛,提高了算法的收敛速度,并且具有较好的寻优性能,说明了改进后的算法具有一定的有效性.

4 结束语

使用不同学习策略的差分进化算法对于求解的问题表现出不同的性能.本文选取两种常用且具有不同优点的学习策略,对其进行自适应组合,提出一种改进的差分进化算法.对基准函数进行数值试验并与对比算法相比,改进的算法在要求的精度范围内达到了全局最优值,避免了早熟收敛并且具有较好的收敛性和收敛速率.

参考文献

[1] R. Storn, K. Price. Differential evolution-A simple and efficient adaptive scheme for global optimization over con-

多峰函数.表 1 给出了各函数在不同算法下得到的最大值、最小值和平均值之间的比较.图 1~4 为改进算法和比较算法对于测试函数最优值的进化曲线图.

tinuous spaces[R]. Berkeley, CA, Tech. Rep. TR-95-012, 1995.

[2] J. Ilonen, J. K. Amaraïnen, J. Lampinen. Differential evolution training algorithm for feed-forward neural networks[J]. Neural Processing Letters, 2003, 7(1): 93-105.

[3] H. Y. Fan, J. Lampinen. A trigonometric mutation operator to differential evolution[J]. J. Global Optim., 2003, 27(1): 5-129.

[4] V. Feoktistov, S. Janaqi. Generalization of the strategies in differential evolution[C]. Proc. of the 18th Int Parallel and Distributed Processing Symposium. Santa Fe, 2004, 165-170.

[5] E. Mezura-Montes, J. Velazquez-Reyes, C. A. Collo. Coello. Modified differential evolution for constrained optimization[C]. Proceedings of the Congress on Evolutionary Computation (CEC' 2006), IEEE Press, Sheraton Vancouver Wall Centre Hotel, Vancouver, BC, Canada, 2006, 332-339.

[6] J. Zhang, A. C. Sanderson. JADE: adaptive differential evolution with optional external archive[J]. IEEE Trans Evolut Comput, 2009, 13(5): 945-958.

[7] A. K. Qin, P. N. Suganthan. Self-adaptive differential evolution algorithm for numerical optimization [J]. IEEE Trans. Evolut. Comput, 2005, (2): 1 785-1 791.

[8] Yong Wang, Zixing Cai, Qingfu Zhang. Differential evolution with composite trial vector generation strategies and control parameters [J]. IEEE Trans. Evolut. Comput, 2011, 15: 55-66.

[9] J. Ronkkonen, S. Kukkonen, K. V. Price. Real parameter optimization with differential evolution [J]. Proc. IEEE Congr. Evol. Comput, 2005, 1: 506-513.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0129-03

对称符号模式矩阵的幂等性质及结构

朱兴文, 王彭德

(大理学院 数学与计算机学院, 云南 大理 671003)

摘要:将 F. J. Hall, 李忠善和 B. Rao 及 Hall [Lin. Alg. Appl. 2004. 393:233-251], [Lin. Alg. Appl. 1994. 211: 53-66] 对于非负符号模式矩阵的结果推广到了对称符号模式矩阵. 给出了对称符号模式矩阵的允许幂等与符号幂等的关系, 确定出对称符号模式矩阵的广义置换相似结构和最小秩结构, 得出了对称符号模式矩阵的广义逆及其幂等之间的关系.

关键词:对称符号模式矩阵; 符号幂等; 允许幂等; 广义逆

中图分类号:O157.5

文献标识码:A

The idempotent properties and structure of symmetric sign pattern matrices

ZHU Xing-wen, WANG Peng-de

(College of Mathematics and Computer, Dali University, Dali 671003, China)

Abstract: By extending the results for nonnegative sign patterns in Hall, Li and Rao [Lin. Alg. Appl, 2004. 393: 233-251], Eschenbach, Hall and Li [Lin. Alg. Appl, 1994. 211: 53-66], the relation between sign idempotent and allowance of idempotent is given in symmetric sign pattern matrices. At the same time, the generalized permutationally similar idempotent structure and minimum rank factorization are obtained. Finally, the relation between generalized inverses and idempotent is researched.

Key words: symmetric sign pattern; allowance of idempotent, sign idempotent; generalized inverse

0 引言

符号模式矩阵是指矩阵中的元素取值于集合 $\{0, +, -\}$ 的矩阵. 子符号模式矩阵 \tilde{A} 是指将符号模式矩阵 A 中的某些(也许没有)非零元素用 0 元素代替而得到的符号模式矩阵, 称 \tilde{A} 是 A 的子模式, 记作 $\tilde{A} < A$, 此时我们又把 A 称为是 \tilde{A} 的超模式的符号模式矩阵^[1-3].

一个 n 阶符号模式矩阵 P , 若它的每一行

和每一列上只有一个元素等于 $+$, 而其余元素都等于 0, 则称 P 为置换模式矩阵. 若 A, B , 是两个方符号模式矩阵, 若存在置换模式矩阵 P 使得 $B = PAP^T$, 则 A, B 是置换相似. 一个置换模式矩阵或符号差模式矩阵中的某些(也可能是全部)非零元素用负元素代替而得到的符号模式矩阵, 则称 P 为广义置换模式矩阵; 若 $A = PB P^T$, 则称符号模式矩阵 A 广义置换相似于符号模式矩阵 B ^[3].

A 是复 $m \times n$ 的矩阵, 如果 $n \times m$ 的矩阵 G 满

* 收稿日期:2012-05-08

基金项目:云南省教育厅科研基金项目(2007C112006);云南省自然科学基金项目(2006A0089M);大理学院青年教师科研基金项目(KYQN2010-18)

作者简介:朱兴文(1985-),男,云南省宣威市人,硕士,研究方向:组合数学与组合矩阵论

足(1) $AGA = A$; (2) $GAG = G$; (3) $(GA)^T = GA$; (4) $(AG)^T = AG$, 则称矩阵 G 为矩阵 A 的 Moore-Penrose 逆. 给定一个符号模式矩阵 A , 若存在数字矩阵 $B, C \in Q(A)$, 使得它们满足 Moore-Penrose 逆的 $(i), (j), \dots, (l)$, 则称 A 允许 (i, j, \dots, l) - 广义逆, 记作 $G(i, j, \dots, l)$, 也就是 $A \in G(i, j, \dots, l)$; 若满足(1)和(2), 则称 $A \in G(1, 2)$; 若满足(1)~(4)的所有等式, 则称 $A \in G(1, 2, 3, 4)$, 此时, 我们说 A 允许 $A^{+[4]}$.

一个符号模式矩阵 A , 若 $A = A^T$, 则称 A 为对称符号模式矩阵. 本文从对称符号模式矩阵的结构研究了符号模式矩阵的广义逆及其幂等性质; 并将 F. J. Hall, Z. Li 和 B. Rao 等给出的关于非负符号模式矩阵的性质及结构^[6]推广到了对称符号式矩阵.

1 引理

引理 1.1^[4,7] 集合 $ID, SI, G(i, \dots, l)$ 在以下变换中是封闭的: (1) 符号差相似; (2) 置换相似; (3) 转置.

引理 1.2^[8] 如果符号模式矩阵 $A \in ID$, 且在 A^2 的运算中没有出现 # 元素, 那么 $A \in SI$, 且 A 的主对角线上的元素为非负元素.

引理 1.3^[5,7-9] 符号模式矩阵 A 是 $n \times n$ 的不可约符号模式, 且 $A \in SI$, 则有以下结论成立:

- (1) $A \in ID$ ^[7,9];
- (2) $A = A^T$ ^[8] (A 是对称符号模式矩阵);
- (3) A 中没有零元素^[5,8];
- (4) $mr(A) = 1$ ^[7].

2 主要结论

定理 2.1 A 是一个 $n \times n$ 的符号模式矩阵, 且 $A = A^T, mr(A) = r$, 则 A 是符号幂等的当且仅当 A 可以置换相似下面符号模式形式 $\begin{pmatrix} I_r & A_2 \\ A_2^T & A_2^T A_2 \end{pmatrix}$, 其中 $A_2 A_2^T < I_r$.

证明 必要性: 根据符号幂等的定义和引理 1.1, 显然成立.

充分性: 由于 $A = A^T$ 且 $A \in SI$, 根据 C. A. Eschenbach, Frank. J. Hall 和李忠善修正后 Frobenius 标准型^[4,8], 我们可以得出 A 可以置换相似于 $B = \text{diag}(A_{11}, A_{22}, \dots, A_{kk})$, 其中 A_{ii} 是不可约或元素全为零的方符号模式矩阵, $i = 1, 2, \dots, k$. 由引理 1.3, 对 B 同时进行行置换和相应的列置换, 可得 A 可以置换相似下面块符号模式矩阵形

$$\begin{pmatrix} I_r & A_2 \\ A_2^T & A_2^T A_2 \end{pmatrix}, \text{其中 } A_2 A_2^T < I_r.$$

为了讨论的方便, 我们引入记号, 用 L 表示定理 2.1 中符号模式矩阵 A 的相似块矩阵形式, 即:

$$L = \begin{pmatrix} I_r & A_2 \\ A_2^T & A_2^T A_2 \end{pmatrix},$$

其中 $A_2 A_2^T < I_r$. 这里主要研究对称符号模式矩阵的性质及其结构, 类似于 F. J. Hall 和 B. Rao 等, 文献[Lin. Alg. Appl. 2004, 393:233-251]中的定理 3.6 关于非负符号模式矩阵的结果^[6], 把这些对非负符号模式矩阵的结果推广到一般的对称符号模式矩阵.

定理 2.2 给定 A 是一对称符号模式矩阵, 且对于 A^2 的运算不会出现 # 元素, 则 A 是允许幂等的, 即 $A \in ID$, 当且仅当 A 是符号幂等的, 即 $A \in SI$.

证明 必要性 由引理 1.2, 结论显然成立.

充分性: 由于 A 是一对称符号模式矩阵且 A 是符号幂等的, 则 A 广义置换相似于 $B = \text{diag}(A_{11}, A_{22}, \dots, A_{kk})$, 其中 A_{ii} 是元素全为正或全为零的符号模式矩阵, $i = 1, 2, \dots, k$. 从而 $A_{ii} \in ID$, 则有 $B \in ID$. 根据引理 1.1, 可得 $A \in ID$ 成立.

在文献[4]中, Eschenbach, Hall 和李忠善得出以下结论:

定理 2.3 若 A 是一个 $n \times n$ 的非负符号模式矩阵, 则 $A \in ID$ 当且仅当 A 广义置换相似于 $\begin{pmatrix} I_r & A_2 \\ A_3 & A_3 A_2 \end{pmatrix}$, 其中 $A_2 A_3 < I_r$.

我们可以知道这个定理是对非负符号模式矩阵而言的, 根据定理 2.1 和定理 2.2, 可以得出与定理 2.3 类似的关于对称符号模式矩阵的一些结论.

定理 2.4 给定 A 是一对称符号模式矩阵, 且对于 A^2 的运算不会出现 # 元素, 则 $A \in ID$ 当且仅当 A 广义置换相似于 L .

进一步不难得出一个等价命题.

定理 2.5 给定 A 是一对称符号模式矩阵, 且对于 A^2 的运算不会出现 # 元素. 则以下命题等价:

- (1) $A \in DI$; (2) $A \in SI$; (3) A 广义置换相似于 L .

以上, 我们研究了对称符号模式矩阵的幂等性质及其结构. 下面我们将来考虑对称符号模式矩阵的最小秩结构的性质. 从定理 2.1 可知: 若 $A \in SI$, 且 $mr(A) = r$, 则 A 广义置换相似于 L . 因此存在一个广义置换模式矩阵 P 使得:

$$A = PLP^T = P \begin{pmatrix} I_r & \\ & A_2^T \end{pmatrix} (I_r \quad A_2) P^T = HH^T$$

其中 $H^T = (I_r \quad A_2) P^T$, 且 $mr(H) = r = mr(A)$. 我们把这种分解的这种结构称为是最小秩结构^[6].

定理 2.6 若 $A = A^T$ 且 $mr(A) = r$, 则以下命题等价:

(1) A 广义置换相似于 L .

(2) A 广义置换相似于 $\begin{pmatrix} F & \\ & GF \end{pmatrix}$, 其中 F 是 $r \times n$

非负符号模式矩阵, 并且它的行都是正交的, $mr(F) = r, G$ 是列正交的非负符号模式矩阵.

(3) A 广义置换相似于

$J = \text{diag}(J_1, J_2, \dots, J_r, 0, \dots, 0)$, 其中 J_i 是元素全为正的方符号模式矩阵, $i = 1, 2, \dots, r$.

(4) $A = HH^T$, 其中 H 是 $n \times r$ 符号模式矩阵, 且 H 包含 I_r 的一些行置换子矩阵, 同时 H 的列是正交的且最小秩 $mr(H) = r$.

证明 (3) \Rightarrow (2): 假设 (3) 成立, 则存在一个广义置换模式矩阵 P , 使得

$$A = P^T \text{diag}(J_1, J_2, \dots, J_r, 0, \dots, 0) P,$$

其中 J_i 是元素全为正的方符号模式矩阵, $i = 1, 2, \dots, r$. 对 J 同时进行行置换和相应的列置换, 则可得 A 进一步广义置换相似为

$$\begin{pmatrix} I_r & A_3 \\ A_3^T & A_3^T A_3 \end{pmatrix},$$

其中 $A_3 A_3^T < I_r$, 且 A_3 是非负的符号模式矩阵. 此时, 取 $F = (I_r \quad A_3), G = A_3^T$. 则有 A 广义置换相似于

$$\begin{pmatrix} F & \\ & GF \end{pmatrix},$$

其中 F 是 $r \times n$ 非负符号模式矩阵, 且它的行都是正交的 $mr(F) = r, G$ 是列正交的非负符号模式矩阵.

(2) \Rightarrow (1): 假设 (2) 成立, 则 F 广义置换相似于 $(I_r \quad A_2)$, 其中 $A_2 A_2^T < I_r$. 从而让 $G = A_2^T$, 故 A

$$\text{广义置换相似于 } \begin{pmatrix} I_r & A_2 \\ A_2^T & A_2^T A_2 \end{pmatrix},$$

其中 $A_2 A_2^T < I_r$.

(1) \Leftrightarrow (3): 假设 (1) 成立, 由定理 2.1 可知, 则 $A \in SI$. 因为 A 是对称符号模式矩阵, 根据文献 [4, 12] 的修正后的 Frobenius 标准型, A 置换相似于 $B = \text{diag}(A_{11}, A_{22}, \dots, A_{kk})$, 其中 A_{ii} 是元素全为正或元素全为零的符号模式矩阵, $i = 1, 2, \dots, k$. 由于 $mr(A) = r$, 所以 $r \leq k \leq n$. 对 B 同时进行行置换和相应的列置换, 则 (3) 成立. 反之, 假设 (3) 成立, 对 J 同时进行行置换和相应的列置换, 即可得 (1).

(1) \Leftrightarrow (4): 假设 (1) 成立, 则存在置换模式矩阵 P , 使得

$$A = P \begin{pmatrix} I_r & A_2 \\ A_2^T & A_2^T A_2 \end{pmatrix} P^T = P \begin{pmatrix} I_r & \\ & A_2^T \end{pmatrix} (I_r \quad A_2) P^T$$

让 $H^T = (I_r \quad A_2) P^T$, 从而可得 (4) 成立. 反之, 若 (4) 成立, 由 $mr(H) = r = mr(H^T)$, 则在 H^T 中没有零行, 因而存在置换模式矩阵 P 和符号模式矩阵 A_2 , 使得 $H^T = (I_r \quad A_2) P^T$, 其中 $A_2 A_2^T < I_r$, 这样就证明了 (1) 成立. 综上所述, 我们就证明了定理 2.6.

类似于文献 [6] 中的定理 3.3, 从以上的讨论可得如下推论:

推论 2.7 A 是一个没有零对角元的符号模式矩阵, 且 $A \in SI$, 则以下命题等价:

(1) $A \in ID$.

(2) $A = A^T$.

(3) 存在广义置换模式矩阵 P , 使得 $P^T A P = \text{diag}(J_1, J_2, \dots, J_r)$, 其中 J_i 是元素全为正的方符号模式矩阵 $i = 1, 2, \dots, r$, 并且 $mr(A) = r$.

从文献 [7] 中, 黄容已经给出了两类符号幂等的符号模式矩阵广义置换相似于非负的符号模式矩阵. 通过定理 2.6, 我得到一个对称符号模式矩阵也是广义置换相似于非负符号模式矩阵; 同时, 也研究了对称符号模式的最小秩分解结构. 接下来将研究符号广义逆, 三次幂等和它们与允许幂等的关系.

定理 2.8 A 是对称符号模式矩阵, $mr(A) = r$, 且 A 是广义置换相似于 L , 则以下结论成立:

(1) 存在实矩阵 $B, C \in Q(A)$, 使得 $BCB = B$, 也就是, A 允许广义逆 $G(1, 2)$.

(2) A 允许广义逆 $G(1, 2, 3, 4)$, 即 A 允许广义逆 A^+ .

证明 (1) 由定理 2.5 可知 A 允许幂等, 所以 A 允许三次幂等, 故存在实矩阵 $B \in Q(A)$, 使得 $B^3 = B$, 从而 A 允许广义逆 $G(1, 2)$.

(2) 根据定理 2.6, A 广义置换相似于

$$J = \text{diag}(J_1, J_2, \dots, J_r, 0, \dots, 0),$$

其中 J_i 是元素全为正的方符号模式矩阵, $i = 1, 2, \dots, r$, 并且 $mr(A) = r$. 从而存在一个广义置换模式矩阵, 使得 $P^T J P = A$. 将符号模式矩阵 P 和 J 中的正、负元素分别用 $+1$ 和 -1 代替, 则可得一实矩阵

$$E = \text{diag}(E_1, E_2, \dots, E_r, 0, \dots, 0) \in Q(J),$$

其中 E_i 是元素全为 1 的实方阵, $i = 1, 2, \dots, r$. 从而由实矩阵 E 的 Moore-Penrose 广义逆, 可知:

$$E^+ = \text{diag}\left(\frac{1}{n_1} E_1, \frac{1}{n_2} E_2, \dots, \frac{1}{n_r} E_r, 0, \dots, 0\right) \in Q(J)$$

(下转第 135 页)



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0132-04

我国动漫产业的知识产权保护研究

王胜利, 魏 争

(陕西科技大学 思想政治理论课教学科研部, 陕西 西安 710021)

摘要:进入 21 世纪以后,以电脑游戏、动漫卡通、产品动画设计等为主要内容的动漫产业异军突起,已经成为我国创意企业的核心产业,为国民经济的快速增长做出了应有贡献。但目前我国动漫产业在发展过程中,仍然面临知识产权保护薄弱的现状,使得我国动漫产业发展步履维艰。从动漫产业和知识产权的概念入手,针对我国动漫产业知识产权保护存在的问题,分别从政府、动漫企业、动漫创作者自身等方面,提出了加强动漫产业知识产权保护的若干措施。

关键词:动漫产业; 知识产权; 措施

中图分类号:D923.4

文献标识码:A

Research on animation industry intellectual property rights protection of our country

WANG Sheng-li, WEI Zheng

(Department of Ideological and Political Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In the 21st century later, a computer games, anime cartoon, product animation design as the main representative, the cartoon industry sprung up, and has become China's creative enterprise core industry, for the rapid growth of the national economy made due contributions. But the cartoon industry in the process of development still face such as intellectual property protection of the present situation of weak, which makes our cartoon industry the development step persistently struggling. This paper, from the cartoon industry and the concept of intellectual property rights, in view of the cartoon industry intellectual property protection existing problems, from the government, the animation enterprise, cartoon creator oneself such proposes strengthening cartoon industry of the intellectual property rights protection measures.

Key words: cartoon industry; intellectual property; measure

0 引言

进入 21 世纪以后,随着信息技术的高速发展以及人们生活娱乐观的改变,对于以手机游戏、动

漫卡通为主要内容的动漫产业的需求日益增加。动漫产业作为一种新兴产业,有着广阔的市场前景和巨大的利润商机,正以迅雷不及掩耳之势快速发展,已逐步成为衡量一国经济和文化软实力的重要

* 收稿日期:2012-05-13

基金项目:陕西省教育厅人文社科专项(09JK053);陕西科技大学教学改革研究项目(09ZJ44)

作者简介:王胜利(1968—),男,陕西省富平县人,教授,硕士,研究方向:民商法、知识产权法

标准。

从全球范围来看,动漫强国日本每年因动漫产业创造的财富占全国 GDP 的十几个百分点,为日本实现产业结构的重组和升级做出了重要贡献,同时又提升了日本在国际中的竞争力;从国内来看,动漫产业的市场需求量仍具有巨大空间,数据显示2010年我国动漫产业的总产值已经达到470.84亿,但仍有很大的市场等待开发^[1]。

目前,我国动漫产业呈现出快速增长的趋势,但仍存在很多问题,比如动漫作品盗版、侵权猖獗,知识产权保护意识普遍薄弱,政府在立法执法方面存在纰漏,这些问题的存在不仅严重损害了创作者的合法权益和创作积极性,而且还在一定程度上恶化了动漫市场,成为动漫产业继续前进的绊脚石。因此,只有加强动漫产业的知识产权保护,形成以著作权、商标权、专利权、反不正当竞争为核心的纵向保护网,遏制不良市场风气,才能突破制约动漫产业的成长“瓶颈”。

1 动漫产业知识产权保护概述

1.1 动漫产业

动漫,即动画和漫画的结合。为了使二者能很好地融为一体,往往将影视艺术作为连接的载体。通过影视艺术特有的优势,比如镜头的拉伸与片段的剪辑,将漫画单线式的叙事方式变得更加活灵活现,从而赢得观众的喜爱。

动漫产业以“创新”为核心,以动画、漫画为表现形式,包含动漫图书、报刊、电影、电视、音像制品、舞台剧,和基于现代信息传播技术手段的动漫新品种等动漫直接产品的开发、生产、出版、播出、演出和销售,以及与动漫形象有关的服装、玩具、电子游戏等衍生品的生产和经营的产业^[2]。创造性和新颖性是动漫产业的显著特点。

1.2 知识产权及其保护范围

知识产权是指权利人对其所创造的智慧劳动成果所享有的专利权利。各种智力创造比如发明、文学、艺术作品,以及在商业中使用的商标、名称、图像以及外观设计等,都可以认定为一个人或者一个组织所享有的知识产权。简单地说,知识产权就是智力劳动产生的所有权,各国依照本国法律赋予符合条件的作者、发明者或成果拥有者在一定的期限内享有的独占权利。

1.3 动漫产业与知识产权的关系

动漫产业作为一种智力密集型产业,创造性和

新颖性是其向前发展的动力。动漫产业只有不断推陈出新,才能为动漫市场注入新鲜血液,才能带动中国动漫衍生品的开发和经营,才能为国民经济的增长做出贡献。但是,如果没有一部明确的法律,保护动漫原创作品和动漫衍生品的合法权益,就会造成动漫市场的混乱,以及盗版和侵权等事件发生,这样不仅会挫伤创作者的积极性,打击投资者的信心,更会直接影响我国在世界动漫产业链中的地位。因此,出台一部以保护智力成果为核心的法律法规势在必行,而知识产权正是保护智力成果的合法依据。无疑,动漫产业的发展离不开知识产权的保护。

2 我国动漫产业知识产权保护存在的问题

我国动漫产业的发展起步并不算晚,如《铁扇公主》是继《白雪公主》之后的世界第二部动画长片;二十世纪五、六十年代的《哪吒闹海》和《大闹天宫》曾在国际屏幕上大放光彩;《小蝌蚪找妈妈》最早使用了水墨这一独特的表现形式。上述优秀的动画作品曾让无数西方人惊叹赞许。进入21世纪后,动漫产业被称为继IT行业后的又一吸金产业。据国家广电总局的数据显示,“2011年全国共制作完成435部国产电视动画片,共计261224分钟,比2010年增长18个百分点”^[3]。

一直以来,我国动漫产业保持稳步增长的态势,呈现繁荣发展景象。与此同时,我国的知识产权法律制度的建设也取得长足进步,不仅构建了全方面的法律体系,而且加强了对知识产权法的普及。但在繁华背后,仍隐藏着诸多问题,它们的存在已成为我国动漫产业走向世界的绊脚石。

2.1 知识产权立法不完善,呈现出滞后性

动漫产业是一种智力密集型的新兴产业,如果运用传统的知识产权法来管理这种新型产业,往往会遇到一系列新问题而难以界定。以目前市场需求量最大的手机游戏来说,关于怎样认定“手机游戏”的性质就存在很多版本。有专家认为是计算机软件程序,有专家认为应该属于影像类作品,还有人认为手机游戏可以独立自成一体^[4]。对手机游戏的性质划分不清晰,将直接导致发生手机游戏侵权案件时,究竟适用哪种法律法规不明确。此外,究竟是应该适用著作权法,还是专利法,专家学者也曾给出了不同的解释。

2.2 执法力度欠缺,被告主体不确定,维权道路艰难

目前,在我国的动漫产业知识产权保护中,采

取了司法与行政相结合的双轨制保护模式,并出台了与动漫产业知识产权保护相配套的《著作权法》、《商标法》、《专利法》、《反不正当竞争法》等法律法规,但效果却差强人意. 执法力度的缺欠,被告主体的不确定,维权简直难上加难. 我国《著作权法》第 49~51 条对侵害著作权行为的赔偿做出了明确规定,但现实中过低的赔偿费用对盗版商根本起不到任何威慑作用.

拿北京三辰影视公司的“蓝猫”作品来说,由该公司打造的科普动画片《蓝猫淘气 3000 问》刚一上市,市场上便出现了诸如《淘气猫三千问》等仿制作品. 三辰公司诉诸法律,工商部门采取查处行动,前后开支共花费 6 万元人民币,但对盗版侵权者的处罚却只有 1 万元人民币. 赔偿数额与侵权利润形成了巨大反差,使得被侵权者认为得不偿失,而选择忍气吞声. 更甚的是,一些被告主体通常是未办理工商登记的个体户,基本信息无从查实,更别说在法院立案审判了^[5]. 如,2005 年由广东原创动力文化传播有限公司制作的国产动画片《喜羊羊与灰太狼》自开播以来,受到了观众的一致好评. 但一夜之间,市场上便出现了大量质低价廉的仿冒品,攫取的利润是正版的数倍,使得《喜羊羊与灰太狼》备受困扰,却又找不到确定的被告,而无法寻求法律保护.

2.3 自我保护意识薄弱,盗版侵权猖獗

动漫创作者是动漫产业发展的主力军,是推动动漫产业迅猛发展的动力. 但在中国,很多动漫创作者的维权意识相当薄弱,对知识产权法也缺乏深层次认识,这样便造成动漫市场盗版、侵权猖獗且屡禁不止. 盗版和侵权行为无法得到有效遏制,损害了权利人的合法权益,打击了创作者的生产积极性,恶化了动漫市场的环境.

据《2009 年到 2012 年中国动漫产业投资前景分析预测报告》显示,“我国动漫产业的市场上,盗版经营者的利润通常是正版经营者的几倍”. 盗版商被巨额的利润所吸引,根本不会考虑去维护动漫作品知识产权归属,一旦纠纷发生,盗版商也往往只需承担产品质量问题,而动漫创作者失去的却是市场的信任和支持.

大多数动漫企业只看到了动漫产业巨大的财富,而对动漫原创品如何加以保护却知之甚少. 等到合法权益受到损害时,才想起诉诸法律,寻求法律保护. 在中国,动漫明星创造作品无数,带动了动漫产业向前发展,但大部分动漫作品由于没有及时申请注册,使商业秘密外泄,在应对国外知识产权

人的诉讼时,往往不能提出合理有力的证据去抗辩,常常处于被动地位. 这不仅打击了动漫创作者的积极性,更严重损害了中国在世界动漫产业的地位和尊严.

3 加强动漫产业知识产权保护的措施

为了尽快突破动漫产业的成长“瓶颈”,促进动漫产业更快更好地向前发展,加强动漫产业的知识产权保护和企业、公民的维权意识势在必行. 针对目前我国动漫产业存在的问题,我们将分别从政府立法执法,动漫企业要加强商业秘密保护意识,创作者提高维权意识,建立相对独立的第三方知识产权专业管理机构等四个方面来谈如何加强我国动漫产业知识产权保护.

3.1 完善知识产权法律制度,加大对盗版侵权行为的惩处力度

我国动漫产业尚处于探索阶段,相关制度不完善,必须依靠政府的扶持和帮助. 政府加强动漫产业知识产权保护的唯一途径,就是完善知识产权法律法规,并对现有法律进行修正补充. 一旦盗版和其他侵权行为发生时,权利人就会得到强有力的法律体系作为支撑. 同时,应提高对盗版侵权行为的惩罚力度,加大对盗版商的威慑作用. 还应出台有关知识产权刑事犯罪的具体司法解释,便于司法人员在审理案件时有法可依.

3.2 动漫企业要加强商业秘密保护意识,制定完善的战略规划

动漫企业在动漫产业链中处于中心地位,是动漫创作者和动漫市场的桥梁和纽带. 因此要加强动漫产业的知识产权保护,动漫企业的作用不可小觑.

首先,动漫企业要针对自身商业秘密薄弱的情况,将企业知识产权纳入企业战略规划中,注重动漫产业链各个环节的知识产权保护;其次,要求在企业内部积极宣传知识产权保护的知识,定期举行普法教育,提高员工的维权意识;最后,一旦有原创作品产生,应及时申请注册,从源头上杜绝侵权行为的发生. 若发生了被侵权行为,就可以寻求法律上的救济.

3.3 创作者要深化维权意识,保护自己合法权益

浙江一位律师曾说,“在中国,盗版侵权之所以屡禁不止,最关键的原因之一是动漫创作者根本没有知识产权的保护意识,往往自己的创意被临摹后却还很高兴,觉得是因为自己的作品好才会被模仿. 而在西方,动漫创作者的维权意识就很强,认为

作品是凝聚作者智慧的劳动成果,如果要模仿,必须支付费用。”因此,动漫创作者要加强版权保护意识,从最初的设计原稿到衍生品的开发,都要及时进行版权登记,并取得版权权利证书,一旦发现自己的合法权益受到侵害,要及时向法院起诉,寻求法律保护。

3.4 建立独立的第三方知识产权专业管理机构

目前,我国被侵权企业打击盗版的方式主要是依靠自我维护.成立维权部门或聘请法律顾问,不仅增加了企业的维权成本,而且调查取证也很困难.因此,可以在政府监督管理下,成立对动漫产业知识产权保护的专门机构,企业与创作者可以授权专业机构,进行知识产权的交易与维权诉讼等。

4 结束语

我国动漫产业近年来异军突起,为国民经济的增长做出了重要贡献.同时,关于动漫产业的知识

产权法也正在逐步完善中,目前我国已经建立起了以著作权、商标权、专利权和商业秘密等在内的多层保护网,对盗版、侵权等违法行为进行严厉打击.只有加强动漫产业的知识产权保护,通过运用法律措施来维护创作者合法权益,才能更快更好地促进我国动漫产业的发展。

参考文献

- [1] 曹文泽. 著作权法—原理、规则、案例[M]. 北京:清华大学出版社,2006:55.
- [2] 王宇红,贺 瑶,殷 昕. 动漫产业的知识产权保护体系研究[J]. 科技管理研究,2008,28(9):224-228.
- [3] 李 娟. 中国动漫产业发展问题分析[J]. 经济论坛,2007,21(3):81-84.
- [4] 吴汉东. 形象的商品化和商品化的形象[J]. 法学,2004,49(10):77-89.
- [5] 邱志桥,梅 玲. 我国动漫产业知识产权保护的困境与出路[J]. 政法学刊,2007,23(3):111-116.

(上接第 131 页)

其中 E_i 是元素全为 1 的实方阵, $i=1, \dots, r$. 因此符号模式矩阵 J 允许 Moore-Penrose 广义逆, 即 J 允许 J^+ . 根据引理 1.1, 可知: A 允许广义逆 A^+ .

定理 2.9 A 是对称符号模式矩阵, $mr(A) = r$, 且 A 是广义置换相似于 L , 则 $A \in ID$ 当且仅当 A 允许广义逆 $G(1,2)$.

证明 必要性 因为 $A \in ID$, 从而 A 允许三次幂等, 故存在一实矩 $M \in Q(A)$, 使得 $M = M^3$, 因而根据允许广义逆 $G(1,2)$ 的定义, 结论成立.

充分性 如果 A 允许广义逆 $G(1,2)$, 即存在两个实矩阵 $B, C \in Q(A)$, 使得 $BCB = B, CBC = C$. 所以可有 $BCBC = BC, CBCB = CB$. 由于 A 是广义置换相似于 L , 根据定理 2.1, 可知 $A \in SI$, 即 $A^2 \in Q(A)$. 取 $D = BC, K = CB$, 则存在 $D, K \in Q(A)$, 使得 $D^2 = D, K^2 = K$ 成立. 所以 $A \in ID$ 成立.

参考文献

- [1] F. J. Hall, Z. Li. Sign pattern matrices, handbook of lin-

ear algebra simon and hall/CRC press[Z]. Boca Raton, FL, 2007, Chapter 33.

- [2] Brualdi R. A, Ryser H. J. Combinatorial matrix theory [M]. New York: Cambridge University Press, 1991.
- [3] R. A. Brualdi, B. L. Shader. Matrices of sign-solvable linear systems [M]. Cambridge: Cambri-dge University Press, 1995.
- [4] C. A. Eschenbach, Frank. J. Hall, Zhongshan Li. Sign pattern matrices and generalized inverses[J]. Lin. Alg. Appl, 1994, 211: 53-66.
- [5] J. Li, Y. Gao. The structure of tripotent sign pattern matrices[J]. Appl. Math of Chin. Univ. Ser, 2001, B16(1): 1-7.
- [6] F. J. Hall, Z. Li, B. Rao. From boolean to sign pattern matrices[J]. Lin. Alg. Appl, 2004, 393:233-251.
- [7] Rong Huang. Sign idempotent sign patterns similar to nonnegative sign patterns[J]. Lin. Alg. Appl, 2008, 428:2 524-2 535.
- [8] C. A. Eschenbach. Idempotence for sign pattern matrices [J]. Lin. Alg. Appl, 1993,180:153-165.
- [9] S. G. Lee, S. W. Park. The allowance of idempotent of sign pattern matrices[J]. Common. Korean. Math. Soc. 1995,10(3): 561-573.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0136-04

统筹科技资源的制度创新路径研究

胡争光, 向 荟

(陕西科技大学 管理学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 统筹科技资源是我国经济发展的必然要求,但目前我国科技资源的统筹还存在许多问题,这主要是由于体制机制原因造成的. 制度创新在推进技术创新,促进经济的发展中具有重要作用,因此,统筹科技资源过程中存在的一些问题可以通过制度创新来解决. 故对制度创新以及统筹科技资源的制度创新路径:资源整合制度、创新激励制度、科研经费投入制度和成果转化制度等方面创新进行了论述.

关键词: 制度创新; 科技资源; 统筹

中图分类号:F204

文献标识码:A

The research of institutional innovation path in scientific and technological resources overall planning

HU Zheng-guang, XIANG Hui

(College of Management, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The scientific and technological resources overall planning is the inevitable requirement of economic development in our country, but at present it is still exist many problems. These problems basically are caused due to the system and mechanism. Innovation plays an important role in advancing technological innovation, promoting economic development. The problems existing in scientific and technological resources overall planning can be solved through institutional innovation. In this paper, institutional innovation and its path in scientific and technological resources overall planning were discussed. The institutional innovation path includes a source integration system, incentive system, research funding system and achievement transformation system.

Key words: institutional innovation; scientific and technological resources; overall planning

0 引言

2009年6月25日,国务院在对《关中一天水经济区发展规划》的批复中,首次提出“统筹科技资源”的概念. 科技资源是区域经济发展的内生变量,在提升自主创新力和核心竞争能力,促进区域经济健康可持续发展中具有十分重要的作用. 统筹科技

资源主要是依靠政府的引导和干预,促进公共科技领域中科技资源的共享、开放与合作,促进创新系统中知识和信息的高效产生及流动,从而实现科技资源的高效率和高效益配置,使区域经济得到快速增长. 我国正处在经济发展的转型期,在“科学技术是第一生产力”的思想指导和建设创新型国家的要求下,统筹科技资源已是势在必行,然而我国的科

* 收稿日期:2012-05-21

基金项目:陕西省软科学研究项目(2010KRM19);陕西省教育厅人文社科专项(2010JK062);咸阳市科技计划项目(2010K13-01)
作者简介:胡争光(1973—),男,陕西省咸阳市人,副教授,研究方向:战略管理、产业组织

技资源统筹工作仍面临着许多问题,具体表现为:

(1)科技资源配置不合理.如科技创新人才、科研技术人员和专业技术人员在党政机关、科研院所和高校集中,而企业中这类人才较少,创新能力不足,企业没能真正成为创新的主体.

(2)科技资源的分布不合理,开放共享程度不高,利用效率低.如科技资源部门分割、条块分割、科技力量分散和科技资源布局不合理.科技资源共享的激励、安全性和建设投入机制不完善,科技创新资源溢出效应不明显,流动性差,科研成果转化率低,未能充分发挥科技资源对经济增长应有的贡献.

(3)科技创新环境差.如创新资金来源渠道单一,创新机制不健全,企业和个人科技创新缺乏有效激励等.

由于我国的科技资源和科技制度成长于落后的计划经济体制下,因此,体制机制问题是造成上述难题的重要原因之一,它们应该通过制度创新来得到有效解决.

1 制度创新及其与统筹科技资源的关系

“创新”概念最早是由美籍奥地利经济学家约瑟夫·阿洛伊期·熊彼特提出的.熊彼特认为,所谓创新,就是建立一种新的生产函数,引入一种从来没有过的关于生产要素和生产条件的新组合^[1].创新是熊彼特经济发展理论的核心,他认为经济发展的根本现象就是创新.创新包括技术创新和制度创新,是经济增长和发展的动力.

马克思主义经济学认为,制度和制度创新是经济发展的一个内生变量,制度创新是新制度或制度结构产生、发展、否定、扬弃(改变旧制度或旧制度结构)的动态过程^[2].其从生产力和生产关系辩证关系的角度阐释了制度创新与技术进步、生产力发展之间的辩证关系,并认为生产力发展对制度创新具有决定性作用;而制度与制度创新具有相对独立性和能动性,在一定条件下,制度及制度创新更对经济发展起决定性作用.制度创新形式可能包括原有制度种类的增加或减少、结构的增强、相对低位的改变、原制度基础上演化出新的制度和现实条件要求下全新制度的诞生等.

以美国经济学家道格拉斯·C·诺斯(Douglass·C·North)为代表的新制度经济学家认为,制度创新是指为能使创新者获得追加利益而对现存制度进行变革,使其转为一种新创造的社会、经济组织形式或经济管理形式^[3].它的实质是一个社会以一种新的更有效率的制度安排来取代旧的

缺乏效率的制度安排,包括产权制度、竞争规则、政治制度、意识形态等各种主要的正式规则或非正式规则的变革^[4].新制度经济学引入微观经济学意义上的供求(制度供给和制度需求)均衡分析框架,在交易费用理论和博弈论基础上阐述了制度创新和经济发展理论.他们认为,制度创新决定了技术创新,制度创新是经济发展的决定性因素,制度创新能促进外部性内在化、降低交易成本、提供激励、减少不确定性和机会主义行为,促进合作和为经济发展提供服务^[5].

综上所述,笔者认为:制度创新就是能够创造出新价值的、富有效率的新制度或制度结构对旧有的制度或制度结构的取代.这种取代是一个扬弃的动态过程,它不仅包括一种全新制度的产生,还包括旧有制度结构、种类和相对地位的改变.制度创新是经济发展的动力,对经济发展起决定性作用.制度创新过程中创新主体能否创新和如何创新,取决于创新收益和成本的比较,这是一个各方博弈的过程.制度创新具有正外部性,国家应该成为制度的供给主体.

制度创新在统筹科技资源中具有重要的作用.统筹科技资源就是通过体制机制的创新,即制度创新,打破旧有的体制机制障碍,有效解决统筹过程中存在的问题,促进科技人员解放,促进高校、科研院所、军工单位等机构能量释放,及其科技设施开放,进而促进科技资源的聚集和聚变(创新),形成在全国具有影响力和竞争力的产业集群和创新集群,促进区域经济发展.无论是马克思主义经济学,还是新制度经济学,都强调了制度创新在经济发展中的决定性作用,因此,要统筹科技资源就必须进行制度创新.

2 统筹科技资源制度创新的路径

统筹科技资源是个系统工程,需要在科技资源整合、创新激励、科研经费投入和成果转化等方面同步进行制度创新.

2.1 科技资源整合制度创新

科技资源整合问题是统筹科技资源工作中需要解决的基础性问题.目前我国科技资源呈现明显条块分割的现象,如科技资源大都集中在高校、科研院所和军工企业,二元结构突出.科技资源整合就是要实现科技资源的有效共享,而当前我国科技资源共享普遍面临体制性障碍,致使科技力量分散,缺乏有效集成,高校、科研院所和军工企业的科技文献、科学数据、仪器设备和实验室等开放共享程度低,使用效率低,且存在严重重复购置情况.作

为统筹科技资源的主要推动者和制度创新的主要供给方,政府应该以制度创新来破解科技资源共享的体制性障碍,实现科技资源的高效共享和利用.具体可从以下三个方面进行操作.

2.1.1 构建和完善科技资源共享的法律制度体系

诺斯认为“制度是个社会的游戏规则,更规范地讲,它们是为人们的相互关系而人为设定的一些制约”,制度可分为三类:正式规则、非正式规则和这些规则的执行机制.正式规则(又称正式制度),是指政府、国家或统治者等按照一定的目的和程序有意识创造的一系列政治、经济规则及契约等法律法规,它们共同构成了人们行为的激励和约束.

法律是正式的制度,作为我国科技领域的基本法,2008年7月1日起实施的《中华人民共和国科学技术进步法》是我国科技资源共享的基本法律依据.但该法律并没有明确提出科技资源共享条款,科技资源管理者和公共管理者能否将资源向社会开放尚未明确,同时也没有规定相关有使用需求的主体申请资源使用的权利,还存在国有科技资源的性质尚未界定等问题,故应当尽快加以完善并修订.

此外,还要逐步地起草《科技资源共享法》、《科学数据、文献和仪器设备共享条例》、《政府科技信息公开条例》等法规,逐步构建科学资源共享法律体系,促进和保障科技资源共享,从而为科技资源共享提供可靠的法律依据.

2.1.2 建立科技资源建设与共享的投入制度

政府可以设立科技资源平台建设和共享的专项资金,加大对科技资源建设与共享的投入,建立起与国民经济和社会发展相适应的科技资源建设与共享的财政投入稳定增长机制.

如大力支持政府主导的以计算机技术和互联网技术为依托的科技资源文献平台、科技基础数据平台、自然科技资源平台、科技仪器协作平台和技术转移服务平台等基础条件平台的建设,形成投入长效机制.

2.1.3 建立并健全科技资源共享制度

由于旧体制共享障碍的存在和资源共享的要求,政府应该破旧立新,打破旧有的制度障碍,建立起一系列新的制度,如科技资源产权制度、科技资源共享激励机制、科技资源共享监督机制、科技资源共享的技术决定机制、科技资源共享的安全机制、科技资源共享标准化制度和科技资源共享的绩效评估机制等,以促进科技资源有效共享,充分发挥科技资源的作用.

2.2 科技创新激励制度创新

科技创新是统筹科技资源的目的之一.科技创

新亦即技术创新,需要制度创新来加以保障和激励.从统筹科技资源中创新涉及方来说,政府是引导,企业是主体,人才是根本.创新成果只有产业化,才能发挥其经济效益,高校和科研单位应该与企业联合或者内化于企业,实现创新成果的及时转化.因此,从某种意义上说,高校和科研单位是企业的一部分,企业应是最后创新的主体.政府应该综合运用制度政策创新 and 市场化手段来引导激励创新,使企业成为真正的具有活力的创新主体.同时,政府和企业在不同层面上要以制度创新来吸引人才,激励人才,发挥其潜力和创造力.

2.2.1 完善和切实执行知识产权保护制度

企业是追求经济利益的组织,经济利益也是企业技术创新的原始驱动力.由于个人和企业技术创新产品具有部分公共物品属性,同时技术创新具有溢出效应,政府如果不给企业和个人创新的知识产权予以保护,给予其一定时间的专利和利润独占权,就会发生其他企业或个人类似“搭便车”现象的机会主义行为,给创新企业或个人的利益和积极性带来损害.知识产权具有鼓励研发新技术、促进技术扩散、为新技术成功产业化创造环境等重要作用.因此,产权保护对于创新至关重要.

制度的执行和实施是制度的一部分,我国目前知识产权保护制度尚不完善,执行力度也不够.政府应通过完善知识产权立法保护,切实执行知识产权奖励制度,以及知识产权执行监督制度等创新制度,来加强对合法知识产权的保护,提高全民知识产权保护意识.

2.2.2 建立企业创新激励制度

企业是市场竞争的主体,也是创新的主体.科技创新的目的是为了提高企业在市场中的竞争实力.为了激励企业创新,首先,政府要转变职能,取消一切对企业发展不利的行政约束和干预,从制度上保证企业成为具有独立产权、自主决策、自负盈亏、自我发展的独立经营主体,鼓励企业参与国内外竞争,激发企业的技术创新热情;其次,政府可以以制度创新为企业创新提供资金支持,制定补助金制度(创新失败,不必偿还)、低息或无息贷款制度和财政税收优惠制度等,来支持企业创新;最后,政府还可以设立企业创新评比和奖励制度,为企业创新营造一个良好氛围.

2.2.3 建立和完善人才创新激励制度

人才是创新的根本,必须以制度创新来实现科技人才“解放”.如,政府可创新人才制度,为高层次人才提供良好生活环境、给予特殊津贴待遇、设立“绿卡”制度、不转户口关系、仿照国家科技进步奖

设立创新奖励制度等,从而激发人才创新热情.企业还可以通过公开竞争上岗、公开招聘、企业内市场化运作、工薪激励、技术入股、股票期权、虚拟股票等人才管理创新制度,来提高科技人才的创新积极性^[6].

2.3 科研经费投入制度创新

经费投入是创新的血液,是科技创新的重要保障.政府在加大科研经费财政投入的同时,要创新科研经费的投入制度,鼓励创新风险投资基金、风险担保基金、私募基金等社会资本参与,并建立相应的进入和退出机制;探索政府资金、国有资本和私人资本相结合的风险投资模式;也可实行股权出让、资金股份转让等方式,拓宽经费的投入渠道,实现市场主体多渠道融资,有效保障科研经费的投入,为科技创新提供支持.

2.4 科技成果转化制度创新

科技成果转化是企业科技创新的最终目的,也是统筹科技资源的最终目的,是科技创新成果从理论到实践的飞跃,是决定科技成果价值的重要环节.科技成果转化制度是实现科技成果转化为直接生产力的关键,其效率决定了科技成果能否迅速被应用主体接受并产生效益.

然而,目前我国科技成果转化评价机制、投入机制、激励机制和成果转化中介服务机制还不够健全^[7],传统体制下的成果转化机制存在诸多问题,科技成果转化效率和效益低.因此,政府要创新制度来实现科技成果的高效率和高效益转化.

2.4.1 建立科技成果产权交易制度

清晰的产权既确保知识拥有者的利益,又能促进知识的应用,以实现社会利益^[8].产权界限明晰有利于科技成果的市场化.政府应在产权登记后,在科技成果信息平台发布成果信息,实现科技成果市场化交易.这样既有利于科技成果信息平台的形成,也有利于以促进成果转化为目的的中介服务机构形成.

2.4.2 建立科技成果的评估机制和市场化机制

科技成果产权建立后,要对科技成果的价值进行尽量准确的评估,以便科技成果的市场化转化.评估完成后,要建立良好的科技成果交易市场化机制,使科技成果的供求双方能通过市场化运作,来完成科技成果转移交易过程.

2.4.3 制定成果转化激励制度

政府要对科技成果转化进行一系列激励制度创新,以便有效激励科技成果的转化.如,政府可以

设立科技成果转化专项基金,制定科技成果转化资金申请制度,为转化提供资金支持.对创新成果的转化企业实行免税、减税制度,提高转化成功率.设立科技成果转化奖励制度,对成果转化有突出贡献的企业予以物质和精神奖励,充分地调动转化积极性等.

2.4.4 以制度创新推动科技成果转化途径多元化

除了科技成果市场化、商品化这种转化途径,政府还可以通过制度创新,来推进以政府为引导的产学研战略联盟建设、高新技术企业孵化器建设和高新技术园区建设等,以促进科技成果的多元化途径转化,最终提高科技成果转化效率和效益.

3 结论

制度创新在激励和推动技术创新,促进经济发展方面具有决定性的作用.制度是以一种集合性存在的,它们之间呈相互协同、相互作用关系.因此,制度创新需要在各个方面同步创新,各个创新制度相互协调,相互配合,才能减少制度摩擦,达到制度运行的最优状态.

无疑,统筹科技资源需要通过在科技资源整合、创新激励、科研经费投入和成果转化等方面进行同步制度创新,形成系统性制度合力,才能最优地达到科技资源统筹的目的,从而实现整合、优化和有效配置科技资源,使科技资源得到高效率和高效益的利用,最终提升科技创新能力,实现经济又快又好发展.

参考文献

- [1] 约瑟夫·A·熊彼特. 经济发展理论(中文版)[M]. 北京:商务印书馆,1990:53-54.
- [2] 马克思,恩格斯. 马克思恩格斯全集(中文第1版)[M]. 北京:人民出版社,1972:662-664.
- [3] 道格拉斯·C·诺斯. 制度,制度变迁与经济绩效[M]. 上海:上海三联书店,1990:137-138.
- [4] Douglass . C. North, Robert . P. Thowmas. The raise of western world: a new economic history [M]. London: Cambridge University Press,1973:4-5.
- [5] 道格拉斯·C·诺斯. 经济史中的结构与变迁[M]. 上海:上海三联书店,1991:185-187.
- [6] 郭玉德,沈传河. 科技人才的激励制度创新与应用[J]. 中国市场,2010,36:166-168.
- [7] 陈志华. 高校科技成果转化机制的优化研究[J]. 科技管理研究,2007,27(5):49-50.
- [8] 冷俊峰,李明生. 我国科技成果转化的制度创新研究[J]. 科技管理研究,2008,28(9):3-5.



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0140-04

基于 DCF 的企业价值评估 ——以贵州茅台为例

潘晓云

(陕西工业职业技术学院, 陕西 咸阳 712000)

摘要:对目标企业合理的价值评估是投融资决策过程中非常重要的问题之一,选择适当的评估方法,以及评估变量是准确评估企业价值的前提。首先对三种企业价值评估方法进行比较,对比分析了收益法、市场法与成本法的不同,提出了收益法优于其他方法的结论。随后,详细介绍了收益法中现金流折现法(DCF)的模型构建,并以贵州茅台为例进行企业估值。

关键词:价值评估; 现金流折现法; 贵州茅台

中图分类号:F272.5 **文献标识码:**A

Enterprise value assessment based on DCF ——Kweichow Moutai as an example

PAN Xiao-yun

(Shaanxi Polytechnic Institute, Xianyang 712000, China)

Abstract: Enterprise value assessment is one of the most important issues in the investment and financing decision-making. The precondition of the accurate enterprise value assessment is the selection of appropriate assessment methods and the evaluation of variables. In the very beginning, we analyze the differences between Income Approach, Market Approach and Cost Approach. Then we make a conclusion that the Income Approach is much better than the others. Next, we have a thorough introduction of the DFC model. At the end of the article, we use the DFC model to value the Kweichow Moutai.

Key words: valuation; DCF; Kweichow Moutai

1 企业价值评估方法比较

1.1 企业价值的界定

企业价值是指企业内在价值,也就是公允价值,决定该价值大小的是企业整体盈利能力和承担的风险。提到企业价值,还应注意与之相关的四个价值概念,分别是账面价值、市场价值、公允价值以及清算价值^[1]。

1.1.1 账面价值

账面价值指资产负债表列示的资产价值。账面价值以交易为基础,主要使用历史成本计量方式,反映的是过去价值。财务报表上列示的资产,既不包括没有交易基础的资产价值,例如自创商誉、良好的管理等,也不包括资产的预测未来收益,如未实现的收益等。因此,账面价值时常与其市场价值有很大差距,决策的相关性不是很好。但是,账面价值具有很好的客观性,可以重复验证。

1.1.2 市场价值

* 收稿日期:2012-06-07

作者简介:潘晓云(1970—),女,陕西省蓝田县人,会计师,研究方向:财务管理

市场价值是一项资产在交易市场上的价格,它是在买卖双方竞价后所产生的双方都能接受的价格.如果市场是有效的,所有资产在任何时点的价格都反映公开可得的信息,那么资产内在价值与市场价值应当相等.如果市场不是完全有效,则资产的内在价值与市场价值可能会在一段时间中不相等.总之,市场价值依据企业现在的价值,包涵一切的市场影响因素.

1.1.3 公允价值

公允价值是指在信息完全、行动慎重且不受强迫的交易者们组成的资产市场上,经过合理的市场营销,自愿交易的卖方和买方在评估基准日正常交易情况下达成的资产价值.它强调一个非常理想的市场环境.但是,由于市场环境的不完善以及交易者信息不对称,企业价值很难达到完全公允.

1.1.4 清算价值

清算价值是指企业清算时,一项资产单独拍卖时产生的价格.这时企业资产价值是可变现价值,不满足会计中的持续经营假设.破产清算企业的价值不具有通常意义上企业所具有的价值.

1.2 企业价值评估方法比较

企业价值评估是一项综合性的资产、权益评估,是对特定目的下企业整体价值、股东全部权益价值或部分权益价值进行分析、估算的过程.目前国际上通行的评估方法主要分为收益法、成本法和市场法三大类^[2].其区别可见表1.

1.2.1 收益法

所谓收益法是通过将被评估企业预期的收益资本化或折现至某特定日来确定评估对象的价值.其理论基础是经济学原理中的贴现理论,即一项资产的价值,是它所能获得的未来收益的现值,折现率反映投资该项资产并获得收益的风险回报率.收益法的主要方法包括现金流折现法(DCF)、内部收益率法(IRR)和EVA估价法等.从理论上讲,收益法的评估结论具有较好的可靠性和说服力.

1.2.2 成本法

成本法是指在目标企业资产负债表的基础上,通过合理评估企业各项资产和负债价值来确定评估对象价值.理论基础是任何一个理性人对某项资产的支付价格,将不会高于重置或购买相同用途替代品的价格,主要方法为重置成本法.

1.2.3 市场法

市场法是将评估对象与可参考企业或在市场上已有交易案例的企业、股东权益、证券等权益性资产进行对比,以此确定评估对象价值.应用前提是假设在一个完全市场上,相似资产一定会有相似

的价格,市场法中常用的估值方法是市场价值法、可比公司法.

表1 企业价值评估方法对比

评估方法	收益法	成本法	市场法
评估方法	DCF、IRR、EVA估值	重置成本法	市场价值法、可比公司法
假设前提	企业价值是企业能产生未来收益的现值	企业价值等于资产之和减去负债	市场是成熟的、理性的
评估结果	内在价值	账面价值	市场价值
优点	反映企业整体未来盈利能力	具有客观性	具有直观性和直接性
缺点	主观性强,评估结果取决于评估人对企业未来的预测能力	不考虑企业整体盈利能力,很难评估无形资产	很难找到一样的可比企业,影响评估准确性

与其他几种价值评估方法相比,现金流折现法(DCF)最符合价值理论,它反映了企业整体未来盈利能力,把企业的管理水平、人力资源、风险水平等都考虑在内,是最准确的评估方法.

2 DCF模型的构建

2.1 DCF评估法的假设

现金流折现法建立在严密的推导基础上,它应用的前提条件是,企业的经营是有规律的、并且是可以预测的,包括:

(1)资本市场是有效率的,资产的价格反映了资产的价值.企业可以按照资本市场的利率,筹集足够数量的资金,资本市场可以按股东所承担的市场系统风险提供资金报酬.

(2)企业面临的经营环境是稳定的,只要人们按照科学程序进行预测,得出的结论会不断接近企业实际,即科学的预测模型可以有效防止经营环境的不确定因素,使预测变得更加科学.

(3)企业的经营是不可逆的,企业投资、融资决策具有不可更改性,一旦做出决策,便无法更改.同时企业满足持续经营假设,没有特殊情况,企业将无限期地经营下去.

(4)投资者的估计是无偏差的,投资者往往都是理性投资者,可以利用一切可以得到的企业信息进行投资决策,对于同一企业,不同的投资者得出的结论往往是相同的.

在企业价值评估中,应密切关注上述前提条

件,否则,可能会影响模型结果准确性。

2.2 DCF 模型基本思路

在 DCF 模型中,用权益资本成本去贴现权益现金流会得出股东权益的价值,用资本加权平均成本贴现自由现金流可得整个公司的价值。DCF 模型在运用的过程中要求得到企业预计现金流、折现率、获利持续时间^[3]。基本思路如下。

2.2.1 估计企业未来现金流

公司资产创造的现金流量也称自由现金流量,它们是在一段时期内由以资产为基础的营业活动或投资活动创造的。运用自由现金流折现模型进行企业价值评估,公司一般需要预测 5 至 10 年左右的数据,在预测的过程中,需要了解公司所处宏观环境、行业结构、客户及竞争对手、公司管理水平等基本情况,同时还需要对公司历史财务数据进行深入了解。

2.2.2 确定折现率

在 DCF 模型中,折现率是在考虑投资风险后,要求的最低收益率及回报率,也就是该项投资的资本成本。回报率是由正常投资回报率和风险投资回报率两部分组成的。通常,现金流量风险越大,要求的回报率也就越高,即折现率越高。我们通常使用下面 2 种方法来确定折现率。

(1) 风险累加法

这种方法确定的贴现率公式为:

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + R_4$$

其中: R 表示贴现率; R_1 代表行业风险报酬率; R_2 代表经营风险报酬率; R_3 代表财务风险报酬率; R_4 代表其他风险报酬率。

这种方法将所有的风险报酬都纳入折现率中,从纯理论的角度来看,是确定贴现率的一种不错的方法。但是这种方法需要逐一确定每一种风险报酬率,具有较大的难度,而风险报酬率本身的确定带有一定的主观性,从而不可避免地影响准确性。累加法比较适合高技术企业的价值评估,但是不能直接使用,需要先确定公司的风险值,然后再进行累加。

(2) 加权平均资本成本(WACC)法

加权平均资本成本是指企业以各种资本在企业全部资本中所占的比重为权数,对各种长期资金的资本成本加权平均计算出来的资本总成本,即权益成本和债务成本的加权平均值。WACC 是投资资本价值评估或公司权益价值评估的一个重要计算参数。

计算税后 WACC 的基本公式如下:

$$WACC = K_s \cdot \frac{S}{V} + K_b \cdot (1 - T) \cdot \frac{B}{V}$$

其中: B 为企业向外举债; S 为企业动用自有资金数量; V 为企业的市场总价值; K_s 为企业股东对本次投资要求的收益率; K_b 为债务的利率; T 为公司有效的所得税税率。

2.2.3 计算公司价值

企业价值评估的一个假设是生命周期无期限性,一般在评估时,将企业价值分为两个部分来完成,即明确的预测期和其后续阶段。明确预测期之后的价值是明确预测期结束后的现值。该估算必须按加权平均资本成本重新折算为现值,才能与明确预测期的自由现金流现值相加,最终得到被评估公司的总价值。DCF 模型是通过自由现金流的资本化来确定公司的内含价值。估值公式为:

$$TV = \frac{\sum_{t=1}^n FCF_t}{(1+r)^t} + \frac{V}{(1+r)^n}$$

其中: TV 为公司的价值; FCF_t 为公司每年的自由现金流量; V 为第 n 年末公司资产的变现值; r 为折现率。

3 贵州茅台价值评估

3.1 企业简介

贵州茅台酒股份有限公司成立于 1999 年 11 月 20 日,成立时注册资本为人民币 18,500 万元,总部位于黔北赤水河畔的茅台镇。厂区内包括公司办公大楼、茅台酒生产车间、酒库车间、包装车间等。

茅台酒是世界三大名酒之一,是大曲酱香型白酒的鼻祖,利用得天独厚的自然环境,通过科学的传统工艺精心酿制、贮存、勾兑而成的纯天然有机食品。

经中国证监会证监发行字[2001]41 号文核准,并按照财政部企[2001]56 号文件的批复,公司于 2001 年 7 月 31 日在上海证券交易所公开发行 7,150 万(其中国有股存量发行 650 万股)A 股股票,公司股本总额增至 25,000 万股。茅台酒出口已遍及世界 150 多个国家和地区,年创外汇 1 000 多万美元,成为中国出口量最大、所及国家最多、吨酒创汇率最高的传统白酒类商品^[4]。

3.2 自由现金流预测

根据上海证券交易所提供的年报,我们可以计算出公司在 2007~2011 年度的企业自由现金流量,来确定贵州茅台是否适用 DCF 估值模型。

公司自由现金流量($FCFF$) = (税后净利润 + 利息费用 + 非现金支出) - 营运资本追加 - 资本性支出。具体如表 2 所示。

表 2 企业自由现金流量计算表

单位:(万元)						
时间	2006.12.31	2007.12.31	2008.12.31	2009.12.31	2010.12.31	2011.12.31
税后净利润		296 605.00	538 530.00	608 054.00	716 242.00	1 233 470.00
利息费用		-4 474.38	-10 250.10	-13 363.60	-17 657.70	-35 075.10
非现金支出		11 224.36	15 403.85	19 893.94	28 253.50	34 321.26
资本性支出		77 245.70	101 074.00	135 660.00	173 191.00	218 453.00
营运资金	335 668.00	515 888.00	799 003.00	1 054 754.00	1 327 211.00	1 834 888.00
营运资金变动额		180 220.00	283 115.00	255 751.00	272 457.00	507 677.00
企业自由现金流		45 889.28	159 494.75	223 173.34	281 189.80	506 586.16

由表 2 可以看出,公司近 5 年来现金流比较稳定,且都为正值呈现上升的趋势,满足持续经营的条件,可以使用 DCF 企业估值模型。

下面我们分析影响未来自由现金流量的市场增长率、产品价格变化率、毛利率等主要指标的变化。

首先,根据历史时期的数据,推测贵州茅台的市场增长率为 25% 左右。

其次,从贵州茅台产品价格预期看,随着市场竞争的加剧,以及国内相关市场的不断对外开放,预计贵州茅台的产品价格应下降 15%。

最后,预测毛利率的变动率为 1%。

综上所述,贵州茅台未来的盈利增长率用下式估算为:

$$\text{盈利增长率} = (1 + \text{市场增长率}) \times (1 - \text{价格降低率}) \times (1 - \text{毛利率变动率}) - 1 = (1 + 25\%) \times (1 - 15\%) \times (1 - 1\%) - 1 = 5.19\%$$

根据盈利增长率与市场增长率的同比关系,对贵州茅台 2012~2016 年的自由现金流做短期预测,并对 2016 年之后年份的自由现金流量现值进行预测,预测结果如表 3 所示。

表 3 未来现金流预测情况

单位:(万元)	
年份	企业自由现金流
2012	532 877.81
2013	560 534.17
2014	589 625.90
2015	620 227.48
2016	652 417.29
2017	720 122.31

3.3 估算加权平均资本成本 WACC

本文运用 CAPM 模式确定权益资本成本, CAPM 模式基本架构如下:

$$R_e = R_f + \beta \times (R_m - R_f)$$

其中: R_e 为均衡的预期报酬率; R_f 为无风险报酬

率; R_m 为整体市场预期报酬率; β 为股票与市场的报酬相关系数。

(1) 确定无风险报酬率

一般以投资时点与预期投资期限相同的政府债券收益率作为无风险收益率。本文选取 2007 至 2011 年国债调整以后的利率作为无风险报酬率,得出无风险报酬率为 3.4%。

(2) 确定风险溢价

$(R_m - R_f)$ 一般作为股票市场相对于国债市场的风险溢价来考量,其涵义是投资相对风险更高的股权资本市场,理应获得比国债更高的收益。收益率的这一风险溢价,与资本市场所处经济体的经济、政治稳定性,以及股票市场上上市公司的结构直接相关。本文按照经验取值为 7.5%。

(3) 确定 β 系数

β 系数是用以度量一项资产系统风险的指针,是用来衡量一种证券或一个投资组合相对总体市场的波动性的一种风险评估工具。本文借助于 Excel 的 SLOPE 函数来进行 β 系数的估计。

表 4 β 系数计算表

日期	贵州茅台 收益率	上证收 盘指数	市场平均 收益率
2006-12-31		2 675.47	
2007-6-30	14.88%	3 820.70	-42.80%
2007-12-31	39.30%	5 261.56	-37.71%
2008-6-30	23.94%	2 736.10	48.00%
2008-12-31	39.01%	1 820.81	33.45%
2009-6-30	22.08%	2 959.36	-62.53%
2009-12-31	33.55%	3 277.14	-10.74%
2010-6-30	19.58%	2 398.37	26.82%
2010-12-31	30.91%	2 808.08	-17.08%
2011-6-30	23.53%	2 762.08	1.64%
2011-12-31	40.39%	2 199.42	20.37%
β 系数		0.823006	

如表 4 所示,估算结果为 β 系数取 0.823 006。

(下转第 147 页)



* 文章编号:1000-5811(2012)04-0144-04

基于全面质量管理理论的高校 体育教学质量保障体系研究

曹 飞

(陕西科技大学 体育部,陕西 西安 710021)

摘 要:体育教育是高等教育的重要组成部分之一,在一定程度上决定了高等教育的目标和质量.将全面质量管理理论(TQM)导入高校体育教学质量保障过程,通过分析在高校体育教学过程中,落实并应用全面质量管理的必要性与可行性基础上,提出了全新的基于全面质量管理理论的高校体育教学质量保障体系概念.

关键词:全面质量管理理论;体育教学;保障体系

中图分类号:G807.01 **文献标识码:**A

Quality guarantee system of high school sport education based on the total quality management

CAO Fei

(Department of Physical Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Sport education is an important part of high school education which determines the goal and quality of the high school education. The paper introduces the total quality management into the sport quality management of the high school. Based on the analysis of the necessity and feasibility of the application of the total quality management, the paper puts forward the total quality management based quality guarantee system of high school sport education.

Key words: Total Quality Management; sport education; guarantee system

0 引言

高校体育教育是高等教育的重要组成部分.早在1999年,国务院就颁布了《关于深化教育改革全面推进素质教育的决定》的文件,并明确指出:“健康体魄是青少年为祖国和人民服务的基本前提,是中华民族旺盛生命力的体现”^[1].因此,高校教育必须树立“健康至上”的指导思想,切实促进体育教学工作的全面进步.

针对我国高校体育教学的现状,本文将全面质

量管理理论(TQM)导入到高校体育教学质量保障过程中,在分析了为提高高校体育教学质量,落实并应用全面质量管理的必要性与可行性的基础上,提出了基于全面质量管理理论的高校体育教学质量保障体系的概念与建设目标.

1 全面质量管理理论概述

1.1 全面质量管理理论的产生及内涵

全面质量管理(Total Quality Management,

* 收稿日期:2012-05-09

作者简介:曹飞(1969—),男,陕西省西安市人,讲师,研究方向:体育经济与体育管理

简称TQM)^[2]思想,最初是由学者休哈特在1928年提出,其“质量管理图”是核心理念;1950年,美国学者戴明访问日本,介绍了美国在二战中采用质量管理方式,所取得的巨大成绩,并详细阐述了如何把管理图的抽样检查法用于质量管理;1961年,美国通用电气公司总裁费根堡姆出版著作《全面质量管理》,首次界定了全面质量管理的概念,并指出全面质量管理理论在美国取得的成功令世人瞩目^[2]。由此,全面质量管理理论在全球迅速推广起来,各国纷纷引进并使用。

全面质量管理(TQM)是指一个组织或单位为确保产品质量的持续提高,由单位内部全体人员综合运用现代科学和管理技术,对影响质量的全过程以及各种因素进行全面、系统的监控及管理,从而生产出令消费者满意的产品的一种质量管理方法。

1.2 全面质量管理理论的经典模式

(1)戴明的理论和模式。在TQM领域,戴明博士最主要的贡献是PDCA循环。PDCA循环是能使任何一项活动有效进行的一种合乎逻辑的工作程序,特别是在企业的质量管理中得到了广泛的应用。在PDCA循环中,策划(P)—实施(D)—检查(C)—处理(A)的管理循环是现场质量保证体系运行的基本方式,它反映了不断提高质量应遵循的科学程序^[3]。

(2)朱兰的理论和模式。在TQM理论的发展进程中,另一个不可忽视的人物是约瑟夫·朱兰。他所提出的质量三步曲和质量螺旋是对TQM的最大贡献。质量三步曲是指“质量策划、质量改进和质量控制”,通过识别顾客的要求,开发出让顾客满意的产品,并使产品的特征最优化,同时优化产品的生产过程^[4]。

2 高校体育教学实施全面质量管理的必要性与可行性

2.1 高校体育教学实施全面质量管理的必要性

(1)实施体育教学全面质量管理,是落实科学发展观的集中体现。科学发展观的核心是以人为本,主要是要实现人的全面发展。教育作为承担培养人的社会功能的专门领域,其对象是具有一切社会关系总和、有待于全面发展的人。其任务是培养人,是为人的全面发展奠定思想品德、知识技能和健康素质的基础;其依靠的对象也是作为教师的人^[5]。因此,高校体育教育的发展必须坚持以人为本,促进人的全面发展,这也是落实科学发展观的具体体现。

(2)实施体育教学全面质量管理,是提高高等教育水平的需要。目前我国的高等教育正经历着深化教育改革,加大教育创新,主动适应市场变化和经济全球化对人才培养提出的新要求,即要加快教育体制创新和结构调整等一系列深刻改革,其终极目标是提高高等教育质量。

实施全面质量管理,重视质量管理的全过程性,可以使体育教学质量的管理做到“防患于未然”;实施全面质量管理,重视质量管理的全方位性,能有效避免传统体育教学质量管理中各部门自行其事,独立作战的缺陷^[6]。因此,实施教学全面质量管理,是提高高校体育教育水平的必然要求。

2.2 高校体育教学实施全面质量管理的可行性

全面质量管理模式适用于需要运用有限资源,去满足消费者需要的情况或条件。因此,这种模式不仅适用于制造行业、服务性行业等工商业机构,也适用于学校、科研机构、医院、事业单位,甚至政府部门等非盈利机构。

(1)全员参与的原则适用于体育教学质量的管理。全面质量管理中全员参与管理的原则要求组织或单位,把每一个人当作其最大的资源,尽可能给予组织中每一位员工为组织目标做贡献的主动权。它体现了全面质量管理“以人为本”的本质,在尊重人的价值的前提下,强调全员参与、团队精神,使各层次人员都能充分理解学校的教学任务,明确个人工作职责,为促进教学效率的提高而发挥自己的聪明才智。

(2)持续改进的原则适用于体育教学质量的管理。关于全面质量管理中持续改进原则,主要是要求每一个组织或单位,必须不断改进生产、人事、物流、信息等各资源或各方向的管理目标与水平,从而让顾客获得更加满意的感觉。

随着时代变迁以及社会发展变化,学校内外的顾客对各类教育的需求和要求也将会越来越高。任何学校都只有花大力气,下大功夫,对课程设置、教学内容、授课方式、教务管理等诸多教学环节,进行不断改进,才能适应科技信息时代的诸多变化,才能提高教学质量和办学质量,培养出德智体全面发展的优秀人才。

3 基于全面质量管理理论的高校体育教学质量保障体系建设内容

3.1 加强体育教学质量管理的组织化建设

要有效地监控与保障学校的体育课程质量,学校必须将质量管理功能独立化,将其对课程质量的

关注组织化. 一般而言, 学校体育课程质量监控与保障机构主要有学校体育课程委员会、学生体育综合素质评价指导小组、体育学科教学指导小组、学生选课指导小组、课程改革宣传和体育教师培训指导小组、学校课程改革保障(监控)与评价小组、学分认定小组等. 这些组织机构要保证地位独立、职责明确、授权充分.

3.2 建立体育教学质量管理体系

构建学校体育教学质量管理体系, 必须对与体育课程教学活动相关的各个系统进行立体的、全面的剖析, 明确影响体育教育质量的相关系统与要素, 以过程模式的方法逐条地列出完成教育过程所需要执行的有关事项或细节, 从而合理配置资源, 优化结构; 必须要研究和借鉴企业精细化管理的理念, 建立对质量形成过程进行全面分析和持续改进的学校体育教学质量管理工作机制; 必须要加强教师履职管理, 有效培育体育教师的敬业精神, 要关注学校管理、教学研究、教师培养工作的质量与效益.

3.3 开展体育教学质量评估工作

对体育教学质量进行综合评估是保障教学质量的重要环节, 通过评估, 一方面有利于教师专业化发展. 通过从不同渠道获取教学反馈信息, 作为改进教学工作的依据, 促进体育教师教学水平的不断提升, 从而提高学校教学水平; 另一方面有利于学生素质的全面提高. 通过体育教学质量评估, 使教师明确自己的工作使命, 认真履行教师职责, 做到尊重学生、理解学生、为学生尽心尽责, 最终提高人才培养质量. 具体内容有如下 4 个方面.

3.3.1 加强评估工作的制度建设

体育教学质量评估工作不是一劳永逸的, 应通过周期性的高校体育教育质量综合评估, 真正建立起具有中国特色的高校体育教学质量保证体系, 使教学工作更加规范、质量更高、更富活力、更具竞争力.

此外, 为了使学校和社会更加了解高校体育教学和评估工作情况, 关心和支持评估工作, 推动评估工作持续健康发展, 应本着公开、公正、公平的原则开展评估工作, 并定期发布质量评估结果, 接受社会各界监督.

3.3.2 加强评估工作的全员参与

在学校管理中, 各级教学管理机构必须直接参与到学校体育教学质量形成的全过程中去, 同时, 也要让学生有机会能够参与到各种制度的制定和

管理中去, 只有这样, 才能真正打造出完善的体育教学全面质量管理体系.

在这个体育教学全员质量管理模式中, 可以将学生置于整个管理体系中最重要的位置, 从而使得任课教师和学生保持密切接触, 并负责揭示质量改进和提高的信息. 同时, 该模式也兼顾到各个与体育教学质量相关群体的利益关注, 理解并满足他们的需求, 激发出工作激情, 保证体育教学质量持续改进.

3.3.3 重视评估结果的反馈

在实施体育教学质量评估的过程中, 既要注重评估反馈的实效性, 更要注重评估反馈的时效性, 使评估活动真正地起到作用. 真实、科学的反馈评估结果, 能够使得被评估者对前一阶段的工作或学习进行反思和调整, 从而使其得到改进. 高校体育教学质量的改进过程是一个不断循环的戴明过程(PDCA), 因此学校要构建自上而下, 基于教学质量提升的 PDCA 循环体系, 从而推动学校教学质量的提升. 具体如图 1 所示.

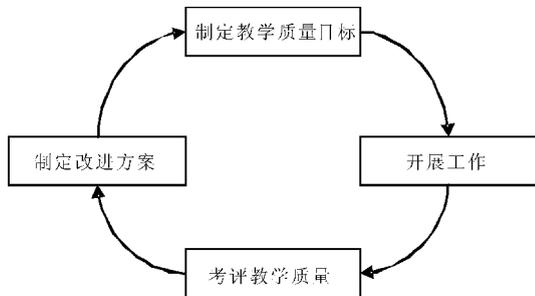


图 1 体育教学质量改进的 PDCA 循环

3.3.4 建立基于评估结果的激励机制

在实施教学质量综合评估的基础上, 学校应以评估结果为基础, 重新调整并构建激励政策体系, 使得学校的人力资源管理体系形成一个有机系统, 同时也有助于帮助体育教师重视综合评估的结果, 充分发挥评估的作用, 具体做法包括: (1) 在教师薪酬结构中设定一定比例的评估绩效收入, 并根据评估考评结果计算绩效收入水平; (2) 将教学质量综合评估结果作为决定体育教师绩效工资的关键影响因素之一.

4 高校体育教学质量保障体系建设案例分析

在陕西科技大学体育课教学质量监控体系中, 它是以体育部部长牵头, 由负责教学的副部长和各教研室主任参加而形成的教学质量监控管理小组, 它能够全面、系统地统筹实施全校体育教学质量监控, 具体内容如下.

首先,制定质量标准,即备课、授课、辅导、考核等环节的教学质量标准;其次,将教学工作管理、教学工作实施两条主线与教学质量监控有机结合起来,建立交叉运行的工作程序.如制定期中教学检查制度、学生评价教师试卷分析制度、教学督导制度等 15 项制度;最后,建立了领导、教学督导信息反馈系统、学生教学信息反馈系统等,形成层次分明、齐抓共管的教学质量信息反馈系统.

陕西科技大学将体育教学质量评估看作是体育教学质量的判断,分为内、外部评估两部分.内部评估包括对场馆设备、规章制度等硬件评估;对教师业务能力、师生关系等以教师为主方面的评估;以及对学生学习态度、技术掌握情况等以学生为主体的评估.外部评估,则是对教学成果、科研成果等为主的评估.同时还及时听取同行评价,交流兄弟高校体育课程教学改革经验,并进行针对性的整改,最终健全体育教学质量监控体系.

5 结束语

本文在分析高校体育教育管理中引入全面质量管理理论必要性和可行性的基础上,针对我国高

等院校体育教育的现状,深刻阐述了如何从加强教育质量管理组织化建设、建立体育教学质量管理体系、开展体育教学质量评估工作、加强评估工作的制度建设、加强评估工作全员参与、重视评估结果的反馈、建立基于评估结果的激励机制等几个方面,来建构高校体育教学质量保障体系,从而切实提高高校体育教学质量.

参考文献

[1] 孙建华. 高校体育教学质量监控的实践与思考[J]. 上海体育学院学报, 2003, 45(12), 82-85.
 [2] 葛 静. 我国高校教学全面质量管理的可行性研究[D]. 兰州:兰州大学, 2006.
 [3] 刘建平, 邹 瑜, 佟丽君. 高校体育教学质量保障体系及相关对策分析[J]. 体育与科学, 2004, 27(11), 88-90.
 [4] 黎克林. 构建我国基础教育质量监控与评价体系探析[J]. 教育导刊, 2008, 26(8): 14-16.
 [5] 龚益鸣. 现代质量管理学[M]. 北京:清华大学出版社, 2003.
 [6] 周南海. 质量管理创新[M]. 北京:经济管理出版社, 2000.

(上接第 143 页)

(4) 得出结果

根据上面的计算结果,利用资本资产定价模型计算出股权资本成本为:

$$R_e = R_f + \beta \times (R_m - R_f) = 3.4\% + 0.823\ 006 \times 7.5\% = 9.57\%$$

贵州茅台的其他资本占股权资本比例较小,对综合资本成本影响较小.所以贵州茅台的加权平均资本成本 WACC 的值为 9.57%.

3.4 估值结果

表 5 估值结果

单位:(万元)

项目	自由现金流	折现率	折现系数	现值	总值
2012	532 877.81		0.912 7 486	357.58	
2013	560 534.17		0.832 9 466	868.91	
2014	589 625.9	9.57%	0.760 2 448	233.61	2 661 039.9
2015	620 227.48		0.693 8 430	313.83	
2016	652 417.29		0.633 2 413	110.63	
2017	720 122.31		0.577 9 416	155.38	

如表 5 所示,贵州茅台的企业价值为 2 661 039.90 万元.

4 结束语

现金流折现法是现在世界上运用最广的一种评估方法,被看做是企业价值评估在理论上最有成效的模型.其实,公司价值评估涉及的相关因素很多,由于本文篇幅有限,仅使用 DCF 估价模型对贵州茅台进行了简单的价值评估.无论是哪一种评估方法,都难免存在一定的局限性和使用前提,这就需要在实践中,根据实际情况加以选择并修正,以达到评估的最佳效果.

参考文献

[1] 李 英,王 威,李 青. 企业价值评估方法比较分析[J]. 内蒙古科技与经济, 2010, 14(2): 3-5.
 [2] 王 伟. 小议 EVA 在企业价值评估中的原理[J]. 魅力中国, 2009, 5(30): 56.
 [3] 童 兵,王静怡. 现金流贴现模型应用初探[J]. 中国商界, 2010, 16(1): 72-73.
 [4] 谭 嵩. 我国酒类上市公司的财务报表分析[J]. 商业会计, 2011, 32(10): 33-35.

陕西科技大学 2011 年度专利工作 进入全国高校专利排行榜五十强

日前,教育部科技发展中心公布了 2011 年度全国高校发明专利授权量前 50 强、2011 年底全国高校有效发明专利拥有量前 50 强等 2 个排行榜。陕西科技大学在这两个排行榜上均成功进入全国高校 50 强。

据统计数据显示:在 2011 年度高校发明专利授权量 50 强排行榜中,陕西科技大学以 201 项授权发明专利数量名列全国高校第 40 名,位居陕西省高校第四位;在 2011 年底高校有效发明专利拥有量 50 强排行榜中,陕西科技大学以 373 项发明专利数量名列全国高校第 48 名,位居陕西省高校第四位。

陕西科技大学是我国西部地区唯一一所轻工为特色的多科性大学,是“十二五”期间陕西省重点建设的高水平大学,是陕西省人民政府与中国轻工业联合会、中国轻工集团公司共同建设的重点高校。学校创建于 1958 年,时名北京轻工业学院,是新中国第一所轻工高等学校;1970 年迁至陕西咸阳,改名为西北轻工业学院;1978 年被国务院确定为全国 88 所重点院校之一;1998 年学校划转到陕

西省,实行中央与地方共建、以地方管理为主的体制;2002 年经教育部批准,更名为陕西科技大学;2006 年学校主体东迁西安。

学校现有西安和咸阳两个校区,总面积 2 003 亩,建筑面积 89.2 万平米。西安校区占地面积 1 590 亩,规划合理、功能齐全、设施先进、环境优美,坐落于风景秀丽的灞河之滨、未央湖畔。学校有教职工 1 700 多人,其中专任教师 1 100 多人,具有高级专业技术职称的近 600 人;有全日制各类在校学生 21 400 多人,其中博士、硕士研究生近 1 800 人。图书馆藏书 210 万册。

学校设有轻工与能源学院、材料科学与工程学院、资源与环境学院、生命科学与工程学院、机电工程学院、电气与信息工程学院、管理学院、化学与化工学院、设计与艺术学院、外国语与传播学院、理学院、职业技术学院、继续教育学院和体育教学部、思想政治理论课教学科研部等 15 个学院(部)。拥有省部级重点学科 6 个,国家级、省部级重点实验室和工程技术研究中心 16 个,国家级、省部级重点研究基地 2 个,省哲学社会科学特色建设学科 1 个。

