

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0001-04

微电解-Fenton 氧化联合处理 印染废水系统工艺的研究

丁绍兰, 龚贵金, 杜 虎
(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用铁碳微电解和 Fenton 法联合工艺处理实际印染废水,研究 pH、反应时间、Fe/C 体积比、H₂O₂ 浓度对实际印染废水脱色率及 COD 去除率的影响规律,并优化了联合技术的最佳工艺条件. 试验结果表明:在短期时间内,Fe/C 体积比和 H₂O₂ 浓度对废水的处理效果影响最显著,最佳工艺条件为进水 pH=4,Fe/C 体积比为 1 : 1,H₂O₂ 的投加量 20 ml/L,反应时间 30 min,COD 的去除率可以达到 97% 以上,色度的去除率达到 99% 以上.

关键词:印染废水; 微电解; Fenton 氧化; 可生化

中图法分类号:X703.1 **文献标识码:** A

Studying on treatment of dyeing wastewater by combined process using micro-electrolysis and fenton oxidation

DING Shao-lan, GONG Gui-jin, DU Hu
(College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The ferric-carbon electrolysis and Fenton oxidation combined process was used to treat the dyes wastewater and the effects of pH, reaction time, the volume ration of ferric to carbon, dosages of H₂O₂ on decolouration efficiency and COD removal efficiency of the actual dyes wastewater were studied and optimize the optimum conditions of the combined process. The results showed that the combined process could remove the color and COD of this dye wastewater effectively with color and COD removals of 99% and 97% respectively when pH=4, reaction time was 30 min, the volume ration of ferric to carbon=1 : 1, and the dosages of H₂O₂ were 20 ml/L and the most significant impact was the volume ration of ferric to carbon and H₂O₂ concentration in a short time.

Key words: dyestuff water; microelectrolysis; fenton oxidation; biodegradability

0 引言

近些年,我国染整行业出现了前所未有的快速发展局面,在全球的产能份额持续上升,使我国成为世界染整业中规模最大的国家.随之而来的是产生了大量的染料废水,主要包括染料生产废水和印染工业废水,具有组分复杂、色度高、COD_C和 TOC(总有机碳)含量高、悬浮物多、水质及水量变化大等特点,同时由于新工艺、新原料、新染料、新助剂的不断开发和应用,使得生产过程中排放的废

* 收稿日期:2012-05-15
基金项目:温州市科技计划项目(H20090027)
作者简介:丁绍兰(1963—),女,山西襄汾人,教授,博士生导师,研究方向:清洁生产与水污染防治

水中污染物变得越来越复杂,难降解物质越来越多,使得处理难度越来越大.据不完全统计,我国印染废水排放量约为每天 $3 \times 10^6 \sim 4 \times 10^6 \text{ m}^3$,通常每印染加工 1 吨纺织品耗水 100~200 吨,其中 80%~90% 以印染废水排出.而排放 1 吨印染废水,可污染 20 吨水体^[1].由此而造成的生态破坏及经济损失是不可估量的,因而要实现印染行业的可持续发展,必须首先解决印染行业的污染问题.因此,研究处理印染废水的新技术非常重要.

目前在印染废水处理过程中,常用到的方法有化学法、物理化学法和生化法^[2].但在处理印染废水的实践工程中,往往因为印染废水色度高及含有大量的难以被生物降解的各种复杂的有机物,如苯胺、硝基苯、偶氮染料等而不能达标排放.因此,本课题针对这一问题,提出利用铁炭微电解-Fenton 氧化协同作用去除印染废水的高 COD_{Cr} 和高色度.微电解法在去除色度方面有着廉价高效的优势,Fenton 高级氧化法有着快速而彻底的优点.目前,对于这两种方法的结合使用是一个研究热点.本课题用微电解、芬顿氧化联合工艺来处理印染废水,确定了该工艺处理印染废水的最佳条件.同时,对废水的可生化性也有所提高,为后续的生化处理提供良好的条件.

1 试验部分

1.1 试验材料

试验所用废水取自咸阳某印染企业,其综合废水中含有大量的难以生化降解的硝基苯、偶氮染料等芳香族化合物以及大量杂环类化合物.废水水质如表 1 所示.

表 1 废水水质

COD_{Cr}	SS	BOD_5	色度	pH
$/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	(倍)	
6 000~7 000	300~500	500~600	900	5~6

试验所用的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 (质量分数为 30%)、 H_2SO_4 、 NaOH 均为分析纯;试验用铁取自陕西科技大学金工实训过程中产生的铁刨花和废铁屑,在试验之前进行预处理,使其活化.预处理程序如下:刨花铁用 5% 的 NaOH 溶液在 80 °C 的条件下浸泡 120 min,除去表面的油污,然后用清水洗净至中性.由于铁极易在空气中氧化,在表层形成氧化膜,在临用前,需用 5%~7% 的 HCl 活化,活化时间根据铁屑的腐蚀程度而言,一般在 30~60 min;试验所用活性炭为柱状活性炭,直径 1~2 mm,长度为 2~3 mm,活性炭具有强大的吸

附能力,可以吸附废水中大量的有机物质,使用之前将活性炭在原废水中浸泡 72 h 以上至吸附接近饱和,以消除吸附作用对微电解作用的影响.

1.2 试验及检测方法

将处理好的铁屑和活性炭按照试验所需的比例装入反应器中,铁碳体积占反应器体积的 2/3.取 1 000 mL 废水调节所需的 pH,同时分批加入适量的 H_2O_2 ,进水后在反应器底部进行曝气,出水通过回流泵全部回流至反应器中,反应装置如图 1 所示.通过控制循环时间来控制铁碳反应的时间.反应结束后取样调节 pH 至 8~10,静置 30 min 后取上清液进行测定其 COD_{Cr} 、色度,并计算其去除率.

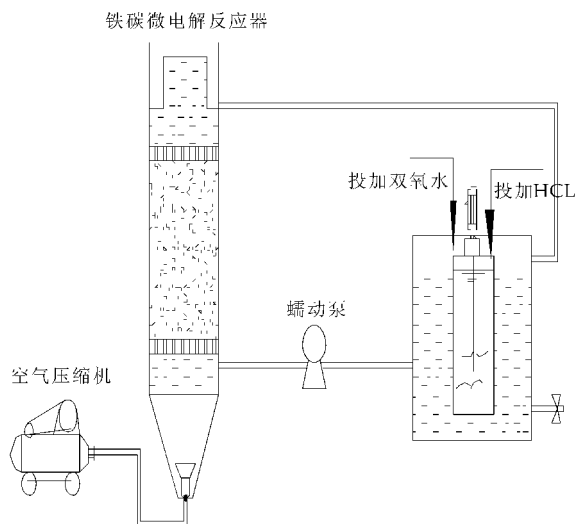


图 1 废水处理试验装置

COD 采用重铬酸钾法测定 (GB/T11914-89); BOD_5 采用稀释接种法测定 (GB/T7488-87);色度采用稀释倍数法测定 (GB/T11903-89);色度去除率 = (处理前废水的色度 - 处理后废水的色度) / 处理前废水的色度; COD_{Cr} 去除率 = (处理前废水的 COD_{Cr} - 处理后废水的 COD_{Cr}) / 处理前废水的 COD_{Cr} .

2 结论与讨论

2.1 pH 对 COD 和色度去除效率的影响

由于 pH 对 Fe/C 微电解反应和对 Fenton 催化氧化反应,均有较大的影响,故印染废水初始 pH 的变化,将会影响 $\text{Fe/C/H}_2\text{O}_2$ 体系和 Fe/C 体系对废水的脱色效果.图 2 为废水 COD_{Cr} 和色度去除效率随着 pH 的变化曲线.

由图 2 可知,当 $\text{pH} < 4$ 时,色度及 COD_{Cr} 去除率随着 pH 的增大而呈线性增大.这是由于反应体

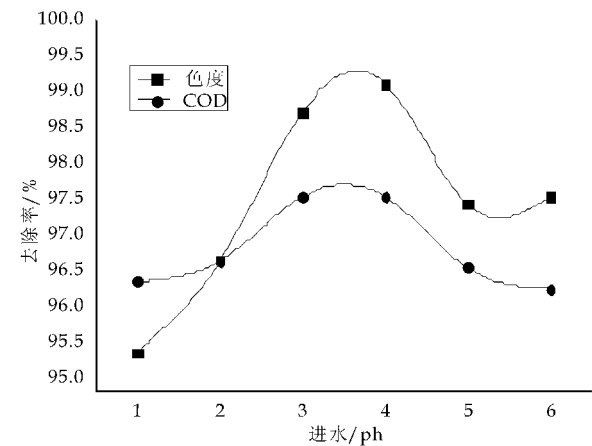


图 2 废水的 COD、色度去除效率随 pH 的变化

系的 pH 过低, H_2O 的稳定性比较高, 分解过慢, 不利于 Fenton 氧化处理中 $\cdot OH$ 自由基的生成, 而且, 由于 pH 过小时, 反应过快, 大量的铁迅速溶解, 从而铁量消耗过大; 当 $pH > 4$ 时, 由于 pH 过高, 使得微电解反应速度进行过慢, H_2O 分解速度过快, 未来得及和有机物反应, 便已经分解, 所以在废水水质确定之后, 确定最佳的反应 pH 为 4, 此时, 在整个反应体系中, 铁碳微电解产生的 Fe^{2+} 对后续 Fenton 氧化起到补充的作用, 减少了 $FeSO_4$ 的使用量。

2.2 停留时间对 COD 和色度去除效率的影响

在整个反应体系中, 足够的反应时间才能保证难降解有机物分解彻底, 图 3 是废水脱色率和 COD 去除率随着 HRT 时间的变化曲线。

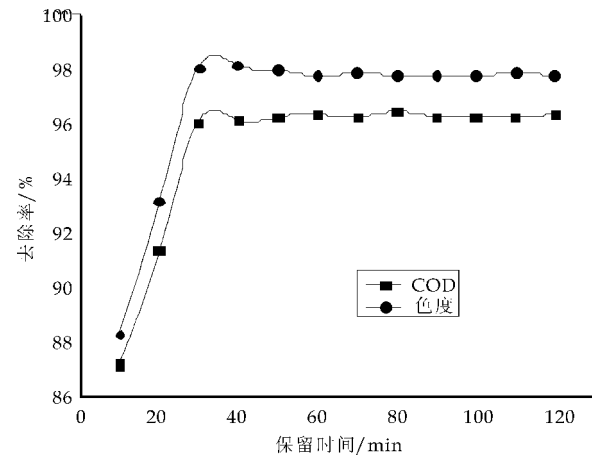


图 3 废水的色度、COD 去除率随时间的变化

从图 3 可以看出, 开始时去除率呈线性增长, 当 $HRT > 30$ min 时, 废水色度和 COD 去除率逐渐趋于平稳。当 $HRT > 40$ min 时, 废水色度和 COD 去除率略有下降趋势, 这可能是由于过多的铁溶解进入废水中的原因所致, 如果铁碳处理单元的 HRT 时间过长, 废水 pH 升高, 会大大降低后

续中 Fenton 氧化处理的效率, 同时反应时间的过长, 会导致进入废水中的 Fe^{2+} 浓度过高, 这样会增大后续 Fenton 氧化中 H_2O_2 的投加量, 所以最终确定工艺中的反应停留时间为 30 min。

2.3 Fe/C 体积比对色度和 COD 去除效果的影响

该体系在处理印染废水时, $V(Fe) : V(C)$ 对废水的处理效果影响显著。分别采用 Fe/C 体积比在 1 : 2、1 : 1、2 : 1、3 : 1 加入反应装置, 调节废水 $pH = 4$ 后通入直接曝气反应装置, 控制 HRT 为 30 min, 取水样进行分析, 其结果如图 4 所示。

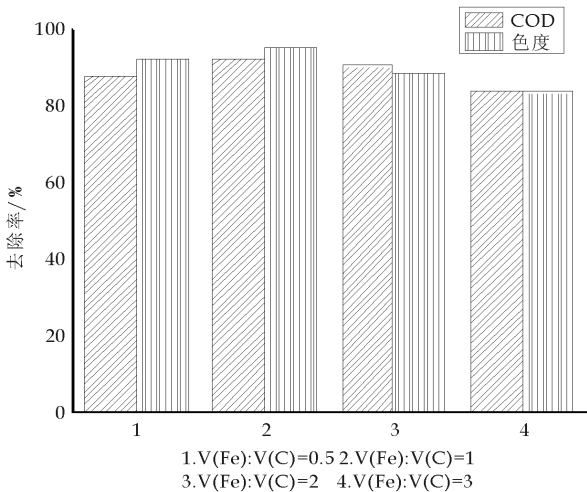


图 4 废水的色度和 COD 去除效果随 Fe/C 体积比的变化

为了增强铁碳微电解的反应效率, 在反应器底部设有曝气头, 一方面向反应体系中充入足够的 O_2 , 进一步增大 Fe/C 所形成的原电池的势差, 增强微电解作用; 另一方面起搅拌作用, 防止铁碳结块。由图 3 可知, 在 $V(Fe) : V(C) = 1 : 1$ 时, 脱色率和 COD 去除率的效果最好, 因为当铁碳体积比过高时, 更多的铁不是和碳形成原电池, 而是加速溶解, 导致过多的 Fe^{2+} 进入溶液, 由于不断曝气, 新生的部分 Fe^{2+} 的被鼓入的 O_2 氧化为 Fe^{3+} , 使得溶液颜色加深; 而 Fe/C 微电解反应柱中铁碳体积比过低时, 溶液中所形成的原电池数量有限^[3,4], 当铁碳体积比过低, 也就是碳过量时, 过剩的活性炭起吸附和催化作用, 铁屑与活性炭的接触面积减少, 发生原电池反应的数目也相应减少, 电极反应速率下降, 从而导致去除率也下降。同时, Fe^{2+} 作为 Fenton 反应中的催化剂能加速 $\cdot OH$ 自由基的产生, 随着 Fe^{2+} 浓度的不断增加, 产生的 $\cdot OH$ 自由基也不断增加, 但过多的 $\cdot OH$ 自由基来不及与水中的有机物发生反应, 自身发生了复合反

应,从而不能起到氧化作用.最后确定最佳的铁炭体积比为 1:1.

2.4 H_2O_2 投加量对去除率的影响

H_2O_2 投加量对联合工艺的影响主要还是体现在 Fenton 反应阶段, H_2O_2 是 Fenton 氧化系统中的氧化剂,它的投加量与反应中产生的 $\cdot OH$ 浓度有着直接的关系.

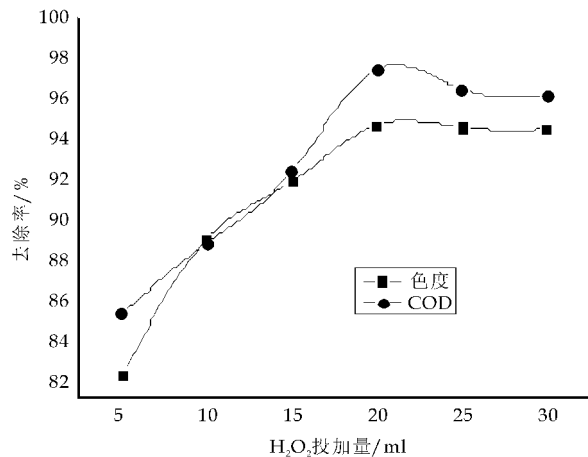


图 5 色度、COD 去除率随 H_2O_2 投加量的变化

由图 5 可以看出随着 H_2O_2 用量增加, COD_{Cr} 去除率逐渐增高.但是 H_2O_2 用量从 5 mL 到 20 mL 的过程中, COD_{Cr} 去除率增幅较大,从 82% 到 97%,而后随着 H_2O_2 用量的增加, COD_{Cr} 去除率增幅平缓.当 H_2O_2 用量达到 30 mL 时, COD_{Cr} 去除率出现了下降的趋势,这可能是在 H_2O_2 浓度较低时,随着 H_2O_2 用量的增加,产生的 $\cdot OH$ 基增加; H_2O_2 浓度较高时,过量的 H_2O_2 不仅不能通过分解产生更多的自由基,反而在反应一开始就把 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} ,消耗了部分催化剂,使氧化反应在 Fe^{3+} 的催化下进行,这样既消耗了 H_2O_2 ,又抑制了 $\cdot OH$ 的产生,同时也说明了试验过程中投加 H_2O_2 量较多,反应非常剧烈而 COD 去除率并没有大幅度提高的原因.由此可以得出, H_2O_2 最佳用量是 20 mL.

通过联合试验确定工艺的最佳参数为:铁炭体积比 1:1,在进水 $pH=4$ 的条件下, H_2O_2 用量是 20 mL,反应时间为 30 min,在此条件下,废水的色度、 COD_{Cr} 去除率分别为 99% 和 97%.

2.5 微电解-Fenton 氧化联合处理印染废水前后可生化性比较

在经过 Fe/C 微电解和 Fenton 氧化联合处理后, BOD_5/COD 也由最初的 0.08~0.10 升高到 0.37.主要原因在于:一方面,废水经过处理,原水

中有毒有害的有机物质减少,对微生物的毒害程度降低,保证了微生物的活性,从而有益于持续消耗有机物;另一方面,废水经过处理后,有机物从大分子转化为小分子,负荷降低,易于被微生物所消耗.可生化性的显著提高,为后续的生物处理创造了优良的条件.

3 结束语

与单独 Fe/C 微电解法和 Fenton 氧化法相比, Fe/C 微电解-Fenton 氧化联合工艺对该印染废水具有更好的处理效果,该催化反应体系具有脱色率高、 COD_{Cr} 去除率高和脱色速度快的优点,且该工艺有更宽的 pH 使用范围.该联合工艺兼有 Fe/C 微电解法和 Fenton 氧化法的优点,对于色度高、难生物降解的印染废水,在 $pH=4$, $V(Fe):V(C)=1:1$,过氧化氢量为 20 mg/L,反应时间在 30 min 的条件下,废水的 COD_{Cr} 去除率高达 97%,脱色率高达 99%,能够去除废水中绝大部分的色度和 COD,并且对废水的可生化性的改善起到非常重要的作用,同时考虑到铁碳微电解中所用铸铁能够使用其他企业的废铁屑,实现以废治废,另外铁碳微电解中产生的 Fe^{2+} 的量足以补充 Fenton 氧化所需,无需在 Fenton 氧化中投加 $FeSO_4$,节省了药剂成本.这表明 Fe/C 微电解-Fenton 氧化联合工艺在难生物降解的印染废水中,具有比较理想的处理效果,对实际工程中印染废水的处理工艺的选择起到一定的参考作用.

参考文献

- [1] 朱虹. 印染废水处理技术[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2004: 1-2.
- [2] 闫金霞, 成庆利. 印染废水治理技术综述[J]. 染料与染色, 2007, 44(2): 48-51.
- [3] 安莹, 孙力平, 陈修辉. 铁碳微电解-Fenton 氧化预处理噻啉生产废水[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(4): 36-39.
- [4] 杨健, 吴云涛, 邢美燕. 微电解-Fenton 氧化处理难降解蒽醌染整废水试验[J]. 同济大学学报, 2005, 33(12): 1635-1636.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0005-03

聚合硫酸铁的制备及其对含镍废水处理的研究

刘存海, 刘 刚, 韩利萍

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

摘 要:利用双氧水直接氧化硫酸亚铁,采取程序控温的方法,得到盐基度较高的 PFS.探究制备硫酸亚铁的最佳合成条件,并利用此产品对含镍废水进行处理.结果表明:当 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 为 $2.3 : 0.3 : 0.83 : 1$ 时,制得符合 GB 14591-2006 且盐基度高达 15.63 的液体 PFS.利用此产品对含镍废水进行处理,除镍率可高达 99.8%.

关键词:聚合硫酸铁;直接氧化;程序控温;含镍废水

中图法分类号:TQ 314.253 文献标识码:A

Study on the preparation of polyferric sulphate and it treatment waste water containing nickel

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

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

Abstract: By using hydrogen peroxide directly oxidize ferrous sulfate, adopting the method of temperature control program to get the high basicity degree of Polymeric Ferric Sulfate (PFS). And studied the best synthetic condition of preparation of ferrous sulfate, then dealt with the waste water containing nikel by this product. The results shown that when $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{H}_2\text{SO}_4) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ was $2.3 : 0.3 : 0.83 : 1$, the PFS with basicity of 15.63 could be got, which was accord with GB 14591-2006. The removal rate of nickel in waste water could up to 99.8% after being processed with the product.

Key words: Polymeric Ferric Sulfate(PFS); direct oxidation; temperature control program; waste water containing nikel

0 引言

聚合硫酸铁(PFS),简称聚铁,是在无机絮凝剂硫酸铁的基础之上发展衍生出来的新一类无机高分子絮凝剂.因为聚铁中含有羟基,因此又被称为羟基硫酸铁或者碱式硫酸铁.

分子通式为 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$,由于其

含有多羟基,从而使其对重金属离子的去除有很好的效果.另外,对 COD 及高色度造纸废水的处理也有较好的效果.因其具有矾花大、水解速度快、絮凝体密度大、pH 适用范围广、对设备腐蚀性小、生产成本低、无害等特点.从而使其广泛应用于工业废水,生活污水,饮用水净化等领域^[1,2].

合成聚合硫酸铁的方法有很多,有直接氧化

* 收稿日期:2012-06-13
作者简介:刘存海(1970—),男,陕西周至人,副教授,研究方向:环境化学及水处理工程

法,催化氧化法,生物氧化法,其他氧化法等^[3,4]. 直接氧化法则是采用一种强氧化剂将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} . 该方法由于反应速率快,工艺路线简单,设备要求简单,反应投资少,产品质量高等优点,已被广泛工业化. 直接氧化法所用的氧化剂有 H_2O_2 、 HNO_3 、 KClO_3 或 NaClO 、 MnO_2 、 Cl_2 、 O_2 、 KMnO_4 等. 胡成松^[5]等在常温常压下,以 H_2O_2 为氧化剂、钛白粉厂副产品硫酸亚铁为原料经过水解、氧化、聚合最终得到聚合硫酸铁絮凝剂. 所制 PFS 的稳定性好、品质高. 利用双氧水作为氧化剂的方法具有反应速度快,设备简单,并且不会将其他杂质离子引入反应体系中,制得的 PFS 具有较高的纯度. 因为氧化反应和水解反应中升高一定温度能有效的提高 PFS 的盐基度,而聚合反应降低温度能有效提高聚合度. 因此本文采取程序升温(高温到低温)不仅可以减少反应时间,而且可以制得高盐基度的产品,适合中小型企业的规模生产液体聚合硫酸铁.

1 实验部分

1.1 仪器设备

原子吸收光谱仪 z2000(日本日立公司);JJ-1 精密电动搅拌器(国华仪器厂);30% 双氧水(A. R);天津市致远化学试剂有限公司;高锰酸钾(A. R);西安化学试剂厂;氟化钾(A. R);天津市耀华化学试剂有限责任公司;七水合硫酸亚铁(A. R);天津市红岩化学试剂厂;氢氧化钠(A. R);天津市恒兴化学试剂制造有限公司;盐酸(A. R);四川西陇化工有限公司;酚酞(A. R);北京市化学试剂研究所;二苯胺磺酸钠(A. R);公私合营新中化学厂;硫酸(西安化学试剂厂);磷酸(开封化学试剂总厂);氯化汞(A. R);贵州省铜仁仪器化学试剂厂.

1.2 实验内容

1.2.1 实验原理

本实验采用双氧水作为氧化剂,具体反应分为氧化、水解和聚合 3 部分. 具体反应原理如下:

(1)氧化反应: $2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$,此反应过程最慢,也是决定反应速率的一步. 而且在此过程中硫酸和硫酸亚铁的摩尔比直接影响着氧化过程. 此反应为放热反应.

(2)水解反应: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + n\text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}] + n/2 \text{H}_2\text{SO}_4$,此反应为吸热反应.

(3)聚合反应: $m[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}] =$

$[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$,此反应为放热反应.

1.2.2 实验方法

通过改变硫酸和硫酸亚铁的摩尔比、双氧水和硫酸亚铁的比例、水用量和反应温度,采用先升高温度再降低温度的程序控温法,以盐基度(采用 GB 14591-2006 中盐基度的测定方法)作为表征参数,探究出了双氧水氧化硫酸亚铁的最佳工艺条件. 并检验产品的除镍效果,镍含量采用原子吸收光度法.

2 结果与讨论

2.1 最佳 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 的确定

称取 5.560 4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,加入 10 mL 蒸馏水,加入 0.004 mol 硫酸,将转速调制 120 r/min,开动搅拌器,以每 5 s 一滴的速度分别加入 0.02 mol,0.026 mol,0.03 mol,0.034 mol,0.04 mol,0.046 mol,0.05 mol 双氧水,继续搅拌 10 min 后过滤,分别测其盐基度. 绘制盐基度与双氧水用量关系曲线. 结果如图 1 所示. 温度采取程序控温的方法(将最高温度设置到 25 °C,其温度在 15 min 内升至 25 °C,然后保温 10 min,迅速用自来水冷却 10 min).

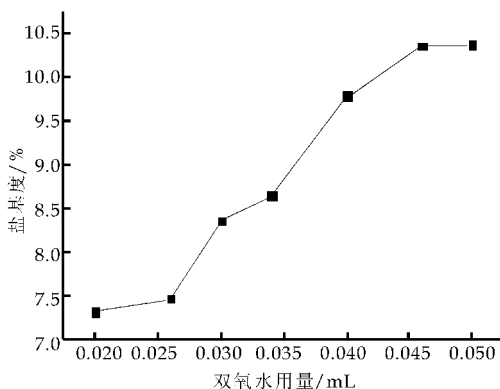


图 1 盐基度与双氧水用量关系曲线

由图 1 结果可知:在定量的硫酸下,双氧水的用量在 0.46 mol 之前,随着其用量的增加,盐基度有明显的提高,但在用量大于 0.46 mol 以后,盐基度几乎不再升高. 由于双氧水用量的增加,可以增加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的生成,有利于 $\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}$ 单体的生成,从而可以明显提高产品的盐基度. 但在 0.46 mol 以后,由于反应体系中的 Fe^{2+} 已经被氧化完全,从而导致对产品的盐基度影响很小.

2.2 最佳 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)/n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 的确定

称取 5.560 4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,加入 10 mL

蒸馏水,分别加入 0.002 mol,0.003 mol,0.004 mol,0.005 mol,0.006 mol H_2SO_4 ,放入 25 ℃ 水浴中,将转速调制 120 r/min,开动搅拌器,以每 5 s 一滴的速度滴加 0.046 mol 双氧水,继续搅拌 10 min 后,过滤分别测盐基度,绘制盐基度与硫酸用量关系曲线,结果如图 2 所示.温度采取程序控温的方法(将最高温度设置到 25 ℃,其温度在 15 min 内升至 25 ℃,然后保温 10 min,迅速用自来水冷却 10 min).

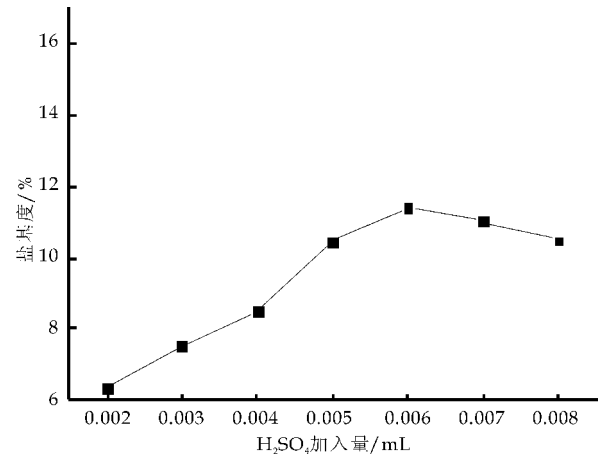


图 2 盐基度与硫酸用量关系曲线

由图 2 结果可知:在双氧水一定量的情况下,在一定范围内随着硫酸用量的增加, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的生成速率随之增加,并且有利 $\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}$ 单体的生成,提高了聚合反应速率,从而使铁结合的羟基数增加,盐基度也随之增大.但当硫酸用量超过一定量时,会抑制 Fe^{3+} 水解反应的发生,不利于聚合反应的进行,甚至使聚合硫酸铁发生分解,导致盐基度下降.

2.3 最佳 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 的确定

称取 5.560 4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,分别加入 3.0 mL,4.0 mL,5.0 mL,6.0 mL,7.0 mL,8.0 mL,9.0 mL,10.0 mL 蒸馏水,加入 0.68 mL H_2SO_4 ,将转速调至 120 r/min,开动搅拌器,以每 5 s 一滴的速度滴加 0.46 mol 双氧水,继续搅拌 10 min 后过滤,分别测其盐基度.绘制盐基度与用水量关系曲线.结果如图 3 所示.温度采取程序控温的方法(将最高温度设置到 25 ℃,其温度在 15 min 内升至 25 ℃,然后保温 10 min,迅速用自来水冷却 10 min).

由图 3 可知:减少水的用量对盐基度的提高是有利的,影响程度不大.但是,减少水的用量可明显提高全铁的含量.水量过少则会导致溶解不完全,从而导致氧化时间加长,而且氧化不均匀.因此,取

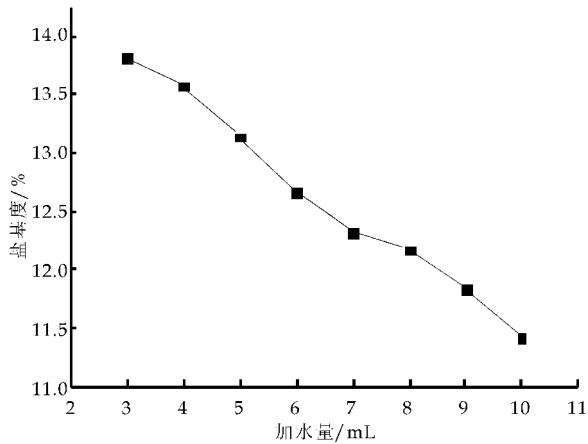


图 3 盐基度与加水量关系曲线

最佳水用量为 3.0 mL,既可以使硫酸亚铁完全溶解,又可以得到盐基度较高的产品.

2.4 程序控温和传统恒温的比较

一种选用程序升温(先升温再降温)的方法,一种采取传统固定温度的方法,按上面所讨论所得的最佳配方分别进行反应,分别测其盐基度.绘制盐基度与温度曲线.结果如图 4 所示.

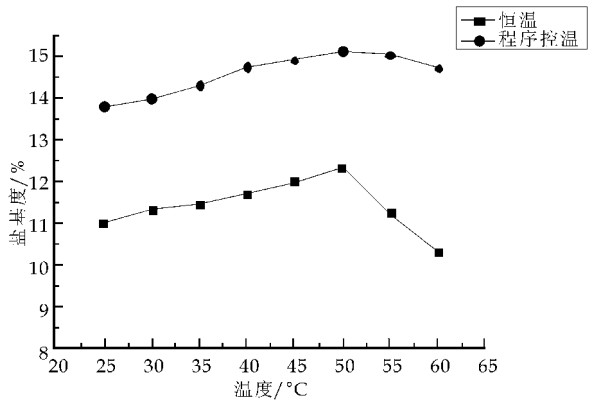


图 4 盐基度与程序控温和恒温条件下温度关系曲线

由图 4 可知:在最高温度相同条件下,通过程序控温法所获得的产品盐基度较高,最适温度均为 50 ℃.程序升温之所以可以得到盐基度较高的产品.是由于氧化反应为放热反应,但是反应程度比较大可以认其为不可逆反应,适当升高温度有利于盐基度的增加.而水解反应为吸热反应,此反应也是决定盐基度高低的关键一步,所以升高温度则利于盐基度的增加.最后一步聚合反应则为放热反应.因此,快速冷却降低温度有利于反应向正反应方向进行,可以明显提高聚合度,有利于盐基度的增加.

(下转第 12 页)



* 文章编号:1000-5811(2012)05-0008-05

亚甲基蓝在合成沸石上的超声 波辅助解吸动力学特性研究

范春辉^{1,2}, 郭彦龙¹, 丁绍兰^{1,2}

(1. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻工技术与工程博士后流动站, 陕西 西安 710021)

摘要:以超声波为辅助解吸手段,研究试验条件对合成沸石解吸亚甲基蓝(MB)效果的影响,分析解吸过程的动力学特性.结果表明:相比于无机溶剂(盐酸、氢氧化钠),蒸馏水及有机溶剂(乙醇、丙酮、乙酸)对MB的解吸效果更好.超声功率、水浴温度、搅拌速率和解吸剂量都能不同程度影响解吸效果,解吸为自发、放热过程.随着解吸过程的进行,蒸馏水对MB解吸效率的增加总体呈现先快后慢的趋势.二级动力学方程能更好地描述MB的解吸过程,拟合系数 R^2 为0.991.超声波辅助MB的解吸过程是可行的,为合成沸石的循环利用及吸附质的有效回收提供依据.

关键词:合成沸石;亚甲基蓝;解吸动力学;超声波辅助

中图法分类号:O647.3

文献标识码:A

Study on the desorption kinetic characteristics of methylene blue from synthesized zeolite with ultrasonic-assisted approach

FAN Chun-hui^{1,2}, GUO Yan-long¹, DING Shao-lan^{1,2}

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

Abstract: The desorption effect, assisted with ultrasonic approach, of methylene blue (MB) from synthesized zeolite by operation conditions were studied, and the desorption kinetics were revealed. The results showed: the distilled water and organic reagents (C_2H_5OH , C_3H_6O and CH_3COOH) were more effective for desorption than inorganic reagents (HCl and NaOH). The conditions of ultrasonic power, reaction temperature, stirring rate and desorption dosage could change the desorption results to some extent, the desorption process was spontaneous and exothermic. The desorption effect increased firstly fast and then slowly, the pseudo-second-order kinetics equation fit the process better with coefficient of R^2 0.991. The desorption experiment on MB was practical, and important for zeolite and pollutant recycling.

Key words: synthesized zeolite; methylene blue; desorption kinetics; ultrasonic-assisted

* 收稿日期:2012-06-29

基金项目:中国博士后科学基金面上项目(2012M511968);陕西省教育厅科研专项(12JK0474);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ10-20)

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

0 引言

吸附属于一种传质过程,是发生于不同“相”接触界面的理化现象^[1].近些年,吸附法因其效果好、成本低、毒性小、操作易等优点而在废水处理领域得到了广泛应用^[2].但随着研究的深入,发现饱和吸附剂的解吸(即再生或脱附)问题是影响吸附剂使用寿命及成本控制的重要瓶颈.吸附法净化废水效率较高,但使用后的吸附剂仍以危险固废形式存在,产生二次污染.如何选择合适的解吸剂,提高饱和吸附剂的解吸效率,降低吸附剂的二次污染已成为学者们研究的新热点^[3,4].

超声波通常指频率高于 20 KHz 的声波,具有方向性好、穿透力强的特点.诸多研究表明:超声波能够加速解吸过程的进行并提高解吸效果,原因在于超声波可以增加传质推动力,可强化吸附剂粒子在内外和液膜中的扩散速率. Rege^[5] 和 Breitbach^[6] 分别研究了活性炭-苯酚和树脂-果糖盐体系的超声解吸特性,证实了超声波场能够加快吸附剂再生的结论.在之前的研究中,笔者分析了合成沸石的晶化机制^[7]、废水的净化特性^[8]等一系列问题,发现超声波辅助解吸效果的确更好.本文在前期研究基础上,重点考察超声波辅助下的合成沸石-MB 体系的解吸行为,考察试验条件对解吸效果影响的动力学特性.本研究对于解吸技术的完善、吸附质的资源化具有一定的社会应用价值.

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

数控超声波发生器(KQ-300DE,昆山舒美), pH 计(PB-10,上海赛多利斯),紫外-可见分光光度计(UV2300,上海天美),磁力搅拌器(Color Squid, IKA),电子天平(AL104, Mettler Toledo),低速台式离心机(TDL-40C,上海安亭),鼓风干燥箱(WGL-125B, Taisite),恒温振荡器(HY-4,上海浦东).

试验水样为蒸馏水与亚甲基蓝配制的模拟废水,亚甲基蓝、HCl、NaOH、C₂H₅OH、C₃H₆O、CH₃COOH 等所用药品均为分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司.

1.2 试验方法

沸石的合成方法见文献^[8].

吸附试验:配制初始浓度为 50 mg/L 的 MB 溶液,合成沸石浓度为 1 g/L,在溶液 pH 值为 6±0.1、温度 25℃、100 r/min 条件下振荡 12 h 以达到充分吸附平衡.经分析发现 MB 去除率为 60%

左右,认为沸石对 MB 的吸附已达到饱和.将 3 000 r/min 离心后得到的沸石于 24 h 内自然风干,用于解吸特性的研究.

解吸试验:将吸附试验中制得的沸石置于 500 mL 锥形瓶中,加入不同种类和体积的解吸剂,保鲜膜封口防止溶液蒸发、体积减少.设定不同的超声功率、水浴温度、搅拌速率和解吸剂量进行解吸试验,于不同时刻取样,3 000 r/min 离心 5 min,测定上清液吸光度,计算 MB 浓度.

1.3 分析方法

合成沸石对 MB 的解吸效果以解吸率为评价参数,计算公式如下:

$$P = \frac{C_2}{C_0 - C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: P -解吸率(%), C_2 -解吸后的 MB 溶液浓度(mg/L), C_1 -吸附后的 MB 溶液浓度(mg/L), C_0 -MB 溶液初始浓度(mg/L).

所有玻璃器皿使用前均经 10% 硝酸浸泡 24 h,经蒸馏水洗净后备用.溶液中的 MB 含量采用紫外-可见分光光度法测定,波长 665 nm.每个样品测定 3 次,取平均值为结果.采用 Origin 6.0 软件进行数据处理.

2 结果与分析

2.1 解吸剂效果对比

为了达到实用性强、操作简便和经济可行的目标,参考国内外有关文献^[3]、^[5]、^[6],选取蒸馏水和几种常见的化学试剂进行解吸试验.由图 1 可知,在超声功率 100 W 和 400 r/min 搅拌速率下,经过 24 h 的解吸反应,各种解吸剂对吸附 MB 的饱和沸石都有一定解吸效果,解吸率在 15.62%~89.62%之间,其中以丙酮的解吸效果最好,盐酸的解吸效果最差.有机溶剂的解吸效果普遍较高,可以使用相似相容原理来解释,即阳离子染料 MB 更易溶于有机溶剂,而无机溶剂(0.1 mol/L 盐酸、0.1 mol/L 氢氧化钠)对 MB 解吸过程的抑制作用较强.文中选用解吸剂的解吸率都不能达到 90% 以上,可能由于部分 MB 分子以化学键的形式与沸石活性基团牢固结合^[9].以蒸馏水为解吸剂可以取得 56.41% 的解吸率,蒸馏水廉价、无毒,解吸后的 MB 溶液存在再利用的可能,这降低了解吸液二次污染的风险,更具实际应用潜力.因此,本文后续研究皆以蒸馏水作为解吸剂.

2.2 超声功率对解吸效果的影响

在化学反应过程中,超声波的机械效应、热效应和声空化效应能够改变化学反应速率或打通新

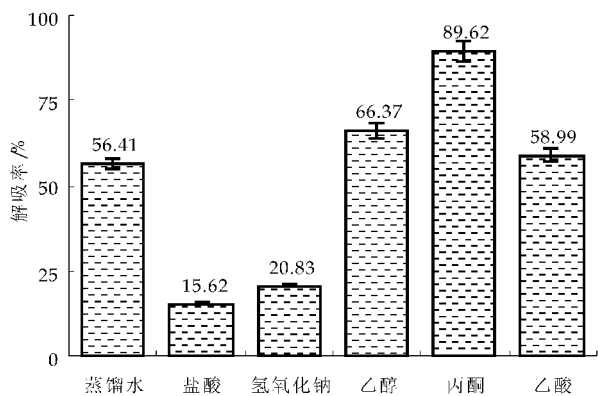
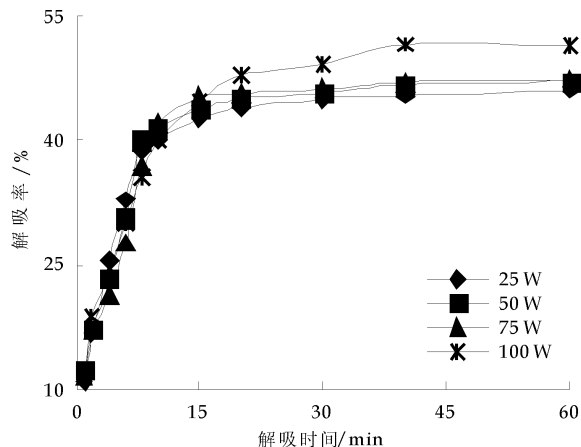


图 1 不同解吸剂对吸附 MB 沸石的解吸效果

的反应通道. 由图 2 可以看出, 在不同的超声功率下, MB 的解吸进程有所差异, 但都能在 10 min 时取得 40% 以上的较高解吸率. 随着超声功率的增加, 单位时间的解吸速率更快, 对于 100 W 的超声功率对照组效果更加明显. 在解吸过程终止的 60 min, 解吸率分别达到 46.06% (25 W)、47.02% (50 W)、47.35% (75 W) 和 51.36% (100 W). 造成这种现象的原因在于: 超声场的“聚能效应”使液体中产生大量空化气泡并富集于固液界面, 随着气泡体积的增大, 气泡破裂并产生巨大冲击波, 进而强化固体表面吸附相分子的脱附过程, 提高污染物的解吸效果. 超声功率越大, 这种效应越明显. 这一过程也是吸附相分子比非吸附相分子获得更多能量的过程^[10]. 但过强的超声波可能会破坏吸附剂的微观结构, 在实际操作时要特别注意.



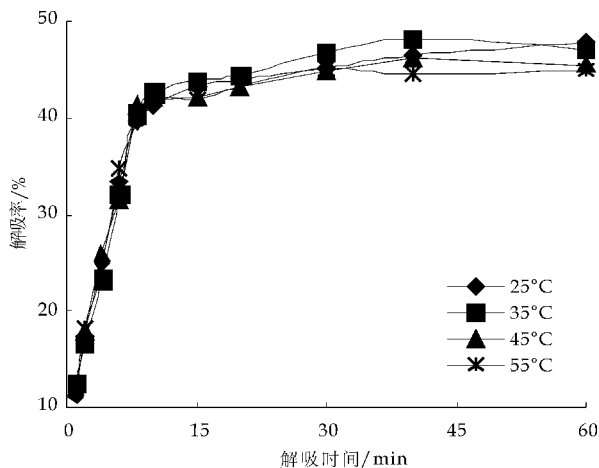
25 °C、 $V_{\text{蒸馏水}}=200\text{ mL}$ 、 $m_{\text{沸石}}=0.2\text{ g}$ 、400 r/min

图 2 超声功率对吸附 MB 沸石解吸效果的影响

2.3 水浴温度对解吸效果的影响

反应温度能够改变分子体系的布朗热运动参数, 是影响解吸过程的重要因素. 由图 3 可知: 水浴温度的改变对解吸效果的影响不明显, 随着温度的增加, 总体解吸效果略有下降. 在不同温度梯度下,

0~20 min 内的解吸曲线接近, 而在 20~60 min 反应区段, 解吸曲线有所分离, 最终解吸率表现为 47.83% (25 °C)、47.21% (35 °C)、45.54% (45 °C) 和 45.08% (55 °C). 为了明确解吸过程的吸热-放热特性, 使用阿累尼乌斯方程^[11] 计算解吸过程的表观活化能, 得出表观活化能 E_a 约为 12.5 KJ/mol, 说明内扩散步骤可能是解吸过程的限速步骤^[12]. 同时计算了 298 K 下的标准吉布斯自由能、标准熵变和标准焓变^[13], 发现 ΔG^0 、 ΔS^0 和 ΔH^0 分别为 -5.58 KJ/mol、159.54 J/mol/k 和 -0.46 KJ/mol, 表明超声波辅助下 MB 的解吸为自发、放热过程, 解吸过程使体系的无序性增加.



100 W、 $V_{\text{蒸馏水}}=200\text{ mL}$ 、 $m_{\text{沸石}}=0.2\text{ g}$ 、400 r/min

图 3 水浴温度对吸附 MB 沸石解吸效果的影响

2.4 搅拌速率对解吸效果的影响

解吸过程包括膜扩散、颗粒扩散和化学反应 3 个步骤^[14], 在不同的搅拌条件下, 解吸过程的限速步骤可能为 3 个步骤中的任何一个. 目前普遍认为解吸过程的限速步骤与搅拌速率有关^[15], 有必要对其进行精细化研究. 由图 4 发现: 纵观反应全程, 搅拌速率对解吸效果的影响都很小, 这与杨爽^[15]、安莹^[16] 的同类研究结果有异. 笔者认为, 在合成沸石-MB 的研究体系中, 时刻进行着解吸-吸附的动态可逆过程, 搅拌速率的改变可以暂时打破解吸的速率和强度, 但同时客观上也改变了合成沸石对 MB 的吸附趋势. 可以认为, 搅拌速率的变化只是时刻改变着合成沸石表面解吸-吸附的点位分布, 但各类点位的总量和分配趋于不变, 总体效应体现为解吸率的差异很小. 安莹^[16] 认为, 随着搅拌速率的增加, 解吸过程的限速步骤可能由孔扩散控制转化为膜扩散控制, 当然, 这可能需要后续通过孔扩散控制速率模型加以验证.

2.5 解吸剂量对解吸效果的影响

解吸可以被认为是吸附的逆过程, 吸附平衡是

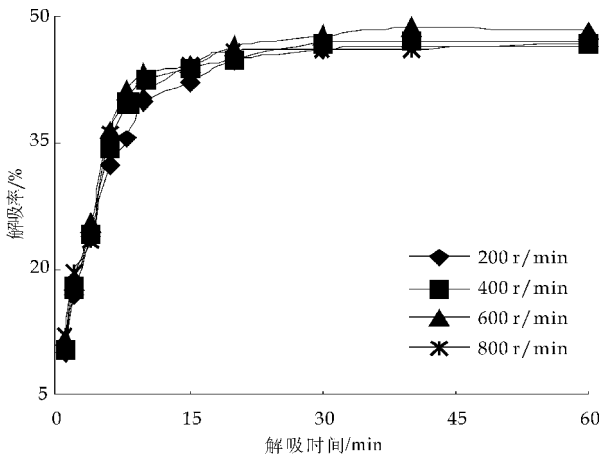


图 4 搅拌速率对吸附 MB 沸石解吸效果的影响

吸附质在液固两相间的分配平衡,改变解吸剂量可以改变反应体系的解吸效果.图 5 表明,解吸剂量对解吸效果影响很大,各条对照曲线分离明显.在相同的解吸时间点,随着解吸剂量的增加,解吸效果更好.在解吸过程结束的 60 min,MB 的解吸率分别达到 37.54%(100 mL)、50.61%(200 mL)、61.28(300 mL)和 69.25%(400 mL),而且从解吸曲线可以看出,解吸率仍有继续提高的可能.之前笔者的研究发现^[9],MB 的吸附去除可能是物理吸附和化学吸附共同作用的结果,物理吸附的贡献更大,MB 的解吸率不会达到 100%.因此,推测继续增加解吸剂量可能对提高解吸效果的贡献不大,从经济成本方面考虑也是不划算的.这点要特别注意.

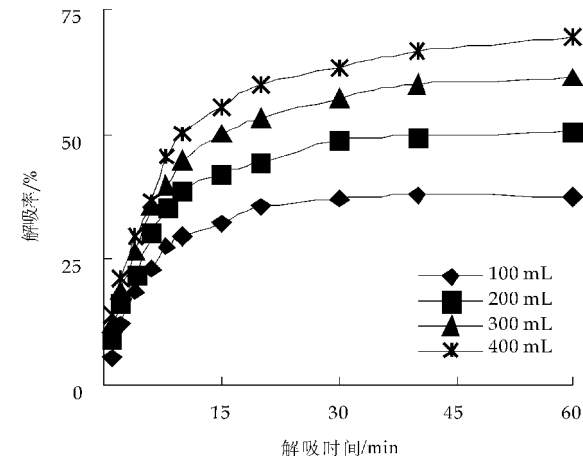


图 5 解吸剂量对吸附 MB 沸石解吸效果的影响

2.6 解吸动力学研究

解吸动力学研究对于估算解吸速率、推断解吸机制、验证理论假设并指导实际应用具有重要意

义^[17].选取经典的一级动力学方程和二级动力学方程,298 K 下揭示蒸馏水对 MB 的解吸特性,方程表达形式分别如下^[18]:

$$Q_t = Q_0 (1 - e^{-k_1 t}) \tag{2}$$

$$Q_t = Q_0 \left(1 - \frac{1}{1 + k_2 t} \right) \tag{3}$$

式中: Q_t 和 Q_0 分别为 t 时间的吸附量和平衡吸附量(mg/g), t 为解吸时间(min), k_1 和 k_2 分别为一级和二级反应速率常数.

解吸动力学拟合结果如表 1 所示:对于 MB 的解吸过程,一级动力学方程和二级动力学方程都能较好地描述解吸过程,但二级动力学方程的拟合效果更好,拟合系数 R^2 分别为 0.936 和 0.991.这说明 MB 的解吸过程为二级反应.

表 1 解吸过程的动力学参数

一级动力学方程			二级动力学方程		
Q_0	K_1	R^2	Q_0	K_1	R^2
25.164	0.125	0.936	28.832	0.154	0.991

3 结束语

(1)在超声波辅助条件下,蒸馏水及有机溶剂能有效地从沸石表面解吸被吸附的 MB,蒸馏水的成本更低、没有二次污染,是一种更好的解吸剂.

(2)超声功率、水浴温度、搅拌速率和解吸剂量都能不同程度地影响 MB 的解吸效率,解吸过程能够自发进行.随着解吸时间的延长,蒸馏水对 MB 解吸效率的增加呈现先快后慢的总体趋势.二级动力学方程对解吸过程的拟合效果更好,系数 R^2 为 0.991.

(3)本文初步揭示了超声波辅助条件下,吸附 MB 沸石的解吸特性,但对于解吸机制及解吸前后沸石本体特性变化没有涉及,这将是下一步的研究重点.

参考文献

[1] Yang J. , Qiu K. Q. Preparation of activated carbon by chemical activation under vacuum[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(9): 3 385-3 390.

[2] Rafatullah M. , Sulaiman O. , Hashim R. , et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1-3): 70-80.

[3] Tang J. X. , Weber W. J. Jr. Development of engineered natural organic sorbents for environmental applications. 2. sorption characteristics and capacities with respect to phenanthrene [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(5): 1 657-1 663.

[4] Almeida C. A. P. , Debacher N. A. , Downs A. J. , et al. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay[J]. Journal of Colloids & Interface Science, 2009, 322(1): 46-53.

[5] Rege S. U. , Yang R. T. , Cai C. A. Desorption by ul-

trasound; phenol on activated carbon and polymeric resin [J]. Aiche Journal, 1998, 44(7):1 519-1 528.

[6] Breitbach M., Bathen D. Influence of ultrasound on adsorption processes[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001, 8(3):227-283.

[7] 范春辉,马宏瑞,花莉. XRD 和 FTIR 对沸石合成机制的光谱学解析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2):1 118-1 122.

[8] 范春辉,马宏瑞,花莉,等. FTIR 和 XPS 对沸石合成特性及 Cr(Ⅲ)去除机制的谱学表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2):324-329.

[9] Fan C. H. Adsorption behaviors and characteristics of methylene blue on fly ash in aqueous solutions[C]// In the Proceedings of International Symposium on Water Resource and Environmental Protection (ISWREP), Beijing: IEEE Press Beijing Section, 2011, 3:2 213-2 216.

[10] 郭平生,韩光泽,张妮,等. 超声波场强化解吸速率的机理及场协同分析[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(2): 300-305.

[11] Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P., et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method [J].

Chemosphere, 2004, 56(2): 91-106.

[12] Mehmet D., Mahir A. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite[J]. Chemosphere, 2003, 50(4): 517-528.

[13] Chiou M. S., Li H. Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads[J]. Chemosphere, 2003, 50(8): 1 095-1 105.

[14] 胡国松,赵春生. 可变电荷土壤和矿物对 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附动力学:Ⅵ 搅拌速度和水/土比对吸附动力学的影响[J]. 热带亚热带土壤科学, 1994, 3(3):146-152.

[15] 杨爽,吴志超. 水质和搅拌速率对天然沸石铵离子交换平衡的影响[J]. 水处理技术, 2005, 31(9):29-32.

[16] 安莹,吴志超,杨爽,等. 投加沸石粉活性污泥搅拌参数优化及其对离子交换速率的影响研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(4):466-470.

[17] Gupta S. S., Bhattacharyya K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 153(1): 39-58.

[18] 黄榕德,张书军,杨敏,等. 染料在青霉菌上的解吸特性研究[J]. 离子交换与吸附, 2004, 21(2):103-111.

(上接第 7 页)

2.5 产品表征

所得产品各指标表征与国标对比如表 1 所示.

表 1 产品各项指标表征

指标	还原性物质(以 Fe ²⁺ 计) 的质量分数/%	全 Fe 质量 分数/%	盐基度/%	pH (1%水溶液)	密度 /(g/cm ³)(20℃)
国标 GB14951					
-2006 要求	≤0.1	≥11	8~16	2~3	≥1.45
产品结果	0.003	13.2	15.63	2.3	1.62

2.6 产品除镍效果的研究

水样取自宝鸡市长岭集团的电镀生产车间,含镍量约为 336.3 mg/L. 取一定量水样,将其 pH 调至 9.3,投加适量该产品,静置 4 h,取上层清液,利用原子吸收仪测其吸光度. 通过标准曲线得出含镍量为 0.48 mg/L,除镍率高达 99.8%. 另外,可得出此产品在 pH 等于 8~12 范围内对镍都有很好的絮凝作用. 三个月后,再次利用本产品对含镍废水进行处理. 结果表明:除镍率仍高达 98%,说明其具有较长的保质期.

3 结束语

根据本文的实验结果可以得出如下结论:利用程序控温法,当 n(H₂O₂):n(H₂SO₄):n(H₂O):n(FeSO₄·7H₂O)为 2.3:0.3:0.83:1 时,最佳温度为 50℃时,制得的聚合硫酸铁的各项指标均满足国标 GB14951-2006. 水处理剂聚合硫酸铁标准,且盐基度高于同等条件下利用恒温法所制得

的产品.

而且该方法具有反应速率快、无二次污染、设备简单、投资少、保质期长等特点,适合于中小企业的自产废水处理利用. 并利用本产品处理含镍废水,结果表示:除镍率可达 99.8%,使絮凝后的废水中镍含量达到 GB21900-2008 的排放要求.

参考文献

[1] 潘碌亭,吴锦峰. 聚合硫酸铁制备技术的研究与进展[J]. 工业水处理, 2009, 29(9):1-5.

[2] 张瑛洁,杨榕,曹天静,等. 聚合硫酸铁的制备及改性研究进展[J]. 工业水处理, 2011, 31(9):11-14.

[3] 李家贵,朱万仁,韦庆敏,等. 聚合硫酸铁的制备及处理制衣厂水洗废水研究[J]. 当代化工, 2011, 40(11):1 118-1 120.

[4] 赵志雄. 直接氧化法合成聚合硫酸铁的工艺研究[J]. 辽宁化工, 2011, 40(3):238-240.

[5] 胡成松,唐金斌,陶冠红. 聚合硫酸铁合成新工艺[J]. 应用化工, 2004, 33(2):55-56.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0013-03

用分光光度法测定皮革中甲醛含量不确定度的评定

杨利杰, 陆裕强

(南京正大皮革产品质量检测中心, 江苏 南京 210017)

摘 要:通过对皮革中游离的可水解甲醛含量测定结果不确定度的研究,系统分析了分光光度法测定皮革中甲醛含量不确定度的来源,并对各不确定度分量进行了量化且进行了合成不确定度评定.

关键词:甲醛含量; 测定; 皮革; 分光光度法; 不确定度评定

中图法分类号:X794 **文献标识码:**A

The evaluation of uncertainty in the determination of
formaldehyde content by spectrophotometer

YANG Li-jie , LU Yu-qiang

(Nanjing Zhengda Leather Products Quality Inspection Center, Nanjing 210017,China)

Abstract: In this paper, According to the research on the assay and the evaluation of uncertainty in the determination of formaldehyde content in leather by spectrophotometer, the origination of the uncertainty of each input quantity eventually are analysed and evaluated.

Key words: formaldehyde content; determination; leather; by spectrophotometer; evaluation of uncertainty

0 引言

甲醛是制革生产过程中的一种重要的化工材料,主要用于皮革的鞣制、复鞣和涂饰等过程. 甲醛透出的气味轻者可刺激眼睛、皮肤和黏膜,重者可引起呼吸道发炎和皮肤炎. 我国早在 2006 年就出台了《皮革和毛皮 有害物质限量》的国家标准,明确规定了皮革和毛皮产品中游离甲醛的限量和测定方法. 这两年陆续出台了一系列产品标准也将皮革中的甲醛含量作为检验项目.

测量不确定度就是对测量结果质量的定量表征,测量结果的可用性很大程度上取决于其不确定度的大小. 测量不确定度已广泛应用于各个领域的测量工作,根据 CNAS-CL07 测量不确定度的要求

我们应有能力对每一项有数值要求的测量结果进行测量不确定度评估^[1]. 与国际表示方式一致的测量结果和测量不确定度的报告具有重要的现实意义. 本文是在日常工作中通过大量的试验分析,对用分光光度法测定皮革中的甲醛含量的不确定度进行了系统的评估.

1 测试

1.1 测试方法标准

GB/T19941-2005《皮革和毛皮 化学试验 甲醛含量的测定》.

1.2 试剂和仪器

(1) 0.1%的十二烷基磺酸钠溶液.

* 收稿日期:2012-05-23
作者简介:杨利杰(1970—),女,江苏南京人,工程师,研究方向:皮革检测分析

(2) 乙酰丙酮溶液: 在 1 000 mL 容量瓶中加入 150 g 乙酸铵, 用 800 mL 蒸馏水溶解, 然后加 3 mL 冰乙酸和 2 mL 乙酰丙酮, 定容, 用棕色瓶保存。

(3) 乙酸铵溶液: 150 g 乙酸铵加 3 mL 冰乙酸, 溶于 1 000 mL 水中。

(4) 锥形瓶, 100 mL。

(5) 容量瓶, 50 mL、250 mL、500 mL、1000 mL。

(6) 移液管, 3 mL、5 mL、50 mL。

(7) 水浴锅, 能控温在 $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(8) 分光光度计, 波长 412 nm, 20 mm 比色皿。

1.3 测试过程

取经过精确称量的试样 2 g (精确至 0.000 1 g) 两份, 分别放入 100 mL 的锥形瓶中, 加入 50 mL 已预热到 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的十二烷基磺酸钠溶液, 盖紧塞子, 在 $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴中轻轻振荡 60 min $\pm 2\text{ min}$, 皮革中的甲醛被萃取出来。萃取液经乙酰丙酮显色, 用分光光度计测定其吸光度 E_p , 萃取液自身吸光度记作 E_e , 利用标准曲线折算成皮革中甲醛含量。测定过程见图 1。

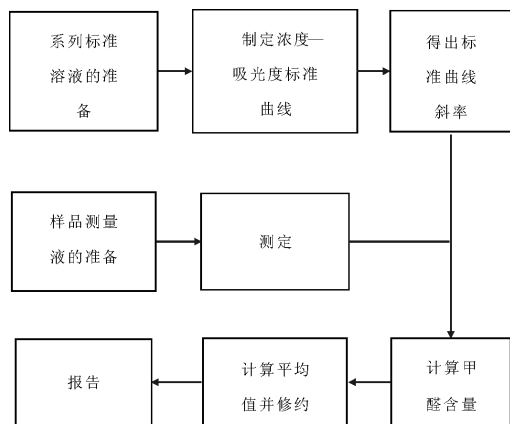


图 1 测定皮革中甲醛含量的过程

1.4 计算结果

$$\text{公式: } C_p = \frac{(E_p - E_e) \times V_0 \times V_f}{F \times W \times V_a}$$

其中: C_p —样品中的甲醛含量, mg/kg; E_p —萃取液与乙酰丙酮反应后的吸光度; E_e —萃取液自身的吸光度; V_0 —萃取液的体积, mL (标准条件 50 mL); V_a —从萃取液中移出的体积, mL (标准条件 5 mL); V_f —显色反应的溶液体积, mL (标准条件 10 mL); F —标准曲线斜率 (Y/X), mL/ μg ; W —试样的质量, g; 其中 $\frac{E_p - E_e}{F} = C$; C —萃取液中甲醛

的浓度。

2 测量结果 (甲醛含量) 的不确定度

2.1 数学模型

$$C_p = \frac{C \times V}{W} \text{ mg/kg}$$

2.2 合成标准不确定度

$$u^2(C_p) = \left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)^2 u^2(C) + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)^2 u^2(V) + \left(\frac{\partial f}{\partial W}\right)^2 u^2(W)$$

其中: $u(C)$ —表示测量浓度的标准不确定度; $u(V)$ —表示定容的标准不确定度; $u(W)$ —表示称量样品质量的标准不确定度。

$$u_{rel}(C_p) = \sqrt{u_{rel}^2(C) + u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(W)}$$

2.3 标准不确定度分量

2.3.1 浓度的标准不确定度分量

设给出的标准曲线为 $A = a + bC$, A 为吸光度, 浓度的标准不确定度 $u(C)$ 由分光光度计测定值的不确定度与回归直线的不确定度 $u(r)$ 合成的。

测吸光度的不确定度由分光光度计测试误差带来的不确定度 $u(e)$ 与回收率 (回收误差) 带来的不确定度 $u(h)$ 合成的。 $u(e)$ 与 $u(h)$ 相比可忽略不计。

$$u^2(C) = \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)^2 [u^2(e) + u^2(h)] + \left(\frac{\partial C}{\partial C}\right)^2 u^2(r) = u^2(h) + u^2(r)$$

2.3.1.1 回收率带来的标准不确定度

根据标准要求回收率范围为 80%~120%, 按 JJF1059-1999《测量不确定度评定与表示》5.8 计算 $u_{rel}(h) = \frac{40\%}{12} = 0.033^{[2]}$ 。

2.3.1.2 标准曲线的标准不确定度

采用最小二乘法拟合甲醛的校准曲线时不确定度由两部分构成, 其一为使用标准溶液配制时引入的不确定度 $U(1)$, 其二为标准曲线拟合引入的不确定度 $U(2)$ 。

(1) 使用标准溶液配制时引入的不确定度

标准溶液从中国计量科学研究院购买, 标准证书编号为 BW3450, 浓度为 9.82 mg/mL, 2 mL/支, 先稀释至 100 mL 容量瓶中, 浓度为 196.4 μg /mL 再用 3 mL 移液管和 100 mL 容量瓶将 196.4 μg /mL 溶液稀释至 5.89 μg /mL 的标准甲醛溶

液,然后再配制出浓度分别为 0.353 4,0.589,1.178,1.767,2.945 ($\mu\text{g/mL}$)的 5 个校准溶液.这一过程的不确定度主要是配制成 5.89 $\mu\text{g/mL}$ 的标准甲醛溶液引入的,后面过程的不确定度可忽略不计.

1)购买的标准溶液的不确定度为 3%(证书给出),按矩形分布有 $\frac{0.03}{\sqrt{3}}=0.017$.

2)第一次稀释用到 100 mL 容量瓶,B 级 100 mL 容量瓶允差 $\pm 0.20\text{ mL}^{[2]}$,按矩形分布 $\frac{0.02}{\sqrt{3}\times 100}=0.001\ 2$.

3)第二次稀释用到 3 mL 移液管和 100 mL 容量瓶,A 级 3 mL 移液管的允差为 $\pm 0.015\text{ mL}^{[3]}$,按矩形分布 $\frac{0.015}{\sqrt{3}\times 3}=0.002\ 9$.

第二次稀释带来的不确定度为 $\sqrt{0.001\ 2^2+0.002\ 9^2}=0.003\ 1$.

使用标准溶液配制时引入的不确定度^[4] $u_{rel}(1)=\sqrt{0.017^2+0.001\ 2^2+0.003\ 1^2}=0.017$.

(2)标准曲线拟合引入的不确定度
校准标准溶液的吸光度测量结果如表 1 所示.

表 1 校准标准溶液的吸光度测量结果					
标准溶液 的浓度 C ($\mu\text{g/mL}$)	0.3534	0.589	1.178	1.767	2.945
吸光度 A	0.078	0.151	0.291	0.442	0.736

由表 1 的数据进行线性拟合得出该回归直线的方程为 $A=-0.004\ 5+0.251\ 8\ C$.

吸光度测量的实验标准方差为^[5]

$$S(A)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n v_i^2}{n-2}}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i-a-bC_i)^2}{n-2}}=0.005\ 742$$

通过用最小二乘法得到的校准曲线计算萃取液中甲醛浓度对被测样品的萃取液共测量两次,即 $P=2$,测量结果如表 2 所示.

表 2 样品的质量、吸光度及浓度结果				
序号	E_p	E_c	W/g	C/($\mu\text{g/mL}$)
1	0.464	0.037	2.100 3	1.696 4
2	0.452	0.042	2.042 5	1.628 8

$$u(2)=\frac{S(A)}{b}\sqrt{\frac{1}{P}+\frac{1}{n}+\frac{(C-\bar{C})^2}{S_{xx}}}$$

$$=\frac{0.005\ 742}{0.251\ 8}\sqrt{\frac{1}{2}+\frac{1}{5}+\frac{1.662\ 4-1.366\ 48}{4.318\ 4}}=0.019\ 99\ (\mu\text{g/mL})$$

$$u_{rel}(2)=\frac{0.019\ 99}{1.662\ 4}=0.012$$

$$u_{rel}(r)=\sqrt{u_{rel}^2(1)+u_{rel}^2(2)}=\sqrt{0.017^2+0.012^2}=0.021$$

$$u_{rel}(c)=\sqrt{u_{rel}^2(h)+u_{rel}^2(r)}=\sqrt{0.033^2+0.021^2}=0.039$$

2.3.2 试样萃取液体积及显色反应体积的标准不确定度分量

萃取液体积为 50 mL,是用 50 mL 移液管移取,其不确定度主要来源为容量允差.根据 JJG196-2006《常用玻璃量具》规定,50 mL 的 A 级移液管的体积允差为 $\pm 0.05\text{ mL}$,假定用移液管移取体积的误差服从矩形分布,此时包含因子取 $\sqrt{3}$.

$$u(V_0)=\frac{0.05}{\sqrt{3}}=0.029\ (\text{mL})$$
$$u_{rel}(V_0)=\frac{u(V_0)}{V_0}=\frac{0.029}{50}=0.000\ 58$$

显色反应应用 5 mL 移液管移取萃取液,加入 5 mL 显色剂乙酰丙酮,其不确定度也主要来源于容量允差.根据 JJG196-2006《常用玻璃量具》规定,5 mL 的 A 级移液管的体积允差为 $\pm 0.015\text{ mL}$,包含因子取 $\sqrt{3}$.

$$u(V_a)=\frac{0.015}{\sqrt{3}}=0.008\ 7\ (\text{mL})$$
$$u_{rel}(V_a)=\frac{u(V_a)}{V_a}=\frac{0.008\ 7}{5}=0.001\ 7$$
$$u(V_f)=\frac{0.015}{\sqrt{3}}=0.008\ 7\ (\text{mL})$$
$$u_{rel}(V_f)=\frac{u(V_f)}{V_f}=\frac{0.008\ 7}{5}=0.001\ 7$$
$$u_{rel}(V)=\sqrt{u_{rel}^2(V_a)+u_{rel}^2(V_f)+u_{rel}^2(V_0)}=\sqrt{0.001\ 7^2+0.001\ 7^2+0.000\ 58^2}=0.002\ 5$$

2.3.3 试样质量的标准不确定度分量
可采用 A 类评定,也可采用 B 类评定.这里采用 B 类评定.

电子天平的精度为 0.000 1 g,标准不确定度为

(下转第 21 页)

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0016-06

烟草废次物综合利用研究进展

徐永建¹, 赵 睿¹, 谭海风²

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021; 2. 湖南中烟工业公司, 湖南 长沙 410007)

摘 要:在烟草生产、加工过程中会产生大量的烟草废次物。烟草废次物通过分离、提纯等工艺可得到烟碱、茄尼醇、果胶等高附加值产品;通过磨解再造工艺或烟梗直接成丝工艺可得到纸板、纤维板、再造卷烟材料等;通过生物发酵等方法可以获得生物培养基、肥料等。本文结合国内外资料,对烟草废次的综合利用现状进行了综述。

关键词:烟草废次物;综合利用;烟碱;茄尼醇;烟草薄片

中图法分类号:X795 **文献标识码:**A

Research progress on the comprehensive utilization of tobacco waste

XU Yong-jian, ZHAO Rui, TAN Hai-feng

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2. Tobacco Hunan Industrial Co., Ltd, Changsha 410007, China)

Abstract: A large number of tobacco waste would be produces during the process of tobacco production. It is can be obtain high value-added products such as nicotine, alcohol, pectin with the process of the separation and purification from the tobacco waste; it is also can obtain paper board, fiberboard and reengineering cigarette materials with mill and reengineering process, or tobacco stalk directly into pipe tobacco technology; it is can obtain biological culture medium, fertilizer, etc through the method of biological fermentation. The comprehensive use of waste tobacco is reviewed based on the information in the world.

Key words: tobacco waste; comprehensive utilization; nicotine; solanesol; tobacco slice

0 引言

我国烟草的种植面积和产量均居世界首位,常年烟叶种植 1 500 万亩,生产烟叶 175 万吨。2011 年烟草行业共实现工商税利 7 529.56 亿元,同比增长 22.5%。上缴国家财政 6 001.18 亿元,同比增长 22.8%。烟草种植与产品加工在国民经济发展中发挥着重要的作用。

烟草原叶须经采收、烘烤、晾制、加工成型等工艺方可用于卷烟制造,烟茎、烟梗、烟末等烟草废次物即在此加工过程中产生,如图 1 所示。

烟草废次物是指烟草原叶在采收以及烟草制品加工过程中产生的,未能用于制烟的烟草组成部分

* 收稿日期:2012-06-21

基金项目:湖南中烟梗成丝处理关键技术研究项目(3018);陕西科技大学学科带头人培育基金项目(XKD2010002)

作者简介:徐永建(1970—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:植物纤维资源高值化利用

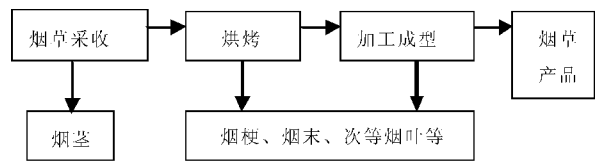


图 1 产生烟草废次物的简易流程图

分(制烟包括用下脚料制造膨胀烟丝或烟草薄片等),包括烟茎(又称烟杆,烟秆)、烟梗(即为烟叶的叶柄)、无法进行卷烟加工的低等级或者等外级烟叶、烟草植株的上部烟叶、烟花、烟种、叶脉、腋芽卷烟企业积存的烟末、烟根、根出条.各组成部分化学组成随烟草种类不同有很大变动.

表 1 部分烟草废次物的化学组分^[1]

组份含量	烟杆	烟梗
综纤维素/%	77.44	34.14
木素/%	18.63	4.39
果胶/%	3.89	—
苯-醇溶出/%	3.21	6.07
灰分/%	5.00	10.28

作为烟草生产大国,我国每年有数十万吨烟草废次物被弃置,不但污染环境,还是对资源的极大浪费.烟梗目前的主要利用形式是提取木质素、果胶、烟碱、茄尼醇、制烟草薄片等.废次烟草的主要利用形式是(1)烟草废次物中有效物质的提取,如烟草废次物中提取烟碱、茄尼醇、果胶、烟草蛋白等;(2)制烟草薄片纸、烟梗切丝等卷烟功能材料,同时烟茎也是造纤维板,纸制品的较好原料;(3)通过生物处理等方式获得产品^[2-6].

1 对于烟草废次物有效成分提取

1.1 烟草废次物提取烟碱

烟碱(又叫尼古丁 nicotine),主要存在于废次烟叶和烟梗中,其化学名称为 S-3-(1-甲基-2-吡咯烷基)吡啶,分子式为 C₁₀H₁₁N,烟碱是一种中枢神经兴奋剂,吸食后使人产生生理和心理上的依赖性,是让人成瘾的物质.此外烟碱能广泛应用于精细化工、制药、有机合成、国防工业和农业等领域.含量为 40% 的硫酸烟碱可用于配制专门用于粮食、油料、蔬菜、水果等食用农作物的无残留、无公害高效杀虫剂及生物农药^[7].

从废次烟草中提取烟碱的方法有多种如^[8,9], (1)水蒸汽蒸馏法是最常采用的形式,但该方法生产能耗高,收率低,浓度低;(2)离子交换法,离子交换法提取烟碱具有生产周期短、能耗低的优点,但是离子交换所用树脂的预处理、再生较麻烦,目前

尚处于实验室小试研究阶段;(3)超临界溶剂萃取法,该方法是目前提取天然烟碱最有前景的方法之一.它是基于一种溶剂对固体和液体的萃取能力和选择性在超临界状态下较之在常温和常压下可获得极大提高萃取的新方法.

王星敏^[10]等采用复合萃取剂,利用碱化双相法提取废次烟草中天然活性成分烟碱.结果表明:选择复合萃取剂氯仿—正己烷,浸提液 pH 值为 11,萃取相比为 2 : 6,浸提 3.5 h,萃取 10 min,反萃剂 H₂SO₄ 量为 20 mL(V_{硫酸} : V_{复合萃取剂} = 4 : 6),烟碱提取率为 90.2%.郑奎玲等^[11]采取了连续萃取法使烟碱的纯度达到 99%,同时得到了甲苯烟碱,有机酸烟碱盐,复配了高效、低毒、低残留的无公害农药,该农药利用 10% 的烟碱乳油对蚜虫触杀,处理 48 h,1 000 倍液处理的校正死亡率达 93.22%.同时王星敏^[12]等采用酶促反应利用微生物发酵,微波协助方式处理废次烟叶提取烟碱.实验结果表明:选用白腐真菌和管囊酵母(1 : 1)在微波协助处理下,接种量 40%,pH=6,30℃ 发酵 48 h,得到烟草中烟碱溶出浓度为 3.291 g/L.

1.2 烟草废次物提取茄尼醇

茄尼醇是一种不饱和的聚异戊二烯醇,属四倍半萜醇,分子式为 C₄₅H₇₄O,分子量 630,为蜡状白色固体,熔点 42℃,易溶于有机溶剂,不溶于水,无旋光活性.茄尼醇具有抗菌、消炎和止血作用,是药物合成重要的医药中间体,常用于合成抗心血管疾病、抗癌、抗溃疡等药物,同时也是合成辅酶 Q10 和维生素 K2 的主要原料^[13].随着市场对辅酶 Q10 的需求量不断增大^[14],从废次烟草中提取茄尼醇,不仅能获得一种重要的医药原料,而且可以提高烟草工业附加值.废次烟草经粉碎用丙酮浸泡过滤,蒸去溶剂即可得到废次烟草的茄尼醇浸膏.烟草中总茄尼醇含量约为 3%,以游离态和结合态两种形式存在,其中 68% 以酯的形式存在^[15].烟草中的茄尼醇主要集中在烟叶中,质量分数约为 0.45%,其次为烟梗,质量分数约为 0.037%,而烟根和烟茎中茄尼醇的量很低^[16].

烟草废次提取茄尼醇的方法很多,国外早期的生产方法是以黄种烟叶为原料,用正己烷或甲醇作抽提剂,加热搅拌抽提 2~3 次,过滤,滤液浓缩制得茄尼醇粗品,再经皂化、离心、萃取及高效液相色谱精制,最终得到高纯度的产品.但以烟叶为原料制备茄尼醇资金投入大、高纯度己烷溶剂成本高、

甲醇毒性较大、工艺操作繁琐费时。

针对上述缺点,岑波^[17]等人找到一种廉价易得的 PE 溶剂,无论是茄尼醇的提取率还是溶剂的回收率方面均优于正己烷。此外,有学者通过薄层色谱法从废烟叶中提取茄尼醇,并以库仑滴定法测定茄尼醇含量,该方法操作简便,对茄尼醇的提取也是一种有益的探索。周新光^[18]从废弃烟草中提取得到茄尼醇浸膏和烟碱提取液,茄尼醇浸膏皂化后用柱色谱方法,可得纯度 95.7% 的茄尼醇,收率 80%。夏敏^[19]以无水乙醇为提取溶剂,分别用超声法和微波法对废次烟草进行提取,研究微波功率、固液比和烟末粒度 3 因素对微波提取的影响。结果表明,用无水乙醇作溶剂,微波提取茄尼醇的提取效果明显优于超声提取,且缩短了提取时间。张海波等^[20]研究了以乙醇为萃取剂,从废次烟梗中提取茄尼醇的最佳工艺条件:提取剂为 95% 的乙醇,料液比 1:10,在 70℃ 提取 9 h,达到最大提取率 79.6%。孙心齐^[21]通过比较 HZ-802、HZ-803、HZ-803A、HZ-841 四种非极性大孔吸附树脂对茄尼醇的静态、动态吸附及解吸性能,研究了其相应的静态吸附动力学过程和茄尼醇溶液的浓度对吸附性能的影响,考察了用大孔吸附树脂纯化茄尼醇的方法。

1.3 烟草废次物提取果胶

果胶是一种水溶性植物胶,属天然高分子化合物,广泛存在于多种植物的细胞组织中。果胶最重要的特性就是胶凝作用,在食品、轻工、医药等行业广泛用作乳化剂、胶凝剂和增稠剂。研究表明,烟梗中的果胶含量较高,极具提取价值。

鲁蕾^[22]采用“酸液浸提—铁盐沉析”的工艺制备烟梗果胶。浸提 pH 控制在 1.3~1.6,浴比 1:24~1:30,温度 70℃,时间 80 min,结果显示,所得烟梗果胶的主要质量指标符合 GBn246-85 的相关规定,样品中的果胶质含量为 90.9%,甲氧基含量为 11.9%。赵世民^[23]将脱色后的烟梗在酸性条件下加热,以浸出其中的果胶,然后用乙醇溶液将浸出液中的果胶沉淀析出。试验结果表明,果胶的最佳提取条件为:液固比等于 14/1(mL/g),提取温度为 80℃,提取时间为 2 h,提取液的 pH 值为 1.0,沉淀析出果胶时,提取液中乙醇的浓度为 50%,果胶的最大收率可以达到 9.4% 左右。

1.4 烟草废次物提取蛋白质

植物蛋白是蛋白质的一种,是从植物中直接提

取出来的蛋白质制品,营养与动物蛋白相仿,但是更易于消化。烟草可以提供大量与高质量的植物蛋白。烟草的植物蛋白含量为 10.68%,与玉米,甘蔗相当,且营养价值高于酪蛋白和鸡蛋^[6]。在美国种植条件下,从每亩烟草中可获 200 kg 以上烟叶总蛋白和 40 kgF-1-p 蛋白,相当于每亩大豆提供蛋白的 5 倍^[1],其价值可达 6 000 美元/英亩,远超传统用途的 2 500 美元/英亩。还可以在 8 月烟叶收割完毕后继续栽培烟株获取新叶,从新叶中获取植物蛋白。

化学家 Wildman 认为,烟草蛋白在绿色植物蛋白质中占有极其重要的地位,因为从烟草中可获取纯的晶态的 Fraction-1-protein(F-1-p-a 与其同质物占烟草植株可溶蛋白的一半),更为重要的是,烟草 F-1-p 可能是营养与功能最丰富的食用蛋白。

2 烟草废次物制功能性材料

2.1 烟草废次物制烟草薄片

烟草薄片是烟草废次物利用的重要途径。烟草薄片又称再造烟叶或匀质烟叶,它是烟草工农业生产中的综合利用产物。该技术是将整个卷烟生产过程中废弃的烟梗、烟末以及部分低档次烟叶采用不同加工方法处理,制备成性状接近或优于天然烟叶的产品,再应用于卷烟生产。它不仅能使烟叶原料最大限度地得到应用,有效降低卷烟的生产成本,而且可以在一定程度上使卷烟物理性能和化学成分按人们的意愿和要求得到调整和改善,从而有助于卷烟内在品质的提高,有利于卷烟的降焦减害。

李晓等^[24]对造纸法再造烟叶中添加木浆纤维的使用量进行研究。结果表明,在实验室条件下,随着木浆纤维加入量的增加,再造烟叶的抗张强度、填充值和耐水性随之增大,但厚度和定量基本无变化。ThomasAlbertPerfetti 等^[25]报道了一种外加添加剂的造纸法再造烟叶,通过加入维生素 C 来改变烟草薄片的燃烧性质和抽吸品质,该添加剂可在制浆过程中以水溶液或者干粉的形式加入,或者在再造烟叶形成以后以水剂的形式喷洒加入。孙霞^[26]等考察了造纸法烟草薄片制造工艺中表面活性剂聚氧乙烯山梨醇酐单油酸酯添加量、萃取温度、料液比和萃取时间等对萃取率的影响。结果表明,优化后的烟梗萃取工艺条件为:表面活性剂聚氧乙烯山梨醇酐单油酸酯添加量 0.1%、萃取温度 60℃、萃取时间 70 min、料液比为 1:5,烟梗的萃

取率为 49.67%。孙德平等^[27]考察了磨浆浓度、添加不同助留助滤剂对烟草基片松厚度、干湿抗张强度以及配抄浆料留着和滤水性的影响。结果表明:采用低浓(4%)磨浆、添加适量(0.6%左右)的壳聚糖抄造,所得烟草基片的综合质量较好,配抄浆料的留着和滤水性能好。同时胡安全等^[28]指出目前造纸法薄片在组织结构方面与烟叶存在较大差异,在卷烟生产过程中会造成含水率不一致、切丝宽度不均匀、卷烟成品混配均匀性较差等一系列问题。

2.2 烟草废次物制纸或纤维板

早在八十年代末,我国云南、山东等地已经用烟梗生产纸浆。二十世纪初,菲律宾致力于烟梗生产原纸浆产品来生产纸板,取得一定进展。

王玉勤^[29]公布了一种废弃烟梗、叶制浆造纸工艺:在废纸回收浆中较大比例的加入废弃烟梗、叶,仍能加工出合格的黄板纸,使造纸成本大幅降低,而且不存在排废污染环境的问题。刘维涓等^[30]公布了一种利用废烟梗制造烟草栽培用纸的方法:将废烟梗送入萃取装置中进行萃取,然后固液分离和碎浆,加入重量百分数为 10%~20%的长纤维木浆,再将混合浆料加水稀释后抄造成形并进行前干燥处理得到纸幅,将纸幅涂布后干燥处理,即获得烟草栽培用纸。制得的烟草栽培用纸不仅具有较好的保温、保湿、遮光、透气性,又能促进烟苗生长,且是绿色环保的可替代塑料薄膜的烟草栽培用纸。

同时烟杆木质化纤维扁而宽、易扭曲,是制造高密度纤维板的理想原料。且由于烟杆纤维中含有一定量的果胶和木素,这些物质在 165~175℃下变粘,在高压作用下可将纤维彼此粘结起来,再加上在高压加热条件下,纤维表面的纤维分子之间的分子引力和氢键结合力的作用,可以实现无胶制板。使用烟杆制造纤维板即解决了废弃烟杆对环境的损害,又缓解了以木材为原料的工业对森林的砍伐。蔡静蕊^[31]提出以烟杆为主,搭配杨木等无异味木材纤维原料,用半干法制造烟杆无胶高密度纤维板。这种无胶高密度纤维板无异味,可作为烟草加工行业所需的烟夹板,经板面装饰后可作为绿色装饰材料。菲律宾的 Reynaldo C Castro 等^[32]于 2000 年研制出以烟杆为原料,酚醛树脂为粘结剂制造低中高密度纤维板的技术,其目的偏重于使这项技术商业化。需要注意的是烟杆中含有果胶,制成纤维板可能会招惹昆虫。洛阳等^[33]以烟杆为主要原料,切段刨花干燥后配以 11%~13%的粘结剂,在

140~180℃温度和 14~18 kg/cm² 压力作用下固化而成,粘结剂由低毒快速固化脲醛树脂胶、氯化铵、尿素构成。采用本发明制成的板材强度高、光洁度好,厚料易得,工艺简单,而且烟杆内含有烟碱,可防止虫蛀、是建筑、家俱业理想的木材代用品。600 kg 烟杆可生产 1 m³ 刨花板,而普通刨花板是将木质碎料用合成树脂胶粘接而成的板材,在我国和世界各国都得到很大发展,这为提高木材利用率和保护森林资源起到十分重要的作用。

烟杆也可以作为造纸的原料,朱松坚^[34]以废弃烟杆、梗、叶等为原料,通过烟草植物制备工段、烟纤物料与可溶性物质分离、化学微调和机械分丝改性等工艺制成合格浆板。张先进^[35]等以烟杆为原料,采用一定比例的亚硫酸盐和氢氧化钠药液预浸,在一定工艺条件下蒸煮至原料软化,然后用机械的方法疏解和两次磨浆,然后上网抄造,得到烟杆纤维浆板。烟杆纤维浆板可为国内生产烟草薄片提供优质浆料,同时也为烟杆资源开辟了一个新的应用领域。

2.3 烟梗直接切丝工艺

烟叶中约含有 25%的烟梗,烟梗纤维素含量较高,经膨胀工艺生产的梗丝使用在卷烟产品上,不仅可降低原料消耗,而且能够降低卷烟焦油含量、平衡烟气、改善烟支燃烧性能^[36]。目前制梗丝工艺已相当成熟,使得烟梗的有效利用率和梗丝加工质量大幅度提高。

烟梗切丝工艺流程:

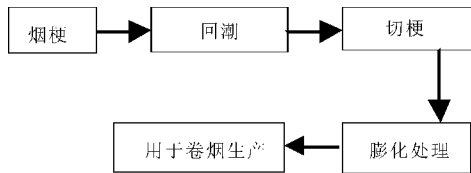


图 2 烟梗制丝工艺简易流程图

ESS(Expanded Shredded Stem)ESS 是一种新型的梗丝处理技术,由英国 DICKINSON-LEGG 公司研发的。ESS 工艺是和传统的梗丝处理方法完全不同的处理工艺。经过 ESS 设备处理后产品呈颗粒状,富有弹性,填充能力强,而且与传统的梗丝相比,ESS 梗丝的降焦效果更加显著。目前这种设备已被江苏中烟工业公司徐州卷烟厂国内第一家引进,生产的产品在卷烟配方中已经得到应用。笔者将造纸工业中的高得率制浆工艺设备应用到烟梗成丝工艺中,开发出一种高效、快速、高质量的烟梗成丝工艺。得到的梗丝经筛分和经膨化处

理,添加到卷烟中.梗丝能有效降低烟草中的焦油、尼古丁、CO 等有害物质的含量,提高烟厂的经济效益.

3 生物技术在烟草废次物综合利用上的应用

除上述烟草废次物成分的提取外,生物技术的广泛应用,也为烟草废物的利用开辟了途径.

张怡^[37]等用废次烟草替代固态发酵中的麸皮等有机载体以由于发酵苏云金杆菌.实验结果表明,所生产产品的生物杀虫效果明显,为烟草废料的循环利用开辟了新途径.李超^[38]等以烟草废料烟梗为原料,采用正交组合设计方法,对苏云金杆菌的液态发酵培养基配方和发酵适宜条件进行摇瓶优化筛选.结果表明,烟梗液态发酵培养基的最佳组合为:烟梗液态基础培养基添加 1.5% 的蛋白胨,0.4% 的酵母膏,0.5% 的葡萄糖,0.1% 的磷酸二氢钠.发酵适宜条件为:接种量在 1%,pH 7,温度 30℃,摇床转速 180 r/min.高明等^[39]采以烟梗为原料进行了高温好氧发酵制作有机肥的研究.结果表明,在不添加外源营养的情况下,烟梗原料可快速升温发酵,10 d 左右温度达到最高值.添加发酵菌剂可加速烟梗有机肥的腐熟,堆体最高温度为 67℃,高温($\geq 50^\circ\text{C}$)持续时间延长,有机肥发酵腐熟周期可缩短 5 d.堆肥结束时含水 40.28%,pH 7.3,有机质 65.05%,GI 86.67%,大于堆肥腐熟指标的临界点 80.00%;肥料样品呈黑褐色,具有土腥味,无烟草气味;含有丰富营养元素,其中含量较高的是氮 2.59%、钾 6.75%、磷 0.48% 和铁 338.10 mg/kg 等.

4 结束语

烟草废次物的综合利用,一直受到国内外研究者的重视,烟草的综合利用是烟草行业 21 世纪的重要研究方向,也是烟草农业与卷烟工业可持续发展的必然要求.目前,烟草废次多用于提取烟碱、茄尼醇等用作制药原料,以及生产烟草薄片和烟梗直接切丝.关于烟草废次的研究,建议重点考虑以下 2 方面:(1)烟草废次物中除含有烟碱、茄尼醇、果胶、蛋白质外,还含有氨基酸、有机酸类和糖等化学成分,烟草废次中有效成分的高效提取、多种物质的复合提取成为以后科研的方向.(2)辊压法薄片的成丝率低、大量添加卷烟后吃味差,且提高了产品的焦油含量;烟梗丝由于其香气和风格上的缺陷,也不宜大量添加.因此开发高品质的造纸法烟

草薄片和梗丝的膨化、调香的配套工艺是产品研发的方向.合理开发、综合利用,使烟草废次物不仅作为卷烟工业原料,而且成为化工、食品以及医药的重要原料,烟草的生产将会产生更大的经济、社会、生态效益.

参考文献

- [1] 谢渝湘,刘 强.烟碱预防帕金森氏综合症和老年痴呆症的分子机理[J].中国烟草学报,2006,12(4):25-30.
- [2] 朱荣誉,于学玲.烟草废弃物的综合利用[J].中国野生植物资源,2002,18(3):25-27.
- [3] 张 怡,靳清河.连续带渣浸提法提取天然烟碱[J].中国烟草科学,2000,21(4):31-34.
- [4] 段文贵,陈小鹏.从烟草中提取茄尼醇的方法[J].林产化工通讯,2000,34(4):39-41.
- [5] 剂晓庚.叶蛋白的资源、特征、加工和综合利用[J].林产化工通讯,1998,32(4):39-41.
- [6] 赵 瑾,王超杰.低次烟叶的综合开发与利用[J].烟草科技,1997,41(2):26-27.
- [7] 彭靖里,马敏象.论烟草废弃物的综合利用技术及其发展前景[J].中国资源综合利用,2001,20(8):18-20.
- [8] 北京医学院.北京中医学院.中草药成分化学仁[M].北京:人民卫生出版社,1983.
- [9] 王幼君,李淑芬.茄尼醇和尼古丁的提取与工艺研究[J].天津化工,2003,17(3):37-40.
- [10] 王星敏,张桂芝.碱化双相提制废次烟草中烟碱的资源化利用[J].西南大学学报,2010,32(7):124-127.
- [11] 郑奎玲,余丹梅.废弃烟叶的综合利用现状[J].重庆大学学报,2004,27(3):61-64.
- [12] 王星敏,徐龙君.微生物酶促高效提制废次烟草中烟碱的研究[J].环境工程学报,2010,4(12):2 876-2 878.
- [13] WESTD D. Synthesis of coenzyme Q10 ubiquinone[P]. US:20040151711,2004-02-03.
- [14] 王 非,郑 珩.高纯度茄尼醇的现状与市场前景[J].化工进展,2005,24(6):692.
- [15] SEVERSON R F. Gas chromatographic method for the determination of free and total solanesol in tobacco[J]. Chromat, 1977,139(2):269-282.
- [16] 胡江涌,梁 勇.烟草各部位中茄尼醇含量分布研究[J].分析试验室,2007,26(12):106-108.
- [17] 岑 波,段文贵.从废次烟草中提取茄尼醇的新工艺研究[J].广西大学学报,2002,27(3):240-241.
- [18] 周新光,薛华欣.废弃烟草中茄尼醇和烟碱的提取[J].中国医药工业杂志,2006,37(7):458-459.
- [19] 夏 敏.废次烟草中茄尼醇提取条件的研究[J].安徽农业科学,2008,36(35):15 287-15 288.
- [20] 张海波,王洪新.废次烟叶中茄尼醇的提取及含量测定[J].河南工业大学学报,2005,26(2):44-47.
- [21] 孙心齐,王超杰.从废次烟叶中提取茄尼醇的研究[J].河南大学学报,1995,25(2):37-39.

- [22] 鲁 蕾. 烟梗果胶的制备及其性质的研究[D]. 成都: 四川大学学位论文, 2004.
- [23] 赵世民, 吕清霞. 从烟梗中提取果胶的条件研究[J]. 现代农业科技, 2010, 39(1): 337-338.
- [24] 李 晓, 徐 亮, 张彩云, 等. 木浆纤维加入量与造纸法再造烟叶物理指标的关系研究[C]. 中国烟草学会工业委员会烟草工艺学术研讨会论文集, 2007.
- [25] Thomas Albert Perfett, iDillard McGee JR, James Fitzgerald Best JR, et al. Reconstituted tobaccos containing additivematerials[P]. US: 0034220A1, 2007-02-15.
- [26] 孙 霞, 苏文强. Tween-80 在造纸法烟草薄片萃取工艺中的应用[J]. 造纸化学品, 2010, 22(6): 25-29.
- [27] 孙德平, 徐建峰. 造纸法烟草薄片打浆工艺和助留助滤剂的研究[J]. 中华纸业, 2010, 22(31): 43-47.
- [28] 胡安全, 许 衡. 造纸法烟草薄片在卷烟应用中存在的问题研究[J]. 硅谷, 2010, 9(24): 63-64.
- [29] 王玉勤. 废弃烟梗、叶制浆造纸工艺[P]. 中国专利: CN1354302, 2002-06-19.
- [30] 刘维涓, 周红光. 利用废烟梗制造烟草栽培用纸的方法[P]. 中国专利: CN101871178A, 2010-10-27.
- [31] 蔡静蕊, 李光沛, 鹿振友. 烟杆无胶纤维板的研制与应用前景[J]. 林产工业, 2002, 29(5): 16-18.
- [32] Reynaldo C Castro, Shirley C Agrupis. 利用烟杆制造纤维板的研究[J]. 烟草科技, 2000, 23(7): 15-16.
- [33] 洛 阳, 包学耕. 一种用烟杆制造板材的方法[P]. 中国专利: CN1032636, 1989-05-03.
- [34] 朱松坚. 废弃烟杆、梗、叶制造多用途纸浆的方法[P]. 中国专利: CN1140215, 1997-01-15.
- [35] 张先进, 李国祥. 亚硫酸盐烟杆半化学浆生产技术[P]. 中国专利: CN1062564, 1992-07-08.
- [36] 李 坚, 吴敬华. 碎烟梗筛分对卷烟梗丝加工质量的影响[J]. 广西轻工业, 2009, 26(2): 46-47.
- [37] 张 怡, 杨天雪. 废次烟草作为载体在固态发酵体系中的综合利用[J]. 烟草科技, 2000, 44(7): 5-7.
- [38] 李 超, 杜 雷. 烟梗废液液态发酵生产苏云金芽孢杆菌的适宜条件筛选[J]. 烟草科技, 2011, 55(3): 69-72.
- [39] 高 明, 郭灵燕. 烟梗生物发酵制造有机肥[J]. 烟草科技, 2011, 55(12): 57-60.

(上接第 15 页)

$$u(W) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 0.0000577 \text{ (g)}$$

$$u_{rel}(W) = \frac{u(W)}{W} = \frac{0.0000577}{2.0714} = 0.000028$$

2.4 合成标准不确定度

$$\begin{aligned} U_{rel}(C_p) &= \sqrt{u_{rel}^2(V) + u_{rel}^2(W) + u_{rel}^2(C)} \\ &= \sqrt{0.0025^2 + 0.000028^2 + 0.039^2} \\ &= 0.039 \end{aligned}$$

而甲醛含量

$$\begin{aligned} C_p &= \frac{C \times V_0 \times V_f}{W \times V_a} \\ &= \frac{1.662 \text{ 4} \times 50 \times 10}{2.071 \text{ 4} \times 5} \\ &= 80.3 \text{ (mg/kg)} \end{aligned}$$

最后得

$$\begin{aligned} u(C_p) &= u_{rel}(C_p) \times C_p \\ &= 0.039 \times 80.3 \\ &= 3.1 \text{ (mg/kg)} \end{aligned}$$

2.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则扩展不确定度 $U(C_b)$ 为

$$\begin{aligned} U(C_p) &= k \times u(C_p) \\ &= 2 \times 3.1 \\ &= 6.2 \text{ (mg/kg)} \end{aligned}$$

2.6 不确定度报告

甲醛含量 $C_p = (80.3 \pm 6.2) \text{ mg/kg}$.

其中扩展不确定度 $U(C_p) = 6.2 \text{ mg/kg}$ 是由标准不确定度 $u(C_p) = 3.1 \text{ mg/kg}$ 乘以包含因子 $k = 2$ 得到。

3 结论

通过对皮革中甲醛含量测定的不确定评估可以看出,其不确定度主要来源是甲醛浓度测定,其中以标准曲线所引入的测量不确定度为主,所以标准溶液的配制和标准曲线的取得是影响该试验测量结果的主要因素.因此,在日常检测过程中,检测人员要提高实验操作技能,尽量减少各不确定度分量的影响,确保样品检验结果的准确度.

参考文献

- [1] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-CL07 测量不确定度的要求[S]. 2011. 2. 15.
- [2] 中国计量出版社. JJF1059-1999 测量不确定度评定与表示[S]. 2005. 11.
- [3] 国家质量监督检验检疫总局. 常用玻璃量器检定规程, 2006-12.
- [4] 陈 宁. 室内空气中甲醛含量的测量不确定度评估[J]. 中国计量, 2007, (12): 67-70.
- [5] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度评定与表示指南[M]. 北京: 中国计量出版社, 2005: 34-35.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0022-04

稀土氧化物对刚玉系高温自润滑材料 组织结构与性能的影响

陈 平, 殷海荣, 王 芬
(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:利用 XRD、SEM、AFM 等系统研究了 Y_2O_3 对刚玉系高温自润滑材料组织结构与性能的影响. 结果表明: Y_2O_3 可改善和优化其组织结构, 起到细化晶粒, 促进致密化作用, 可有效提高材料高温摩擦状态下强度、韧性和蠕变能力, 促进表层结构的有利转变, 形成纳米结构层, 出现流体动力润滑, 使摩擦磨损进一步降低, 呈现出良好的高温自润滑性.
关键词:稀土氧化物; 致密化; 纳米结构; 自润滑
中图法分类号:4TQ174.74 **文献标识码:**A

Effect of rear-earth oxide on the microstructure and properties of Al_2O_3 -based self-lubricating materials

CHEN Ping, YIN Hai-rong, WANG Fen
(College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The effects of Y_2O_3 on the microstructure and properties of Al_2O_3 -based self-lubricating materials were systematically studied by means of XRD, SEM and AFM. The experimental results indicate that Y_2O_3 can modify the materials microstructure, reduce the crystal size and make the body more compact, effectively improve the intensity, toughness and creep resistance under friction condition at high temperature, and it can promote the transformation of surface structure to nanophase-structural layer, exhibit hydrodynamic lubrication so that friction and wear behaviors decreased obviously and the materials possess favorable self-lubricating properties at high temperature.
Key words: rear-earth oxide; densification; nanophase-structure; self-lubrication

0 引言

刚玉陶瓷具有高强度、高硬度、耐高温、耐磨损等优良特性, 是一种已在工程中获得广泛应用的耐磨构件材料^[1-2]. 目前对其摩擦磨损的工艺条件和磨损机理研究已有不少报道^[3-4], 研究结果表明: 刚玉陶瓷在高温下的磨损性能主要是由材料的组织结构决定的. 目前尚未有过关于稀土氧化物对此类材料结构与性能影响的详细研究报道. 本文通过引入合适稀土氧化物(Y_2O_3)来研究刚玉材料显微结构与力学性能和摩擦性能的影响关系, 以求改善和优化材料的显微结构, 提高其力学性能, 为研制高

* 收稿日期: 2012-08-25
基金项目: 陕西省教育厅科研计划项目(06JK355)
作者简介: 陈 平(1963—), 男, 陕西临潼人, 副教授, 研究方向: 新型陶瓷材料、结构材料

性能、高温自润滑材料提供有效途径。

1 实验

1.1 样品制备

为探讨稀土氧化物对刚玉陶瓷结构及性能的影响关系,并考虑材料强度和韧性的要求^[5],实验以 99 氧化铝瓷(组成配方 A)为基础,采用在基体中加入适量的稀土氧化物来改变其显微结构,以便制备出性能优良的刚玉系高温自润滑陶瓷。为此,在 Al₂O₃ 原料中加入 Y₂O₃、ZrO₂ 等氧化物(组成配方 B,如表 1 所示),经混合、制浆后注浆成型,并置于高温电炉中进行常压烧结。烧成制度为 1 700 ℃±20 ℃,高保 1 h 后自然冷却至室温。烧结后的样品按不同性能测试的国标要求进行尺寸加工和外形加工。

1.2 性能测试

将样品按标准分别进行了密度、抗弯强度、断裂韧性、弹性模量、显微硬度等力学性能的测试,其结果如表 2 所示。

表 1 刚玉系陶瓷的化学组成 (wt%)

Batch formula	Al ₂ O ₃	MgO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂
A	99	1		
B	99	1	3 mol%	7 mol%

表 2 刚玉系陶瓷的力学性能测试

Specimen	A	B
Density /(g/cm ³)	3.82	3.82
Bend strength /MPa	151.3	184.3
Fracture toughness K _{IC} /(MPa·M ^{1/2})	4.92	5.14
Elastic modulus /GPa	382	403
Microhardness HV/(×10 ⁷ Pa)	1 898	1 982
Compression strength/MPa	925.6	887.2

2 结果分析及讨论

2.1 稀土氧化物对显微结构的影响

用日本理学 D/max2200pc X-衍射仪对样品进行了晶相分析(如图 1 所示),发现刚玉系陶瓷中主晶相均为刚玉相,它是板状、片状的,具有较高弹性模量和较高强度的晶体。

由于本实验引入了稀土氧化物,影响了材料的显微结构,Y₂O₃、ZrO₂ 形成固熔体 Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.93},并以单独相存在于刚玉晶体的晶界处,固熔体与 Al₂O₃ 之间的晶界不存在液相。用 SEM、AFM 观察晶粒和气孔大小及形状(如图 2、图 3 所示),可见:刚玉的晶形以板状、片状为主,大小在

1.5~2.5 μm 之间,似层状均匀分布,而气孔的大小约为 2~3 μm,含量在 3%~5%,呈不规则形状,但分布均匀。

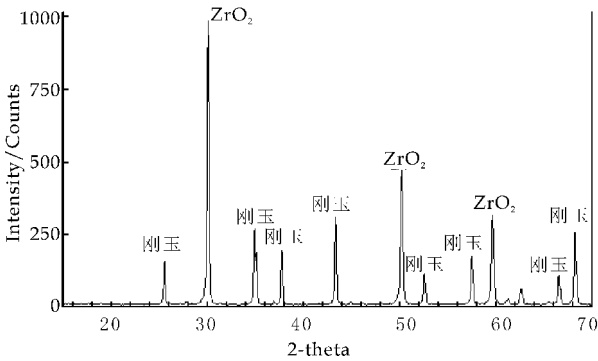


图 1 B 试样的 XRD 谱线

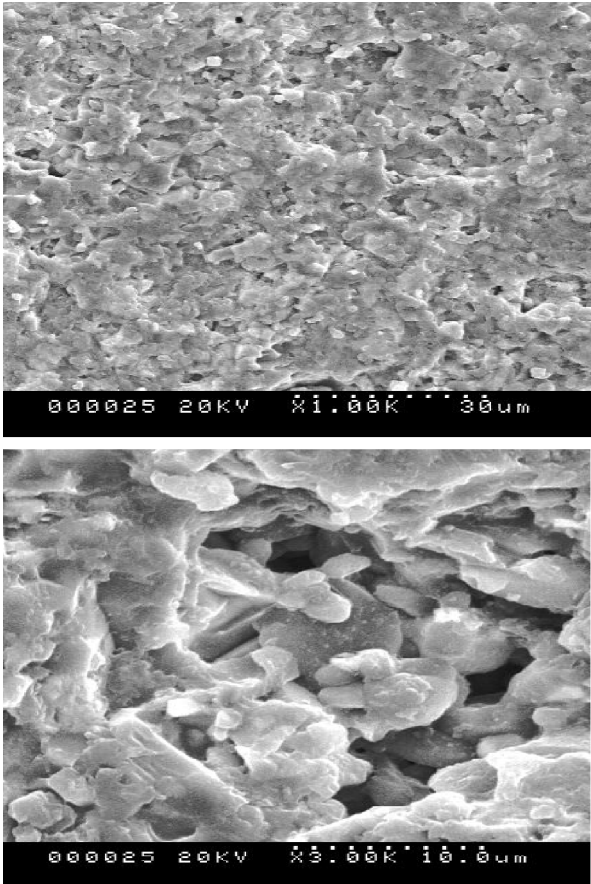


图 2 B 试样的 SEM 结构照片

通过显微结构分析发现,添加 Y₂O₃、ZrO₂ 的刚玉陶瓷的断裂方式大多为沿晶断裂,而单组份的刚玉瓷的断裂方式为沿晶断裂和穿晶断裂,可见 Y₂O₃ 的加入改变了试样的断裂方式,增强了刚玉晶体的晶界,相邻晶粒的晶格大多相互匹配,连接力较强,导致了晶粒的显著强化和晶界强度的明显提高。同时,稳定化的 ZrO₂ 的存在,致使刚玉晶粒呈片晶状,且成层排列。

该状况与单相刚玉陶瓷中 SiO₂、CaO、Na₂O

等液相的存在使晶粒表现为片状的晶体形状类似,形成这种状况的原因是:一方面,刚玉晶体由于添加了稀土氧化物表现出较低的应变能,随着烧结的进行,相变在试样中产生了较大的内应力和热应力,为了减少相邻晶粒间的应变能,晶粒经常选择各向异性的生长形状,而片晶状、板晶状结构被认为有利于减少应变能;另一方面,烧结过程中伴随着 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相变的扩散,在 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 小颗粒之间和空洞中存在着 ZrO_2 ,在发生相变过程中受到 ZrO_2 的影响,相变的界面移动将避开大的 ZrO_2 颗粒,而包裹小的 ZrO_2 颗粒,在不同的方向非一致地生长,从而形成片晶状的 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 晶粒,小尺寸片状晶外形有利于提高材料的高温自润滑性能^[6].

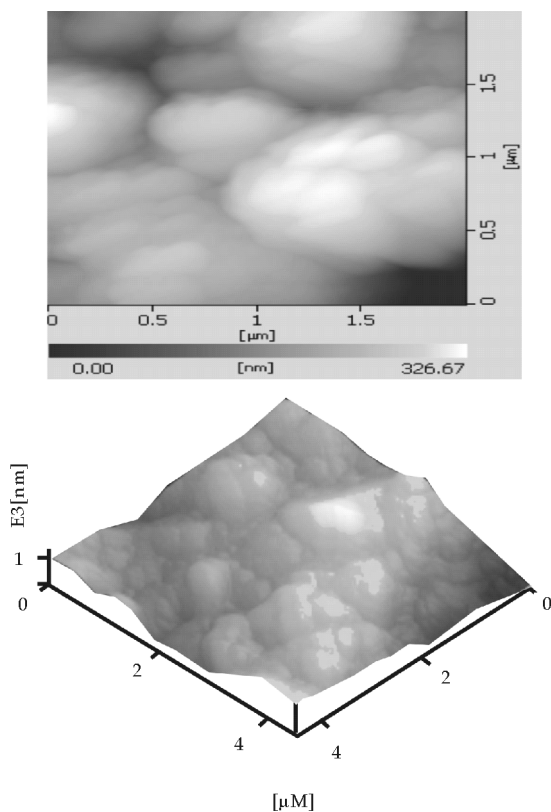


图 3 B 试样的 AFM 结构图

由于 Zr^{4+} 半径为 0.087 nm, Y^{3+} 半径为 0.106 nm,二者的大小相近,而 Y^{3+} 与 Al^{3+} 的半径相差很大, Y_2O_3 在 Al_2O_3 中难以固溶,当 Y_2O_3 含量超过在 ZrO_2 中的固溶极限时,系统中只有 Y_2O_3 与 ZrO_2 直接作用而形成熔解度有限,而部分稳定的置换型固熔体 $\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.93}$ 与萤石的晶格接近,呈假立方型. 完成了部分 ZrO_2 从单斜晶格向四方晶格的转变,使结构具有牢固稳定的结合键, ZrO_2 的晶相由单斜相 ($m - \text{ZrO}_2$) 和四方相 ($t -$

ZrO_2) 共同构成,以四方相为主,成为有相变增韧能力的部分稳定 ZrO_2 . 因此,在 ZrO_2 与 Al_2O_3 两相的接触晶界上析出了分解趋势较小的第三相—固熔体. 它的分布较均匀,在晶界上起钉扎作用,阻碍晶界迁移而抑止刚玉晶粒异常长大,使晶粒细化,固熔体的形成也使晶格中空穴浓度增加,导致晶体内部扩散的加速,增大了气孔消失的速度,因此一定量的 Y_2O_3 、 ZrO_2 引入到 Al_2O_3 中可以诱发陶瓷致密化的进行,改善陶瓷力学性能和自润滑性能.

2.2 显微结构对力学性能和高温润滑性能的影响

根据 Griffith 裂纹脆性断裂理论,材料的临界应力 $\sigma_f = \sqrt{2E\gamma/\pi C}$, 式中 E 为弹性模量, γ 为表面能, C 为裂纹半长度,从能量平衡观点出发,裂纹扩展的条件是材料内储存的弹性应变能的减小大于或等于开裂形成两个新表面所需增加的表面能. 与理论结合强度 $\sigma_b \approx \sqrt{E\gamma/a}$ (式中 a 为晶格常数) 相比较可以看出,要制备高强度材料的措施是: E 和 γ 要大,裂纹尺寸要小^[7,8]. 本研究中,材料的主晶相为刚玉,刚玉的 E 和 γ 比一般材料大得多,只要控制微裂纹长度,就能提高材料力学性能. 在烧结过程中引入的 Y_2O_3 和 ZrO_2 ,有效的阻止了刚玉晶粒的异常长大,使该材料具有良好的强度尺寸效应;另一方面,根据陶瓷强度与气孔率及晶粒尺寸的关系可知,气孔率大,特别是闭气孔就会形成裂纹增殖源,增大裂纹扩展速率,使机械性能变差;降低气孔率,使晶粒细、密、匀,减少裂纹和阻止裂纹扩展,可以得到高强度陶瓷材料,其它如弹性模量和断裂韧性等性能也具有相同规律. 广泛发育有片晶状的刚玉晶体,对基体起到了强韧化作用. 一方面,当裂纹扩展进入基体时,片晶状的晶粒通过裂纹桥接、钉扎、偏转等机制,达到了增韧作用;另一方面,以 Y_2O_3 作稳定剂使部分稳定的 ZrO_2 固熔体形成,相变机制的发育进一步起到增韧作用,同时分布均匀的粒状 ZrO_2 弥散相的存在又起到了强化增韧的效果^[9],正是这些不同尺度的多极增韧机制的协同作用,使得该材料具有较高的断裂韧性. 这表明刚玉系陶瓷中引入 Y_2O_3 可以有效改善和优化其显微结构,提高其力学性能.

影响陶瓷材料摩擦磨损特性的内部因素分为力学性能和显微结构的影响. 目前对摩擦特性的研究大多数是从其力学性能参数进行分析的,建立了多种陶瓷摩擦模型及推导公式,韧性是研究最多的

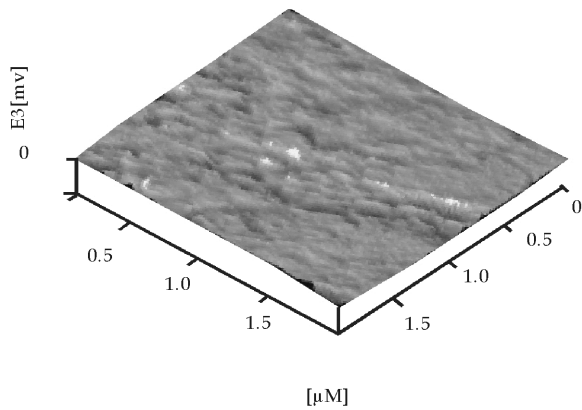


图 4 B 试样表面的摩擦力分布图

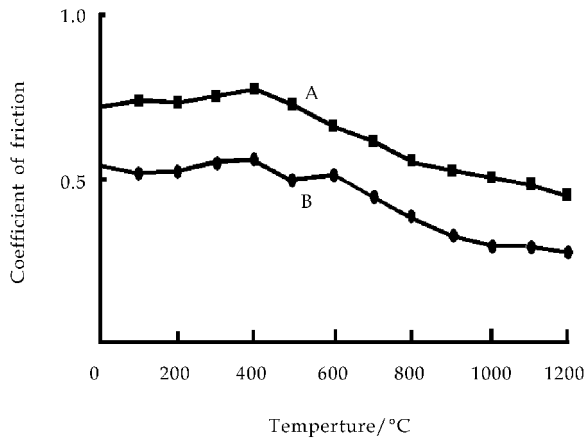


图 5 B 试样的摩擦系数与温度的关系

与磨损率有着最为显著关系的内部因素. Fischer 等人通过对立方、四方和部分稳定氧化锆陶瓷磨损性能的研究,认为磨损率与断裂韧性的负 $1/4$ 次方成线性关系.虽然这些都能定性地反映磨损程度与其力学性能间的关系,但由于没有考虑材料的微观结构,导致各种陶瓷摩擦模型的计算值都与实测值有较大的出入.

通过显微结构和磨损机理分析可知^[10],刚玉陶瓷高温自润滑行为是由于它的高温塑性变形和低的导热系数.通过 AFM 测定了刚玉材料表面的摩擦力分布状况,其摩擦力和摩擦系数分布较均匀(如图 4 所示).利用自制的测试系统,检测了室温到 $1\,200^{\circ}\text{C}$ 的刚玉陶瓷磨损表面的摩擦系数,可见有 3 种不同组织结构,其摩擦系数呈现有规律的变化(如图 5 所示).

400°C 以前,刚玉表现出明显的刚性特征,材料的磨损主要是由裂纹扩展产生的脆性破坏.这些裂纹成核和扩展存在热力学位垒,而能量的积聚需要时间.然而在摩擦过程中每个刚玉单体动态加载的应力作用时间很短,使裂纹成核和扩展没有充分时间去完成,达不到断裂所需能量.同时,刚玉晶体

有利的片晶状,仅导致极个别单体断裂破碎而形成磨屑,由于晶界密度高,磨屑经反复摩擦后形成细小颗粒物理粘附于表面,极易随表面下裂纹的有限扩展而剥离,所以,摩擦系数随温度上升而略有增大,材料结构仍为微米结构. 400°C 以后,摩擦系数随温度上升而逐步降低, $1\,000^{\circ}\text{C}$ 时材料表现为塑性变形,摩擦磨损显著降低,摩擦系数变小.此时摩擦热使表面温度迅速上升,达到塑性状态,表层的片状刚玉结构中形成高浓度位错网络,造成了刚玉晶体层间的滑动和位移,在摩擦应力作用下发生动态再结晶,进而于表面形成了纳米结构层.其磨损主要受塑性变形和再结晶控制.这种光滑平整的微细结构表面的形成,一方面使单位摩擦面间的有效接触点显著增加,摩擦应力的分布更趋均匀;另一方面,材料表面的结构由微米向纳米转变,具有自修复功能,导致材料的强度、韧性和高温塑性变形能力显著增加. $1\,200^{\circ}\text{C}$ 时材料的磨损主要是韧性断裂和软化变形,摩擦表面的局部温度超过了刚玉陶瓷发生高温蠕变的温度,摩擦表面处于软化状态.摩擦应力迅速被表面软化层的塑性变形而吸收,出现流体动力润滑,导致摩擦系数的进一步减小,同时,稀土氧化物从组织结构和物相组成上提高了刚玉材料的平面应变断裂韧性常数 K_{IC} , $K_{IC} \geq K_I$ (应力场强度因子),使刚玉材料在高温条件下仍具有较高的韧性和自润滑能力.因此, Y_2O_3 的引入,改善、优化了陶瓷显微结构及力学性能,使刚玉兼具片状晶的层状结构,又有相变增韧和弥散增韧的机制,有效提高了高温状态下刚玉晶体的强度、韧性、蠕变能力和高温自润滑性能,为研制高性能自润滑材料提供了一条有效途径.

3 结束语

(1) 刚玉材料中引入 Y_2O_3 可改善和优化其组织结构,起到细化晶粒,促进致密化作用.

(2) 刚玉材料的显微结构对其强度和断裂韧性等力学性能影响较大, Y_2O_3 可有效提高材料高温摩擦状态下强度、韧性和蠕变能力.

(3) 刚玉材料的高温摩擦磨损机理显著依赖于材料结构,磨损机理逐渐由脆性断裂过渡到塑性变形和再结晶. Y_2O_3 可促进表层结构的有利转变,形成纳米结构层,出现流体动力润滑,使摩擦磨损进一步降低,呈现出良好的高温自润滑性.

(下转第 37 页)



* 文章编号:1000-5811(2012)05-0026-04

稀土掺杂发光玻璃的全色显示及白光发射

乔荫颇, 朱振峰, 张燕斌, 段新勇, 龚凯蒂

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:用高温熔融法制备了稀土 Ce、Tb 和 Sm 单掺杂和三元共掺杂的 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CBS) 发光玻璃材料, 并使用荧光分光光度计和 CIE 色度坐标对其光谱学和发光特性进行了研究。光致发光图谱表明, 单掺杂 Ce、Tb 和 Sm 的发光玻璃在光激发下分别出现了稀土离子 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Sm^{3+} 的特征发射峰; 同时, 在 374 nm 激发下, Ce/Tb/Sm 三元共掺杂 CBS 发光玻璃的发射光谱中同时观测到了蓝光、绿光 and 红橙光的发射带, 这些发射带的混合实现了白光的全色发射显示。此外, 三元共掺杂发光玻璃显示出了发光颜色随稀土元素共掺杂比的可调节性, 极大地扩展了其在白光发光二极管中的应用。

关键词:高温熔融法; 发光玻璃; 光致发光; 全色显示; 发光调节

中图分类号: TQ171

文献标识码: A

Full color and white emitting in rare-earth codoped luminescent glasses

QIAO Yin-po, ZHU Zhen-feng, ZHANG Yan-bin, DUAN Xin-yong, GONG Kai-di

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

Abstract: A series of luminescent glasses composed of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ codoped with cerium oxide (CeO_2), terbium oxide (Tb_4O_7) and samarium oxide (Sm_2O_3) were prepared by high temperature melting method in this paper. The spectroscopic properties and emitting color of the samples were investigated by photoluminescence (PL) measurement and CIE chromaticity coordinate. PL spectrum of rare-earth (RE) doped glass samples present the characteristic emission peaks coming from Ce^{3+} , Tb^{3+} and Sm^{3+} ; Furthermore, blue, green and reddish orange emission bands were observed in the emission spectra of Ce/Tb/Sm codoped glasses under 374 nm excitation. The combination of these three emission bands allows the realization of white light emitting. It is found that the luminescent color of obtained RE doped glasses can be adjusted by the molar ratios of codoped RE ions and this kind of luminescent glass can be applied as potential candidate for white light emitting diodes.

Key words: high temperature melting method; luminescent glass; photoluminescence; full-color display; luminescence adjustment

* 收稿日期: 2012-05-31

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目(20110491640); 陕西省教育厅科研计划项目(11JK0839); 陕西科技大学科研启动基金项目(BJ10-11)

作者简介: 乔荫颇(1981—), 男, 河南孟津人, 博士, 讲师, 研究方向: 纳米功能材料、光功能玻璃材料

0 引言

新的能源替代技术和高效能源转换技术使得光功能玻璃材料备受研究者关注^[1-3]. 近年来, 白色发光装置在液晶显示器和新型固体照明方面的应用研究引起了研究者的广泛关注^[4-5]. 现在, 一些研究人员已经致力于研究将发光玻璃应用到白光发光二极管方面^[6-8].

研究表明, 稀土元素 Ce^{3+} 主要发射强的蓝紫光, 并可作为一种重要的激活剂而广泛使用^[9-11]. 而稀土元素 Tb^{3+} 分别依靠其 $^5\text{D}_3$ 和 $^5\text{D}_4$ 跃迁, 从而发射发出蓝光(430 nm)和绿光(545 nm)^[12,13]. 此外, 稀土元素 Sm^{3+} 可以吸收紫外线并发射出波长范围在 600~650 nm 的红光, 从而广泛应用于稀土发光及转光材料^[14,15]. 但到目前为止, 关于稀土 Ce/Tb/Sm 共掺的发光玻璃的研究还未见报道.

本文以玻璃微结构对外场的响应机制和功能化原理为指导思想, 并基于蓝/绿/红三基色匹配原则, 结合采用化学优化调控和物理参数调控等手段, 通过利用稀土 Ce、Tb 和 Sm 的发光性质, 制备了稀土掺杂的 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CBS) 发光玻璃体系. 通过有效的光学参数设计, 分别在稀土单掺杂发光玻璃中得到了蓝色、绿色和红色的三基色全色显示, 并进一步在 Ce/Tb/Sm 三元共掺杂发光玻璃中实现了颜色可调的白色发光, 极大地扩展了其在白光发射领域中的应用.

1 实验

1.1 发光玻璃的制备

本实验所用主要原料及试剂包括石英砂(SiO_2 含量 99.74%)、碳酸钙(CaCO_3 , 分析纯)、硼酸(H_3BO_3 , 分析纯)、氧化铈(CeO_2 , 分析纯)、三氧化二钐(Sm_2O_3 , 高纯试剂)、七氧化四铽(Tb_4O_7 , 分析纯)等. 实验玻璃样品 A-G 的组成如表 1 所示.

表 1 发光玻璃样品的组成 (mol%)

Glass	CaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	CeO ₂	Tb ₄ O ₇	Sm ₂ O ₃
A	45	35	20	0.10	0	0
B	45	35	20	0	0.10	0
C	45	35	20	0	0	0.10
D	45	35	20	0.02	0.05	0.10
E	45	35	20	0.05	0.05	0.10
F	45	35	20	0.02	0.10	0.10
G	45	35	20	0.02	0.05	0.20

实验中玻璃样品的制备采用高温熔融-冷却法. 玻璃样品制备的具体实验流程为: 原料准备齐全后, 按配方准确称取原料, 混合研磨均匀, 过筛即

得到配合料. 将刚玉坩埚预热后加入配合料, 继续升温至 1 300 ℃保温 2 h. 将熔融的玻璃液倾倒在已经预热的钢制模具中成形, 随后将已经固化的玻璃样品迅速送入退火炉, 在 600 ℃退火 60 min 后随炉冷却至室温.

1.2 发光玻璃的表征

制备得到的发光玻璃样品 A-G 的光致发光行为可使用日本日立 Hitachi F-4600 荧光分光光度计测试得到. 测试发光图谱时使用波长扫描模式, 固定激发波长, 扫描其发射范围; 测试激发光谱时固定发射波长, 扫描其激发范围. 发光玻璃样品在自然光照射下和紫外光照射下的受激发射照片由数码相机拍摄得到. CIE 色度坐标中 x, y 的数值由软件根据光致发光谱图计算得到.

2 结果与讨论

2.1 稀土单掺发光玻璃的光致发光行为

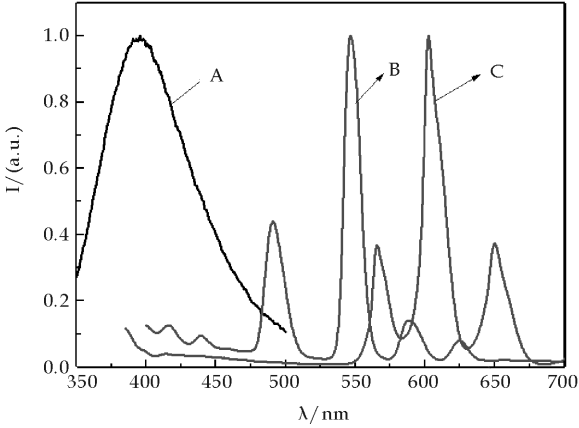
图 1 显示了发光玻璃样品 A、B 和 C 在光激发下的光致发光谱图 1(a) 和相应的激发光谱图 1(b). 从图 1(a) 中可以看出, 玻璃 A 在 332 nm 激发下的发光图谱表现为中心波长在 400 nm 附近的一个较宽的发射峰, 这对应于 Ce^{3+} 的 $5\text{d} \rightarrow 4\text{f}$ 跃迁造成的蓝光发射带.

当用 376 nm 激发时, 玻璃 B 的发射光谱中出现对应于从 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_3$ 能级(蓝光)和 $^5\text{D}_4$ 能级(绿光)到基态的多个电子跃迁. 其中, 位于 413 和 435 nm 处的发射带峰与 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=4, 5$)的电子跃迁有关, 而位于 487、542、585 和 622 nm 处的发射线分别是由 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=3, 4, 5, 6$)的电子跃迁引起的.

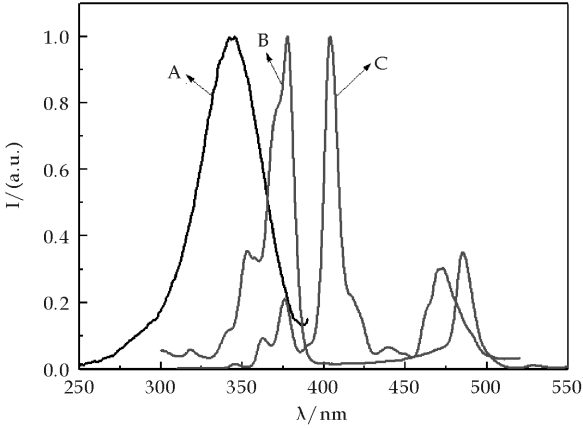
玻璃 C 在 376 nm 激发时的发光图谱在红橙区出现三个主要的荧光发射峰, 这些发射主要起源于 Sm^{3+} 中 4f 电子的 f-f 跃迁. 进一步的研究表明, 其中位于 565 nm 处的发射峰对应于 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 跃迁, 位于 602 nm 处的发射峰对应于 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ 跃迁, 而位于 650 nm 处的发射峰则对应于 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁.

图 1(b) 显示了发光玻璃 A、B 和 C 的相应的激发光谱, 其监测发射波长分别为 395 nm、603 nm 和 546 nm. 从图中可以看出, 玻璃 A 的激发峰位于 350 nm 左右, 同样表现为一个宽峰; 玻璃 B 的激发光谱则主要包含了在 350、366、376 和 481 nm 的 4 个峰, 它们分别对应于 Tb^{3+} 离子从基态 $^7\text{F}_6$ 到激发态 $^5\text{D}_2$ 、 $^5\text{D}_3$ 、 $^5\text{D}_4$ 或其他更高的 4f 激发能级的电子跃迁^[18]; 玻璃 C 的激发光谱中包含了在 342、

360 和 373 nm 的三个激发能带峰. 这些能带分别对应于 Sm^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{17/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ 跃迁^[19].



(a) 发光玻璃 A、B、C 分别在 332 nm、376 nm 和 374 nm 激发下的光致发光图谱



(b) 发光玻璃 A、B、C 分别在 395 nm、546 nm 和 603 nm 监测下的激发光谱

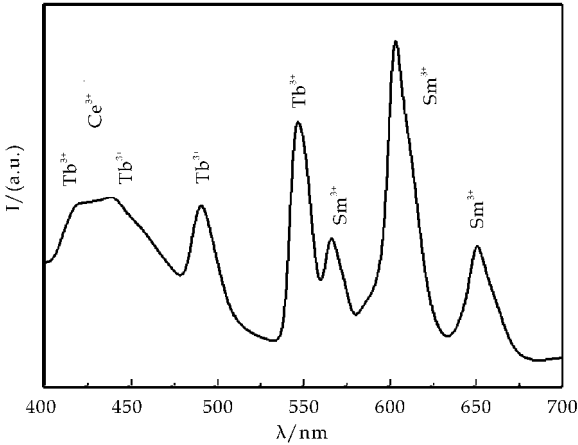
图 1 发光玻璃 A、B、C 的光致发光光谱图和激发光谱图

2.2 三元共掺杂发光玻璃的光致发光行为

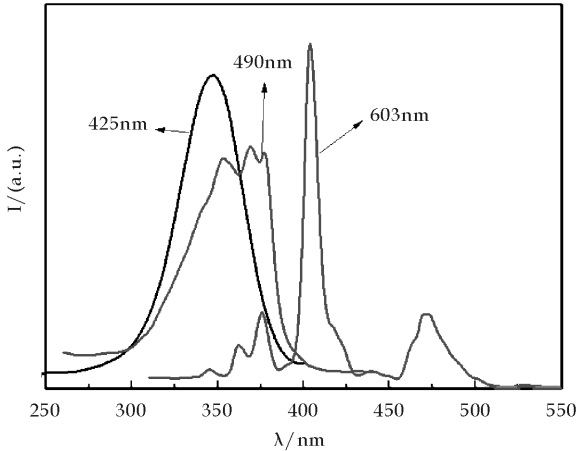
图 2 为三元共掺杂发光玻璃 D 的发射光谱图 2(a) 和激发光谱图 2(b). 如图 2(a) 所示, 在 374 nm 激发下, 位于 413 和 435 nm 处的蓝光发射峰与 Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=4, 5$) 的电子跃迁有关. 这两处的发射峰由于受到 Ce^{3+} 的相应发射的影响而有所提高. 同时, 位于 487 nm 和 542 nm 的发射带则对应于 Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_4$ 发射. 此外, 在 563、601 和 646 nm 处的发射峰分别来自于 Sm^{3+} 的电子跃迁发射.

图 2(b) 显示了发光玻璃 D 分别在 425、490 和 603 nm 发射波长监测下的激发光谱. 在 425 nm 监测到的 Ce^{3+} 的激发光谱表现出与其发射光谱相似的宽带谱线, 它来自于结构中 $5\text{d} \rightarrow 4\text{f}$ 电子跃迁形成的宽激发带; 在 490 nm 监测到的激发光谱则包

含了在 350、366 和 376 nm 的 3 个峰, 它们分别对应于 Tb^{3+} 离子从基态 ${}^7\text{F}_6$ 到激发态 ${}^5\text{D}_2$ 、 ${}^5\text{D}_3$ 、 ${}^5\text{D}_4$ 能级的电子跃迁; 在 603 nm 监测的激发光谱中包含了在 342、362、373、404 和 480 nm 的五个激发能带峰, 这些发射能带对应于 Sm^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{17/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$ 、 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{11/2}$ 和 ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ 跃迁. 根据在各个特征发射波长监测的激发光谱, 我们在文章中选择能够对 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Sm^{3+} 均能有效激发的波长, 来作为三元共掺杂发光玻璃的激发波长, 以使得在此条件下发光玻璃中的稀土离子均能有效激发, 从而得到匹配的三原色发光.



(a) 发光玻璃 D 在 374 nm 激发下的光致发光图谱



(b) 发光玻璃 D 分别在 425 nm、490 nm 和 603 nm 监测下的激发光谱

图 2 三元共掺杂发光玻璃 D 的发射光谱图和激发光谱图

研究表明, 在 $\text{Ce}/\text{Tb}/\text{Sm}$ 三元共掺杂发光玻璃的发射光谱中, 同时观测到了蓝光、绿光 and 红橙光的发射带, 这些发射分别起源于稀土 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Sm^{3+} 的相应的能级跃迁, 实现了发光玻璃中的全色发光. 当玻璃在近紫外光被激发时, 这些发射带则可混合形成白光, 这对于该玻璃样品应用

在白光全色二极管方面是很重要的^[16,17].

2.3 发光玻璃的发光颜色调控

为有效表征稀土掺杂发光玻璃样品在紫外光激发下的发光颜色,在本文中计算得到了发光玻璃样品在受激条件下发光颜色的 CIE 色度坐标. 发光玻璃 A-G 相应的 CIE 色度坐标列于表 2 中.

表 2 发光玻璃样品 A-G 的发光颜色 CIE 坐标

Glass No.	A	B	C	D	E	F	G
<i>x</i>	0.154	0.285	0.561	0.338	0.274	0.326	0.376
<i>y</i>	0.029	0.477	0.374	0.291	0.264	0.318	0.295

图 3 为发光玻璃 A-G 在 374 nm 紫外光照射下的发光颜色 CIE 颜色坐标(*x*-*y*)图,插图显示了发光玻璃 A-D 在 365 nm 紫外灯的照射下的发光光学照片.

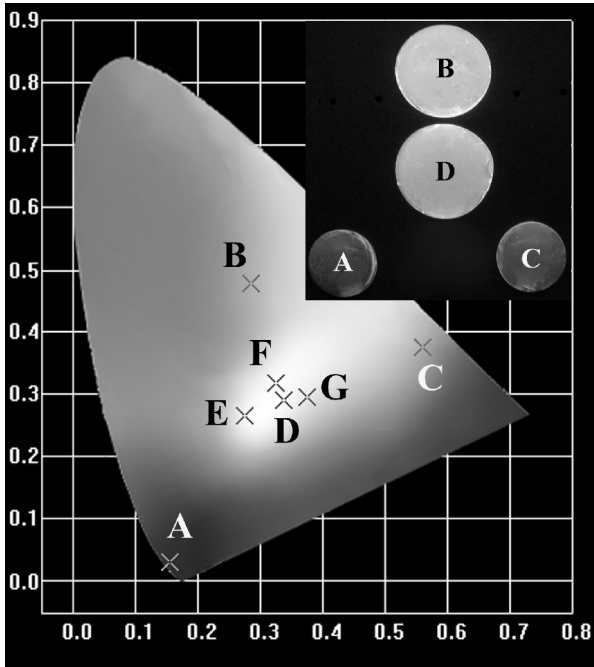


图 3 发光玻璃 A-G 在 374 nm 紫外光照射下的发光颜色 CIE 颜色坐标(*x*-*y*)图,插图是发光玻璃 A-D 在 365 nm 紫外灯照射下发光的光学照片

由图中可以看到,在 365 nm 的紫外光激发下,稀土单掺杂玻璃样品 A、B 和 C 分别发出蓝色、绿色和红橙色的光,而 Ce/Tb/Sm 三元共掺杂发光玻璃 D 则表现出白光发射. 发光玻璃 A 在 365 nm 紫外光照射下呈现蓝色发光,这主要是其 5d→4f 跃迁在 350 nm 到 500 nm 范围的宽带发射引起的;发光玻璃 B 在同样的紫外光照射下呈现绿色发光,这主要是由 Tb³⁺ 的 ⁵D₄→⁷F_J (J=3, 4, 5, 6) 的电子跃迁引起的发射线共同引起的;发光玻璃 C 在 365 nm 紫外光照射下呈现橙红色发光,这主要是由于其 4f→4f 跃迁引起的三处发光色混合而成;同时,从图中可以看到,三元共掺杂发光玻璃 D

的发射光谱位于白光区. 进一步的研究表明,通过调节 Ce、Tb 和 Sm 等元素的掺杂量和共掺杂比,可以实现三元共掺杂发光玻璃在更宽的白光区域的有效发射和颜色调控(点 E、F 和 G).

3 结论

本文用高温熔融法制备了稀土 Ce、Tb 和 Sm 单掺杂和 Ce/Tb/Sm 三元共掺杂 CaO-B₂O₃-SiO₂ (CBS)发光玻璃材料,并对其光谱学特性和发光颜色进行了研究. 研究表明,在 374 nm 激发时,Ce/Tb/Sm 三元共掺杂发光玻璃的发射光谱中同时观测到了蓝光、绿光和红橙光的三基色全色发射,这些发射带混合形成了白光的有效发射. 进一步的研究表明,通过调节元素的掺杂量和共掺杂比,可以实现三元共掺杂发光玻璃在更宽的白光区域的有效发射,从而极大地扩展其在白光发光二极管中的应用.

参考文献

[1] Anderson P W. Through the glass lightly[J]. Science, 1995, 267(5204):1 616-1 617.

[2] Patek K. Glass Lasers[M]. Canada: Butterworth & Co (Publishers) Ltd., 1970.

[3] Gan F, Xu L. Photonic Glasses[M]. Singapore World Scientific Press, 2006.

[4] 姜中宏,刘粤惠,戴世勋. 新型光功能玻璃[M]. 北京: 科学出版社, 2008.

[5] Saxena A K, agiswari A, Manjula M. Optical glass[J]. Ind. J. History Sci., 1991, 26: 219.

[6] Guo H, Wei R F, Liu X Y. Tunable white luminescence and energy transfer in (Cu⁺)(2), Eu³⁺ codoped sodium silicate glasses[J]. Opt. Lett., 2012, 37(10):1 670-1 672.

[7] Ding Y Y, Liu S X, Li X Y. Luminescent low temperature co-fired ceramics for high power LED package[J]. J. Alloys Compd., 2012, 521:35-38.

[8] Guo H, Li F, Wei R F. Elaboration and luminescent properties of Eu/Tb Co-Doped GdPO₄-Based glass ceramics for white LEDs[J]. J. Am. Cera. Soc., 2012, 95(4):1 178-1 181.

[9] Park B K, Park H K, Oh J H. Selecting morphology of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphors for minimizing scattering loss in the pc-LED package[J]. J. Electrochem. Soc., 2012, 159(4):96-106.

[10] Shinde K N, Dhoble S J. 5d-4f transition in new phosphate-based phosphors[J]. Luminescence, 2012, 27(1): 69-73.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0030-04

微波水热-固相法制备钙铁石型 Ca₂Fe₂O₅ 粉体及其表征

王 静,王 芬,朱建锋,赵 春
(陕西科技大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710021)

摘 要:以硝酸铁和硝酸钙为原料,草酸铵作为络合剂,用氨水调节 pH,采用微波水热-固相法制备钙铁石型 Ca₂Fe₂O₅ 粉体.利用 XRD 和 SEM 对产物的物相和微观形貌进行表征,结果表明:微波水热预处理后得到的 CaCO₃-Fe₂O₃ 复合氧化物,颗粒度小,反应活性较高,在 700 ℃ 下焙烧 3 h 便可制备正交晶系的 Ca₂Fe₂O₅ 粉体.
关键词:Ca₂Fe₂O₅; 光催化剂; 晶体相貌; 微波水热-固相法
中图法分类号:O611.4 **文献标识码:**A

Microwave-hydrothermal-sintering synthesis and characterization of Ca₂Fe₂O₅

WANG jing,WANG fen,ZHU Jian-feng,Zhao Chun
(College of Materials Science and Engineering,Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Ca₂Fe₂O₅ powder were prepared by microwave hydrothermal-sintering method with iron nitrate and calcium nitrate as raw materials, ammonium oxalate as a complexing agent, adjusting the pH with ammonia. The prepared powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) and SEM, the results show that the microwave hydrothermal treatment made a fine CaCO₃-Fe₂O₃ complex oxide, which possesses high ratio surface area and high surface energy. And hence, the Ca₂Fe₂O₅ powder of orthorhombic can be prepared by calcining the as synthesized CaCO₃-Fe₂O₃ complex oxide at 700 ℃ for 3 h.
Key words: Ca₂Fe₂O₅; photocatalysts; crystal appearance; microwave hydrothermal-sintering

0 引言

钙钛矿型化合物因其优良的物理、化学性质,广泛应用于光催化氧化、汽车尾气净化、固体氧化物燃料电池材料等领域^[1,2]. A₂B₂O₅ 型钙铁石结构氧化物在结构上与钙钛矿类型氧化物相似,可以看作是 B-O 八面体层和 B-O 四面体层相互交叠而

成的钙钛矿结构.这类材料在电学、磁学、和光催化等方面都展现了良好的性能,因此成为材料研究的热点. Ca₂Fe₂O₅ 作为钙铁石型化合物的代表,具有良好的晶体结构和较高的光催化活性^[3]. 钙铁石型光催化剂能有效降解有机污染物^[4],在以节能环保为主题的当今社会,有着巨大的应用价值.

在固相反应前,利用微波水热技术对原料进行

* 收稿日期:2012-06-29
基金项目:国家自然科学基金项目(51072109)
作者简介:王 静(1988—),女,陕西咸阳人,硕士,研究方向:功能材料

预处理,所制得的粉体粒径较小,反应活性高^[5],与传统的固相烧结法(1 000~1 300 ℃^[6])相比,焙烧温度明显降低,有较好的节能与环保意义。

本实验即采用微波水热-烧结法制备 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 粉体,分析了工艺因素对产物的影响,并对合成产物进行了表征。

1 实验部分

1.1 粉体的制备

实验原料为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、草酸铵、氨水,均为分析纯。将 0.1 mol/L 硝酸铁和硝酸钙溶液,按一定比例均匀混合,加入一定量的草酸铵络合剂络合,再用氨水调节 pH,生成乳状浊液,在 180 ℃ 温度下微波水热反应 45 min,微波水热反应后,经水洗、醇洗、干燥研磨,在不同温度下(500~700 ℃)将所得粉体焙烧 3 h,从而得到 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 粉体。

1.2 粉体的表征

用 D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)对粉体进行物相分析,Cu Kα1 射线波长 $\lambda = 0.154\,056\text{ nm}$ 。用 Quanta 200 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察粉体的微观形貌和显微结构。

2 结果与讨论

2.1 微波水热反应的影响

微波水热过程主要发生水解反应,既将铁源和钙源物质水解为相应的氧化物和复合氧化物 CaCO_3 和 Fe_2O_3 , $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合氧化物的粒径较小,根据固相反应动力学金斯特林格方程和杨德尔方程

$$F_K(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3} = K_K t \quad (1)$$

$$F_J(G) = [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = \frac{K}{R^2}t = K_J t \quad (2)$$

可知反应速率常数与反应物颗粒半径的平方成反比,此外粒径越小反应物的比表面积越大,反应物间的接触就越多,越有利于固相反应的进行^[7]。微波水热过程不仅起到了细化晶粒的效果,微波的快速均匀加热以及微波水热所产生的高温高压的状态,提高了 $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合氧化物的反应活性,为下一步的加成反应提供了良好的条件。图 1 为微波水热条件下的产物的 XRD 衍射图谱,从图中可

知反应产物主要是 CaCO_3 和 Fe_2O_3 ,且没有其他杂质相,说明微波水热条件下主要发生的是水解反应。图 2 为产物的 SEM 图,微波水热条件下得到产物主要是米粒状和不规则的板状,其中米粒状的小颗粒为 100~500 nm 的 CaCO_3 小颗粒,这些小颗粒附着在不规则的板状 Fe_2O_3 颗粒上,且有团聚现象。

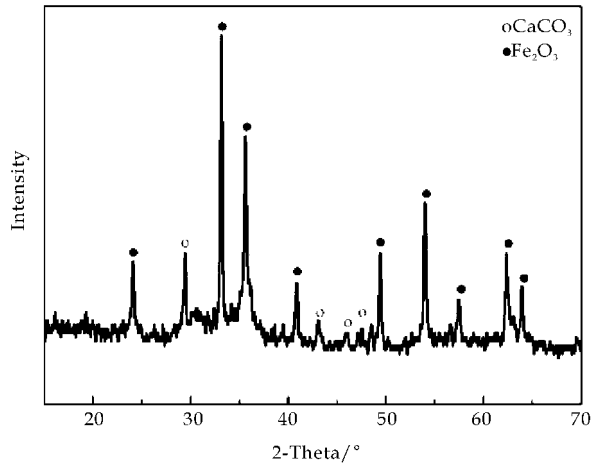


图 1 微波水热条件下反应产物的 XRD 衍射

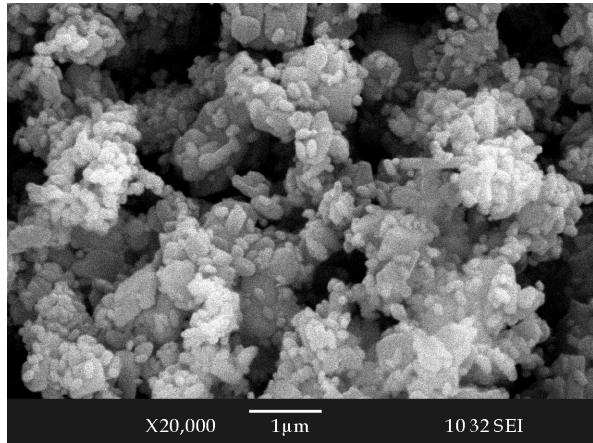


图 2 微波水热反应产物的 SEM 照片

2.2 工艺条件对合成产物的影响

2.2.1 不同 pH 值的影响

图 3 为不同 pH 值条件下合成产物的 XRD 分析,由图可以看出,pH=5.0 时峰值强度较低,说明此时铁酸钙结晶性能并不理想,且含有 $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$ 中间产物,随着 pH 值的增加, $\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$ 中间产物逐渐消失,且峰变得尖锐,峰值强度增加,说明随着 pH 的提高,产物的结晶性能逐渐变好。但当 pH 值增加至 pH=7.0 时,出现了分相现象,在 $2\theta = 37.281^\circ$ 产生分相,有少量的斜方晶系铁酸钙生成;随着碱性继续提高,分相现象消失,反应生成单一晶型的产物,峰值强度较 pH=5.0、pH=7.0 有

所提高,且峰型尖锐,说明 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 结晶性能良好.当 pH 值提高到 $\text{pH}=11.0$ 时,衍射峰强度较 $\text{pH}=9.0$ 时略有下降,由此可以看出,碱性条件有利于铁酸钙的生成.分析原因可能是由于在 $\text{pH}=9.0$ 的碱性条件下有利于 Ca^{3+} 和 Fe^{3+} 完全沉淀,形成复合氧化物.但碱性过高会产生分相现象.

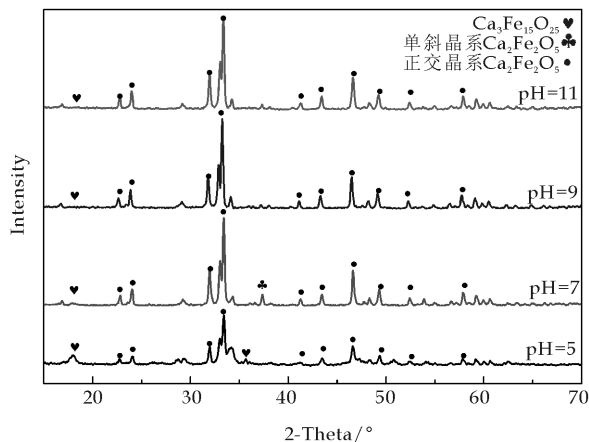


图 3 不同反应 pH 条件下所得产物 XRD 衍射图谱

2.2.2 不同反应配比的影响

图 4 所示为不同反应物配比条件下合成产物的 XRD 分析,由图可以看出,当 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 以 1.5 : 1 的比例均匀混合,产物中含有氧化钙杂质峰,说明 Ca^{2+} 明显过量,峰值强度较低,显示杂质相的存在影响了铁酸钙的结晶性能.当 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 以 1.25 : 1 的比例混合时,依然含有氧化钙杂质峰,但氧化钙峰值强度明显减小.当 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 比例为 1 : 1 时,氧化钙杂质峰消失.此外,当 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 以 1.5 : 1 的比例均匀混合时,峰值强度较低,随着 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 比例的逐渐减小,峰值强度明显增强,显示铁酸钙的结晶性能良好,说明铁酸钙是钙元素和铁元素按严格化学计量比 1 : 1 生成的.

2.2.3 不同微波水热反应时间的影响

如图 5 所示,微波水热反应时间为 25 min 时,不但有斜方晶系的铁酸钙存在,在 $2\theta=37.281^\circ$ 产生分相,有单斜晶系的铁酸钙相存在,微波水热反应时间延长到 45 min,单斜晶系相消失生成单一晶型的铁酸钙,说明微波水热反应时间的延长促进了单斜晶系向正交晶系的转变.随着反应时间继续延长到 60 min,衍射峰强度略有增强,衍射峰形状基本上与微波水热反应时间 45 min 的粉体一致.由此可见,45 min 的微波水热反应时间足以使原

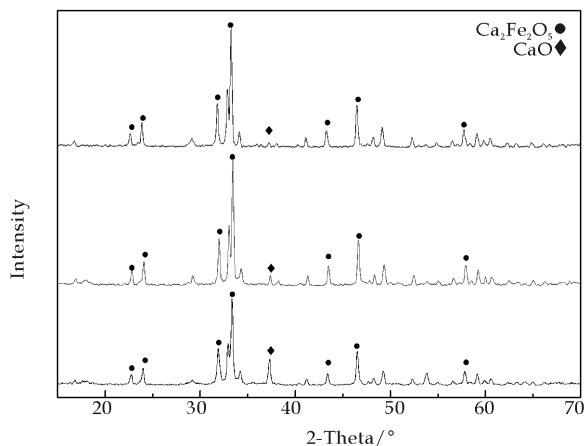


图 4 不同反应配比下产物的 XRD 衍射图

料发生水解反应生成 $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合氧化物,同时经过焙烧后,生成单一晶型的正交晶系铁酸钙.

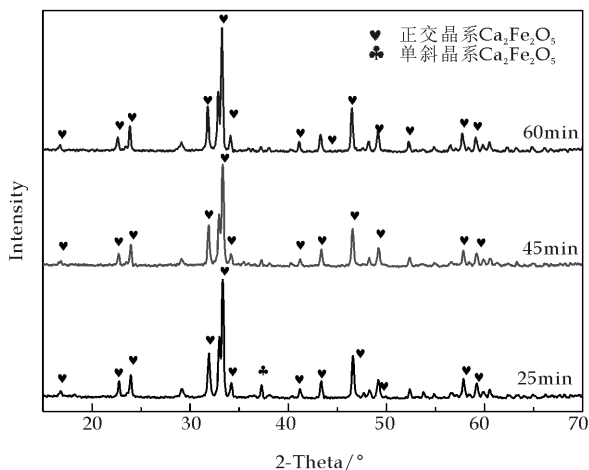


图 5 不同微波水热反应时间所得产物 XRD 衍射图谱

2.2.4 不同焙烧温度影响

如图 6 所示,焙烧温度为 500°C 时,产物主要是碳酸钙和氧化铁相,其中只有少量的铁酸钙相生成,当温度提高到 600°C 时,碳酸钙相的峰值强度有所下降,而出现一定量的氧化钙相,说明在 $500\sim600^\circ\text{C}$ 范围内主要发生的反应是碳酸钙受热分解为氧化钙和二氧化碳,当焙烧温度提高到 700°C ,生成单一的铁酸钙相,衍射峰峰型尖锐,显示生成的铁酸钙结晶性能良好.说明在 $600\sim700^\circ\text{C}$ 范围内主要发生的化学反应是碳酸钙受热继续分解为氧化钙和二氧化碳以及氧化铁与氧化钙的加成反应生成铁酸钙.由此可以看出随着温度升高,固体结构中质点的热振动能增加,有利于提高反应物的化学反应能力和扩散能力,而温度的升高对于化学反应速率的影响更加明显.

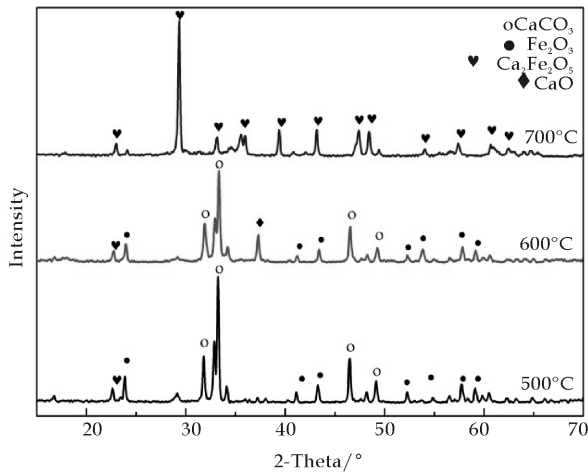


图 6 不同煅烧温度下的 XRD 图

2.3 合成粉体的表征

通过以上实验得出最佳的合成工艺为:将 0.1 mol/L 硝酸铁和硝酸钙溶液,按 1 : 1 比例均匀混合,加入一定量的草酸铵络合剂络合,再用氨水调节 pH,生成乳状浊液,在 180 ℃ 温度下微波水热反应 45 min,微波水热反应后,经水洗、醇洗、干燥研磨,在 700 ℃ 下将所得粉体焙烧 3 h,从而得到 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 粉体。

如图 7 所示,反应生成了纯相的铁酸钙粉体,衍射峰尖锐且强度较大,说明铁酸钙结晶性能良好。三强峰出现在 2θ 分别为 33.26°、32.90°和 31.80°处,可将产物归属于正交晶系的 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 。图 8 为最佳工艺条件下产物的 SEM 分析,由图 8 可以看出,产物微观形貌呈明显的片层状,有团聚现象。片层状结构的厚度可达到纳米级。

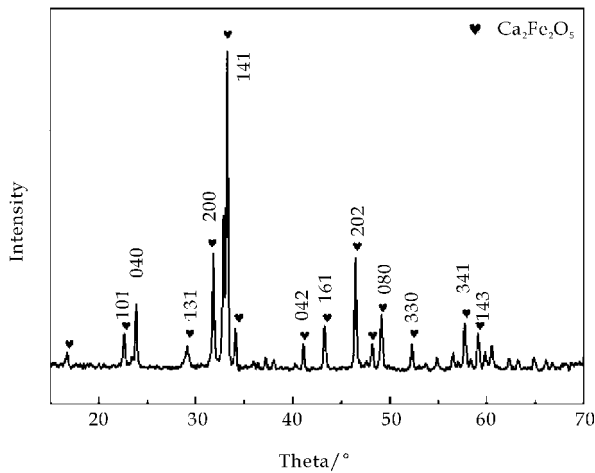


图 7 最佳工艺条件下产物的 XRD 衍射图

3 结束语

(1)微波水热法制备 $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 复合氧化

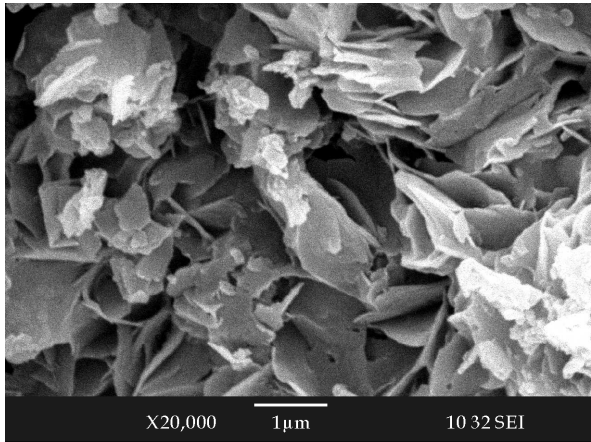


图 8 最佳工艺条件下产物的 SEM 照片

物,所得产物粒径较小,使反应活性有所提高,从而在较低温度下热处理,可获得单一晶型片层状的 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 粉体。

(2)微波水热过程中,反应物配比、反应时间及 pH 值等对合成产物的纯度及结晶度有显著的影响。

(3)微波水热处理,可有效降低后续热处理粉体的温度,利于节能与环保。

参考文献

[1] Yamazof N, Teraora Y. Oxidation catalysis of pervoskites relationship to bulk structure and composition[J]. Catalysis Today, 1990, 8(2): 175-199.

[2] Torrance J B, Lacorre P, Asavaroengchai C. Simple and pervoskite oxides of transition- metals[J]. Solid State Chemistry, 1991, 90(1): 168- 172.

[3] 李 强, 薛兆辉, 赵 辉, 等. 新型固体氧化物燃料电池阴极材料的电化学性能研究[J]. 无机化学学报, 2009, 25 (8) :1 349-1 353.

[4] 张淑娟, 宋立民, 陈 斌, 等. $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的制备及其光催化性能[J]. 天津科技大学学报, 2009, 24(1): 29-33.

[5] 喻佑华, 袁玲玲, 余丽芳, 等. 水热-固相法合成钛酸锌微波介质陶瓷[J]. 陶瓷学报, 2010, 31(3): 454-457.

[6] N. Sharma, K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, et al. Mixed oxides $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ as anode materials for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2004, 3 (49): 1 035-1 043.

[7] 胡志强. 无机材料科学基础教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 247-249.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0034-04

Sb₂S₃ 纳米线合成和表征

丁 翔¹, 董 芳²

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 2. 中国民用航空飞行学院洛阳分院, 河南 洛阳 471000)

摘 要:一维半导体纳米材料是目前科学界的研究热点,Sb₂S₃ 具有很高的光敏性能和热电性能,在光电和太阳能应用方面具有很好的潜质.本文通过简单的水热法合成出了大量的 Sb₂S₃ 单晶纳米线,纳米线直径约为 60 nm,长度达到几个毫米.用系列复杂的分析测试手段,包括 X 射线粉末衍射,高分辨像,和选区电子衍射等对纳米线的晶体结构进行了表征,结果显示 Sb₂S₃ 纳米线属于单一的 Sb₂S₃ 正交相.紫外—可见光吸收光谱实验显示纳米线能带宽度大约是 1.5 eV.

关键词:水热法; 纳米线; 选区电子衍射
中图法分类号: TB383 **文献标识码:** A

Synthesis and characterization of Sb₂S₃ nanowires

DING Xiang¹, DONG Fang²

(1. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China; 2. Civil Aviation Flight University of China Luoyang College, Luoyang 471000, China)

Abstract: Recently, investigation of one-dimension nanomaterials has attracted the attention of the science. Sb₂S₃ has great potential application in photoelectricity and solar aspect, because of its high photosensitive and thermoelectric the large-scale ultralong single-crystalline Sb₂S₃ nanowires were prepared using a simple hydrothermal method. The nanowires are usually several millimeters in length, typically 60 nm in diameters. The structure of the nanowiress is determined to be of the pure orthorhombic phase using series of comprehensive methods, including powder X-ray diffraction (XRD) experiment, high-resolution images, and select area electron diffraction (SAED). Optical absorption experiment reveals that the nanowires are a semiconductor with a band width $E_g \approx 1.5$ eV.

Key words: hydrothermal method; nanowires; select area electron diffraction

0 引言

一维半导体纳米材料包括纳米线、纳米带和纳米管,由于其独特的电学、磁学、光学、催化和力学性能,以及有可能在纳电子学器件方面的应用,引起了科学界广泛的兴趣^[1-3].在这些半导体材料中,Sb₂S₃ 晶体结构属于正交晶系(D_{2h}^{16} 空间群),是一种以(Sb₄S₆)_n八面体连接一起的具有层状结构的二元系化合物半导体. Sb₂S₃ 具有很高的光敏性能和热电性能. 由于良好的光导特性, Sb₂S₃ 被认为是最有潜质的太阳能材料之一;在红外光域, Sb₂S₃ 被广泛的应用在热电致冷技术和光电领域中^[4-7]. Sb₂S₃ 体材料的一些重要半导体参数包括电导率

* 收稿日期:2012-08-08
作者简介:丁 翔(1976—),男,浙江绍兴人,高级工程师,研究方向:纳米材料的合成与表征

和带隙宽度被广泛的研究,但是实验结果很不一致. 现有报道的 Sb₂S₃ 室温电导率数据变化范围在 10⁻⁶ 到 10⁻¹⁰ Ω⁻¹ cm⁻¹ 之间,报道的带隙宽度数据有 0.92 eV、1.55 eV、164 eV 和 1.72 eV^[8,9],相差很大. 到目前为止,有关 Sb₂S₃ 纳米材料及其半导体参数很少有报道^[10,11]. 在本文中,我们用简单的水热方法合成出高质量超长 Sb₂S₃ 纳米线,并对纳米线的晶体结构,有关物理参数进行了研究.

1 实验

1.1 实验材料与反应过程

实验原料是从市场上购买的化学纯的 SbCl₃、Na₂S 晶体以及四甲基氢氧化氨溶液. 使用时无须进一步提纯.

称量 0.002 5 mol SbCl₃ 倒入装有 45 mL 去离子水的容器中,搅拌 15 min 后,加入 15 mL 的四甲基氢氧化氨溶液,继续搅拌 15 min,然后加入 0.003 75 mol Na₂S, 搅拌 10 min 后把混合溶液倒入 80 mL 的套有聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,经 170±10 °C 密闭加热 48 h 后,得到黑色悬浮液,多次离心用去离子水冲洗后,最后在空气中晾干,得到黑色 Sb₂S₃ 纳米线.

1.2 测试和表征方法

X 射线粉末衍射实验采用 Rigaku D/max 2400 衍射仪, CuK_α 辐射(λ=1.54 Å),管电压和电流分别为 40 kV 和 120 mA,扫描范围为 5~70°,Sb₂S₃ 纳米线形貌像使用场发射扫描电子显微镜(FESEM) FEI SIRION XL30 S-FEG 进行分析,高分辨像和电子衍射花样使用的是高分辨透射电子显微镜,主要有 JEOL 2010、Philips CM200 以及 Tecnai F20,他们的加速电压为 200 kV,点分辨率在 0.19~0.25 nm 之间. 紫外-可见光吸收光谱实验采用的 Shimadzu UV-3100 光谱仪.

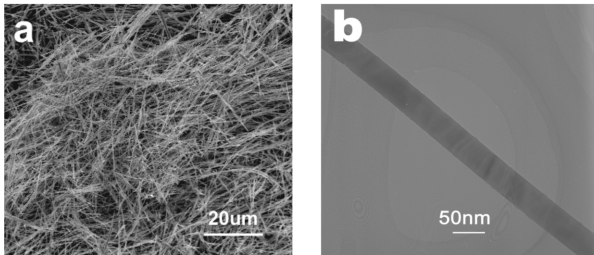
电镜制样过程为:取少量样品倒入适量酒精,在超声波处理下分散,然后滴在覆盖有碳膜的铜网上晾干.

2 实验结果与讨论

2.1 Sb₂S₃ 纳米线形貌和成分分析

图 1 是两张样品的电镜照片,显示样品外观形貌. 其中图 1(a)是一张样品的低倍扫描电镜照片,从图中我们可以看到,样品中含有大量的一维线状物质,这些一维线状物质的长度达到几个毫米,为了进一步说明纳米线的形貌,我们选取其中的一根

做透射电镜分析. 图 1(b)是单根样品的透射电镜照片,从照片中可以看到这单根样品的几何宽度约为 60 nm,在电镜操作过程中,我们沿着这根样品的轴向转动样品,发现样品的宽度几乎没有什么变化,这说明样品的轴截面是圆形,样品实质上是纳米线,60 nm 实际上是它的直径,我们又大量的选取其他样品做透射电镜实验,发现他们的直径很均匀,分布很窄,几乎都是 60 nm 左右. 图 1 说明我们合成出了大量的直径约为 60 nm 的超长纳米线.



(a)样品的扫描电镜照片 (b)单根样品的透射照片

图 1 样品的电镜照片

为了确定纳米线的化学组成,我们选取单根纳米线做能谱成分分析实验,如图 2 所示.

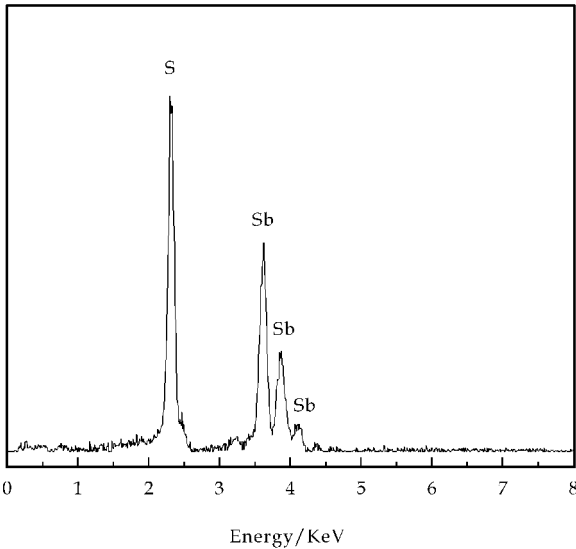


图 2 单根纳米线 EDX 能谱

图 2 是单根纳米线的能谱,从图中可以看到纳米线中只含有 S 峰和 Sb 峰,没有其他元素的峰存在,说明纳米线是由 S 和 Sb 两种元素组成的. 为了进一步确定其化学组成,我们进行了定量 EDX 分析,发现 S 和 Sb 两种元素比例是 61 : 39 接近于 3 : 2,因此纳米线的化学式有可能是 Sb₂S₃,这样从化学成分上可以说明我们合成出来的纳米线是 Sb₂S₃ 纳米线.

2.2 Sb₂S₃ 纳米线晶体结构分析

为了确定纳米线的晶体结构,我们对样品分别做了粉末 X-ray 射线衍射实验、高分辨像和选区电子衍射实验,用多种途径来确定纳米线的晶体结构.

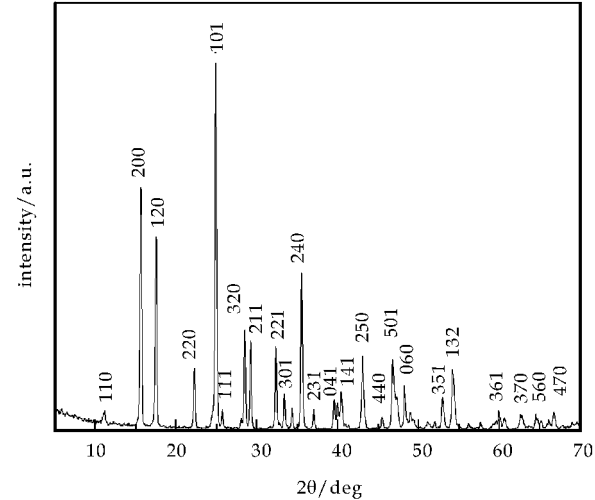


图 3 Sb₂S₃ 纳米线粉末 X 射线衍射花样

图 3 是 Sb₂S₃ 纳米线 X 射线衍射花样,图中的衍射峰是按照标准物质粉末衍射卡 Sb₂S₃ (JCPDS 42-1393) 标定的,可以看到各衍射峰与 Sb₂S₃ 正交晶相(单胞参数: $a=11.23\text{ \AA}$, $b=11.31\text{ \AA}$, $c=3.841\text{ \AA}$; JCPDS 42-1393)吻合的很好,没有其他杂峰出现,说明纳米线是单一相的 Sb₂S₃ 正交相纳米线.

为了进一步确定 Sb₂S₃ 纳米线的晶体结构,我们对单根纳米线做了高分辨像和选区电子衍射实验.

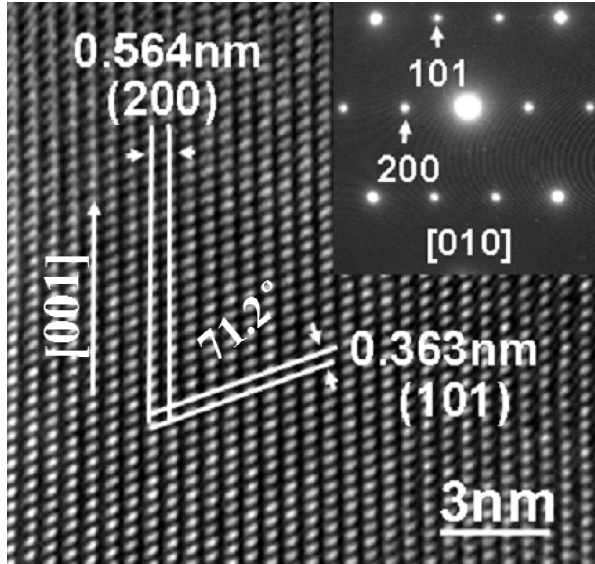


图 4 纳米线高分辨像,插图为相应的选区电子衍射花样

图 4 是单根纳米线的高分辨像,插图是相应的选区电子衍射花样.高分辨像和相应的选区电子衍射花样也都是按照正交晶相 Sb₂S₃ (单胞参数: $a=11.23\text{ \AA}$, $b=11.31\text{ \AA}$, $c=3.841\text{ \AA}$; JCPDS 42-1393)标定的.进一步验证了纳米线的晶体结构.图中面间距为 0.564 nm 和 0.363 nm 的两组晶面分别对应正交相 Sb₂S₃ 的(200)晶面和(101)晶面,两者的晶面夹角为 71.2° .高分辨像中看不到什么缺陷,说明纳米线的质量很好.相应的电子衍射花样是斑点花样,说明纳米线是单晶纳米线,电子束是沿着 $[010]$ 晶带轴入射的.高分辨像和电子衍射花样都显示纳米线是沿着 $[001]$ 方向生长的. X 射线衍射实验,高分辨像还是选区电子衍射都说明了纳米线具有正交晶相 Sb₂S₃ (JCPDS 42-1393)晶体结构.

2.3 Sb₂S₃ 纳米线光吸收特性分析

能带宽度是半导体材料的一个重要物理参数,关于 Sb₂S₃ 体材料能带宽度有不同的报道,分别有 0.92 eV 、 1.55 eV 、 1.64 eV 、和 1.72 eV ,相差很大.关于 Sb₂S₃ 纳米材料带隙宽度的报道很少,这里我们利用 Sb₂S₃ 纳米线光吸收特性估算他的能带宽度.

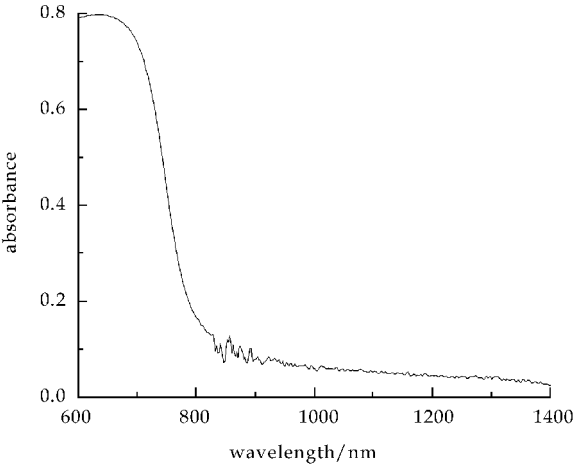


图 5 Sb₂S₃ 纳米线紫外-可见光吸收光谱

纳米线的紫外-可见光吸收光谱用来说明纳米线的能带信息,图 5 是 Sb₂S₃ 纳米线的紫外-可见光吸收光谱,因为前面的系列实验包括 EDX 成分分析实验、X 射线衍射实验、高分辨像和选区电子衍射实验,从成分和结构上说明我们的纳米线样品是很纯粹的、单一的 Sb₂S₃ 正交相,因此我们基本上可以排除杂质干扰,认为这张实验光谱能够真实的反应纳米线的光吸收特性.从上图我们可以看到,纳米线的最强吸收峰值在波长约为 800 nm 的光波处,根据下面经验公式:

$$\alpha = \sqrt{h\nu - E_g} / h\nu$$

这里 $h\nu$ 是相应的光子能量, α 是吸收系数, E_g 是带隙宽度,从这个公式中我们可以推算出 $E_g \approx 1.5\text{ eV}$.

3 结束语

通过 SbCl₃ 与 Na₂S 在四甲基氢氧化氨水溶液中水热反应制备出了大量直径约为 60 nm,长度可达到几个毫米单晶 Sb₂S₃ 纳米线,纳米线是沿着[001]方向生长的.

通过一系列复杂的分析手段包括 X 射线衍射、高分辨像和选区电子衍射表征了纳米线的晶体结构,纳米线与正交晶相 Sb₂S₃ (单胞参数: $a=11.23\text{ \AA}$, $b=11.31\text{ \AA}$, $c=3.841\text{ \AA}$; JCPDS 42-1393) 结构一致.

纳米线紫外-可见光吸收实验显示,纳米线主吸收峰在波长为 800 nm 的波段,可以推算出 Sb₂S₃ 纳米线带隙宽度 $E_g \approx 1.5\text{ eV}$.

参考文献

[1] Y. Huang, X. F. Duan, Y. Cui, et al. Helical microtubes of graphitic carbon[J]. Science, 2001, 294(9): 1 313-1 317.
[2] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, et al. Logic circuits with carbon nanotubes transistors[J]. Science, 2001, 294(9): 1 317-1 320.

[3] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, et al. Single-and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors[J]. Appl. Phys. Lett., 1998, 73(17): 2 447-2 449.
[4] B. Roy, B. R. Chakbraborty, R. Bhattacharya, et al. Electrical and magnetic properties of antimony telluride[J]. Solid State Commun., 1978, 25(8): 617-620.
[5] O. Savadogo, K. C. Mandal. Studies on new chemically deposited photoconducting antimony trisulphide thin film [J]. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1992, 26(1-2): 117-136.
[6] D. Arivuoli, F. D. Gnanam, P. Ramasamy. Growth and microhardness studies of chalcogenides of arsenic, antimony and bismuth[J]. J. Mater. Sci. Lett., 1988, 7(7): 711-713.
[7] X. W. Zheng, Y. Xie, L. Y. Zhu, et al. Growth of Sb₂E₃ (E = S, Se) polygonal tubular crystals via a novel solvent-relief-self-seeding process[J]. Inorg. Chem., 2002, 41(3): 455-461.
[8] P. Arun, A. G. Vedeshwar. Phase modification ky instantaneous heat treatment of Sb₂S₃ films and their potential for photothermal optical recording[J]. J. Appl. Phys., 1996, 79(8): 4 029-4 056.
[9] C. D. Lokhande. A chemical method for preparation of metals sulfide thin-films[J]. Mater. Chem. Phys., 1991, 28(1): 145-149.
[10] Y. Yu, C. H. Jin, R. H. Wang, et al. High-quality ultralong Bi₂S₃ nanowires: growth, structure, and properties[J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(40): 18 772-18 776.
[11] Y. Yu, R. H. Wang, Q. Chen, et al. High-quality ultralong Sb₂S₃ nanoribbons on large scale[J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(49): 23 312-23 315.

(上接第 25 页)

参考文献

[1] Ying Jin, Koji Kato, Noristugu Umehara. Effects of sintering aids and solid lubricants on tribological behaviors of CMC/ Al₂O₃ pair at 650 °C[J]. Tribology Letters, 1999, 6(1): 15-21.
[2] Ding Hua-dong, Xu Shi-meng. Test of working mechanism for self-lubrication material and its regeneration[J]. Journal of Armored Force Engineering Institute, 2000, 14(3): 26-29.
[3] Meng Junhu, Lu Jinjun. Transferring behavior and tribological properties of solid lubricants at the interfaces of Ni-Cr alloy/ Si₃N₄ tribo-couples[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2004, 33(7): 714-717.
[4] Zhao Yuncai, Xiao Hanning. Friction and wear behavior of aluminous silicate glass-ceramics[J]. Tribology, 2004, 24(1): 11-15.
[5] Chen Xiaohu. Research status of self-lubrication of ceram-

ic and ceramic composite materials at high temperatures [J]. Journal of Ceramics, 2001, 3(1): 53-56.
[6] Xue Qunji, Lu Jinjun. Research status and developing trend of solid lubrication at high temperatures[J]. Tribology, 1999, 19(1): 91-96.
[7] Yao Weihua, Tang Zilong. Preparation of nanosized yttria stabilized zirconia powders by phase-transfer-separation process[J]. Rare metal materials and engineering, 2003, 32(8): 666-669.
[8] Li Yueying, Liu Yongbing. Friction and wear behavior of Al₂O₃ · SiO₂ particle Al matrix composites[J]. Materials Science and Technology, 2003, 11(2): 140-143.
[9] Li Dunfang, Sun Jialin. Tribological behavior of zirconia toughened alumina sliding in acid and alkali solutions[J]. Materials Protection, 2003, 36(3): 12-14.
[10] Li Xiuyan, Tang Bin. Ion-nitrided Ti₆Al₄V without hydrogen and Its wearing performance[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(7): 506-509.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0038-04

挤压及半固态等温处理对 Al-30%Si 合金组织的影响

孙 虎
(宿迁学院三系, 江苏 宿迁 223800)

摘 要:对 Al-30%Si 合金进行挤压变形并进行半固态等温处理,以求获得细小、圆整的初生硅颗粒.利用光学显微镜、Image Pro Plus 金相分析软件等手段测定处理后的初生硅平均直径和形状因子.结果表明,挤压变形能显著细化初生硅颗粒,而半固态等温处理时,加热温度和保温时间均会对合金组织产生显著影响.在 640 ℃保温 10 min 可获得较佳的合金组织.
关键词:高硅铝合金;初生硅;挤压变形;半固态等温处理
中图法分类号:TG249.9;TG113 **文献标识码:**A

Influence of extrusion and semi-solid isothermal heat treatment on microstructure in Al-30%Si alloy

SUN Hu
(The 3rd Department of Suqian College, Suqian 223800, China)

Abstract: In order to obtain small, round primary silicon, the extrusion and semi-solid isothermal heat treatment was carried on to Al-30%Si alloy. The average diameter and the nodularization of the primary silicon were measured by means of optical microscope and Image Pro Plus. The results indicated that extrusion deformation can significantly refine primary silicon. Both temperature and the holding time during semi-solid isothermal heat treatment have apparent influence on the microstructure of the alloys. The better microstructure can be obtained at about 640 ℃and the holding time about 10 min.
Key words: high silicon aluminum alloy; primary silicon; extrusion; semi-solid isothermal heat treatment

0 引言

作为发动机的心脏零件,活塞的质量将直接影响发动机的性能.随着发动机向着高转速、低油耗、低噪音的发展,活塞材料被提出了更高的要求,更低的线胀系数、更好的尺寸稳定性以及更高的耐磨性,传统的共晶型铝硅合金已经越来越难以满足

现在的应用需求.而高硅铝合金虽然能满足这些要求,但高硅铝合金中存在着粗大的初生硅相,严重割裂了基体,引起应力集中,合金容易沿着晶粒的边界处开裂,恶化了材料的力学性能和切削加工性能,限制了其工业应用^[1-3].因此采用各种工艺和方法来改善初生硅颗粒的形态是目前高硅铝合金研究的关键问题^[4,5].半固态 SIMA 法是利用大变形

* 收稿日期:2012-05-30
作者简介:孙 虎(1986—),男,江苏宿迁人,助教,硕士,研究方向:有色金属材料

量的挤压变形来破碎晶粒并储存变形能,然后通过半固态等温处理来获得非枝晶的触变成形方法. SIMA 法工艺简单,易于实现自动化,已应用于变形铝合金、铜合金、黑色金属等半固态坯料制备^[6]. 本文借鉴了 SIMA 法的工艺路线,通过对未变质的高硅铝合金进行挤压变形来破碎初生硅相,然后半固态等温处理来获得细小圆整的初生硅颗粒,以探求一种廉价易行、适合工业生产的初生硅形态控制方法.

1 实验方法

实验采用材料为自制的硅含量为 30%的过共晶铝硅二元合金. 在经 C2Cl6 精炼后浇入金属型. 将完成凝固的试样在 YA32-63 液压机上进行挤压,挤压温度为 430 ℃,挤压比为 5.4. 在挤压后试样上取 10 mg 左右的小块样品在综合热分析仪 STA449C 上进行差热分析,得到试样 DSC 放热曲线. 将试样切割成的小块放入箱式电阻炉内进行半固态等温处理,加热温度控制在 620 ℃,640 ℃,660 ℃,分别保温 5 min,10 min,15 min. 试样的保温时间以放入炉腔内算起,经保温时间加热后迅速取出水淬.

试样磨光抛光后,用 0.5%的 HF 腐蚀后进行金相观察. 运用 Media Cybernetics 公司的 Image Pro Plus 专业图像分析软件进行初生硅形状、平均直径等参数的定量分析. 初生硅的平均直径用每个初生硅颗粒中穿过质点每隔 2°测量一次直径,旋转 360°后所得的直径的数学平均值与比例尺的乘积来表示. 初生硅形态用形状因子 $K^{[7]}$ 这个参数, K 被定义为

$$K = \frac{4\pi A}{L^2}$$

其中 L 为初生硅相的周长,为初生硅相轮廓线上的像素数与比例尺的乘积; A 为初生硅相的面积,为初生硅相轮廓内所有像素的总数与比例尺平方的乘积.

2 结果与讨论

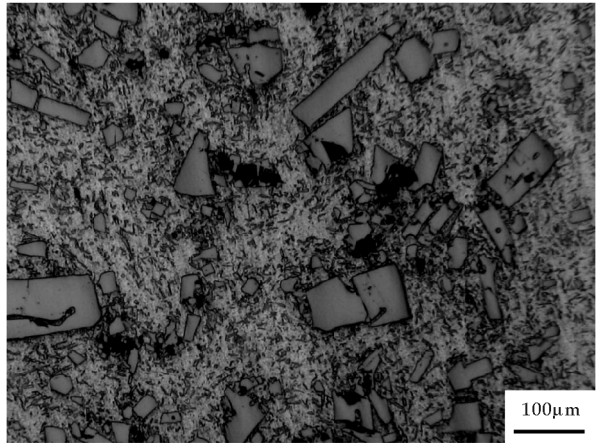
2.1 挤压变形对初生硅颗粒的形态的影响

对高硅铝合金进行挤压变形,区别于 SIMA 法中的大变形量的预变形,其目的并不是为了细化碎化树枝晶,而是为了碎化初生硅相. 对合金在 430 ℃进行挤压,并对比挤压前后的合金组织,如图 1 所示.

图 1(a)为铸态的合金组织,初生硅的分布很不均匀,形状多为粗大的多边形形状,棱角明锐. 图 1(b)为挤压后的合金组织,可见经过挤压变形后初生硅颗粒明显破碎,分布较均匀,以小块状为主. 初生硅为脆性相,在挤压时首先发生解理断裂,沿解理面被剪断后错动分开,在外力作用下不断脆裂和碎化. 随变形的进行,初生硅严重破碎并逐渐彼此分离. Al-30%Si 合金由于硅含量较高,初生硅的尺寸较大且形态较差,挤压变形时易碎裂,粗大的初生硅破裂成小块,初生硅尺寸迅速减小,其平均直径由 110 μm 降至 47 μm. 但其形态仍然较差,尖角较多. 通过金相分析后发现,形状因子变化较小,由 0.15 升至 0.19.



(a) 变形前



(b) 变形后

图 1 挤压变形前后 Al-30%Si 的金相组织

2.2 半固态等温处理温度参数的确定

根据 Al-Si 二元相图理论计算可知,Al-30%Si 合金的理论固相线温度为 577 ℃,液相线温度为 818 ℃. 但熔炼及挤压过程中的成分损耗,会使得其液固两相区的范围有所变化. 实验利用所测的

DSC 曲线,使用热涵法^[8,9]来确定液固两相区,半固态等温处理的温度参数选定应以此为依据.热涵法需要准确判断相变点,才能得到比较可靠的结果.热涵法是根据凝固潜热释放的多少来确定相变的数量,即凝固潜热的释放量与固相凝固量成正比.因此,可用 DSC 放热曲线的面积比来确定合金的液固相比^[10].

由热涵法测知 Al-30%Si 合金的固相线温度为 565 ℃,液相线温度为 809 ℃,并绘出合金的液相率随温度变化曲线,如图 2 所示.可以看出合金的液固两相区高达 244 ℃,因此半固态等温处理可以在较宽的温度范围内来选择合适的加热温度,Al-30%Si 合金的半固态等温处理的工艺性极佳.

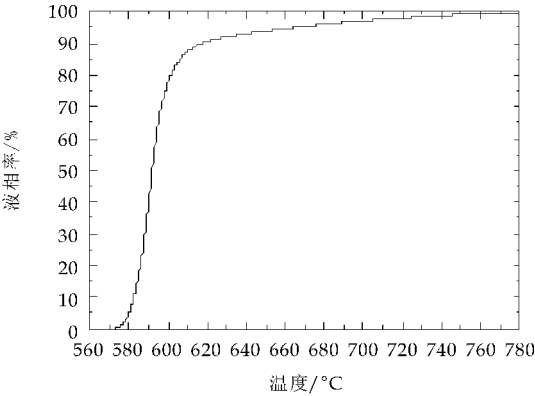


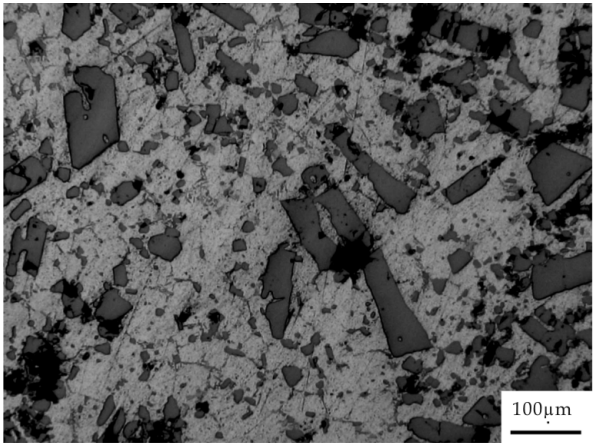
图 2 液相率与温度关系曲线

2.3 半固态等温处理保温时间的影响

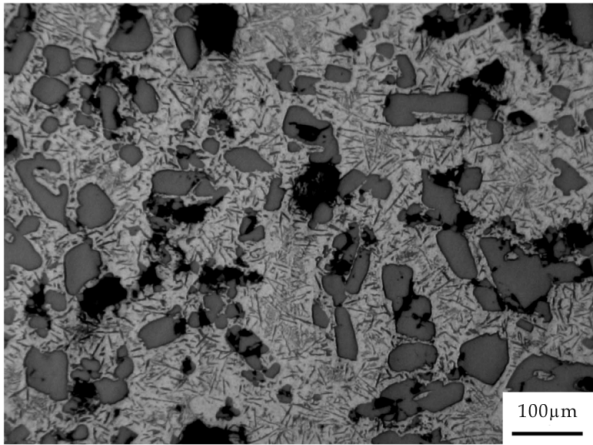
在 640 ℃对合金进行半固态等温处理,其随保温时间延长组织变化,如图 3 所示.

在保温 5 min 时,初生硅周围的共晶体首先发生熔化,但共晶硅并未全部转变为液相,而是首先发生粒状化,分布在液相中,此时初生硅的形态并没有明显变化.在保温 10 min 时,粒状化的共晶硅逐渐与 α 相反应形成新的液相,液相率逐渐提高,此时初生硅相发生了显著的球化.这是因为有部分液相存在,在界面曲率和界面能的作用下,小的初生硅会逐渐熔化,而大的初生硅颗粒不断长大,且变得更加圆整,使得系统中的液固界面缩小,并降低系统能量.初生硅的长大过程需要 Si 原子的长距离扩散,在半固态状态不存在液相对流,扩散是一个较缓慢的过程,因此初生硅的有一定长大,但不明显.而当保温 15 min 时,部分初生硅相又再次长出尖角,这说明二次加热过程中不仅有初生硅的溶解球化,也存在长大过程.同时部分初生硅颗粒发生了凝并现象,凝并能降低初生硅相的界面能,使系统趋于稳定,因此应避免长时间保温.

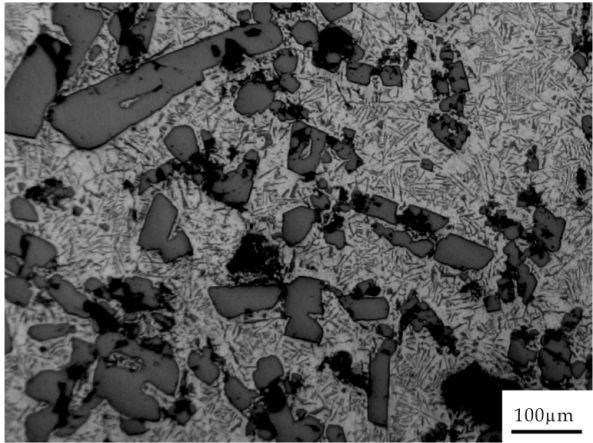
通过金相分析,发现在 640 ℃保温 10 min 时其球化效果最好,形状因子 0.59.而平均直径增至 50 μm,初生硅颗粒有一定的长大,但并不明显.



(a) 保温5min



(b) 保温10min



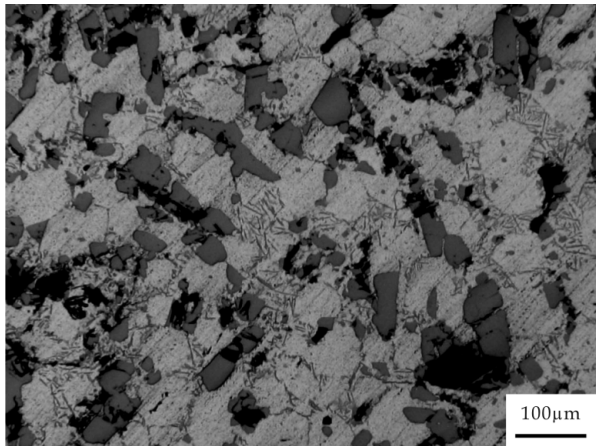
(c) 保温15min

图 3 640 ℃加热不同保温时间的金相组织

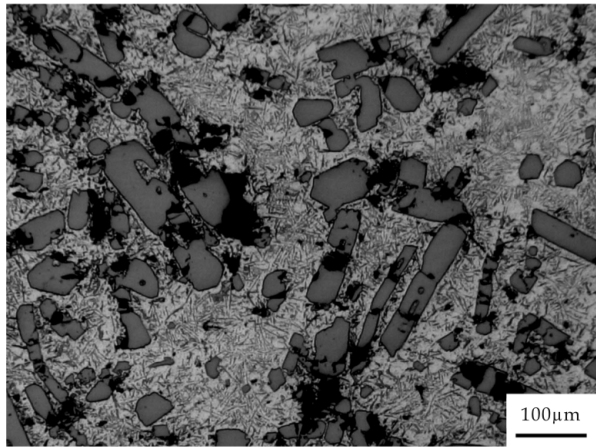
2.4 半固态等温加热温度的影响

对于半固态等温处理,不同的加热温度对应着不同的液相体积分数,不仅会影响合金组织演变过程,同时也会影响合金的组织形态.对比 Al-30%Si

合金在不同半固态等温处理温度下保温 10 min 组织形态变化,如图 4 所示。



(a) 620 °C



(b) 660 °C

图 4 不同加热温度保温 10 min 的金相组织

图 4a 为 620 °C 下保温 10 min 的合金组织,可以看出此时的液相成分较低, α 相与硅相已发生分离,在初生硅和 α 相的周围并没有完全充满低熔点的共晶液相,此时合金的扩散较慢且界面能驱动力较低,初生硅形态相对于等温处理前并没有发生明显变化。当等温温度提高到一定程度时,合金处于高液相率状态,部分 α 相开始熔化,液相体积分数越来越多,液相相互连接包围了初生硅相。而处于液相包围中的初生硅相,受到固液界面的表面张力和曲率过热的影响,开始粗化和球化。但是当加热温度升至 660 °C 时,在球化的初生硅相边界上又长出新的尖角,形态反而有些恶化,这是因为温度提升而造成初生硅再次长大的结果。通过金相分析后发现,620 °C 保温 10 min 后初生硅的形状因子为 0.37,而 660 °C 保温 10 min 后的形状因子为 0.41,可见半固态等温处理温度在 640 °C 时的球化效果更好。

3 结论

(1) 挤压变形能有效的细化初生硅颗粒,使其平均直径有明显减小,由 110 μm 降至 47 μm ,但其形状因子变化不大。

(2) 使用热焓法测知 Al-30%Si 合金的固相线温度为 565 °C,液相线温度为 809 °C,并可绘出合金的液相率随温度变化曲线,可为制定半固态等温处理工艺参数提供依据。

(3) 半固态等温处理过程中,初生硅不仅会熔化也有长大过程,因此半固态等温处理应选择合理的工艺参数,在 640 °C 保温 10 min 后的初生硅球化效果较好,其形状因子可达 0.59。

参考文献

- [1] 许长林,方建儒,杨亚峰,等. 变质及热处理对过共晶铝硅合金组织与滑动磨损性能的影响[J]. 金属加工(热加工), 2009, 60(15): 23-25.
- [2] 胥 锴,刘徽平,袁帮谊,等. 过共晶铝硅合金变质处理的研究进展[J]. 热加工工艺, 2009, 38(3): 32-35.
- [3] 肖黎明,张励忠,邢书明,等. 半固态金属成形件的组织和性能研究进展[J]. 铸造, 2006, 55(5): 433-438.
- [4] 印 飞,王亦新,洪慎章,等. 半固态铸造铝合金材料的研究现状[J]. 特种铸造及有色合金, 2000, 38(3): 44-46.
- [5] 毛卫民,李树索,赵爱民,等. 电磁搅拌对过共晶 Al-Si 合金初生 Si 分布的影响[J]. 金属学报, 2001, 37(7): 781-784.
- [6] 毛为民. 半固态金属成形技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
- [7] 李元东,郝 远,阎峰云,等. 金属半固态组织显微图像分析及实现[J]. 兰州理工大学学报, 2005, 31(6): 17-20.
- [8] Kim W T, Zhang D L, Canter B. Nucleation of solidification in liquid droplets[J]. Metall Trans, 1991, 22A: 24-87.
- [9] Chayong S, Kapranos P, Atkinson H V. Semi-solid processing of aluminum 7075[A]. Proceedings of the 6th International Conference on Semi-Solid of Alloys and Composites[C]. Turin, Italy: Edimet Spa-Via Corfu, 2000. 649-654.
- [10] 路贵民,任栖峰,董 杰,等. 7075Al 合金 LSC 铸锭二次加热中的液固相体积分数[J]. 东北大学学报, 2002, 23(9): 876-879.



* 文章编号:1000-5811(2012)05-0042-04

水溶性甲壳素-丝素复合膜的制备及生物相容性

张 敏¹, 许小玲¹, 孟晓荣²

(1. 陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 西安建筑科技大学 理学院, 陕西 西安 710055)

摘 要:采用水溶性甲壳素 6-O-羟乙基甲壳素(6-O-GC, DS=1.0)与丝素(SF)混合,制备了水溶性均相混合的复合膜,并通过体外细胞培养法研究了其生物相容性.复合膜的表面形貌观察表明:均相混合的复合膜表面比单纯膜分布均匀、平坦光滑;红外光谱(FT-IR)证明了均相混合的复合膜中两种天然高分子之间形成了氢键结合,成为均一的混合体;人皮肤纤维芽细胞在复合膜上能正常生长、增殖和分化,表明 6-O-GC/SF 复合膜具有良好的生物相容性,是一种有应用前景的生物组织再生膜材料.

关键词:水溶性甲壳素;丝素;生物相容性;表面观察;相互作用

中图法分类号:X783.4

文献标识码:A

Study on preparation of water-soluble chitin and SF composite membrane and biological compatibility

ZHANG Min¹, XU Xiao-ling¹, MENG Xiao-rong²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: The homogeneous mixture of water-soluble composite films were prepared by 6-O-hydroxyethyl chitin (6-O-GC, DS=1.0) with silk fibroin (SF). In vitro biocompatibility of the films was also studied. The surface morphology observation of composite films revealed that the surface of the homogeneous mixed composite films were more uniform distributed and glossy than pure films; The Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) demonstrated that the two natural polymer molecules of the composite films were combined with hydrogen bond and became a homogeneous mixture and biological response of people skin fiber buds cells on the mixture membranes were nice, indicated that the 6-O-GC/SF blend films have excellent biocompatibility which should be a promising biomaterial for tissue regeneration.

Key words: water-soluble chitin; silk fibroin; biocompatibility; surface observation; interaction

* 收稿日期:2012-07-16

基金项目:陕西科技大学科研创新团队项目(TD10-01)

作者简介:张 敏(1958—),女,甘肃兰州人,教授,博士生导师,研究方向:可生物降解高分子材料的降解和机理

0 引言

甲壳素、壳聚糖及其衍生物具有独特的无毒、无害和抗菌性能,其生物相容性好,具有消炎,不过敏、能促进伤口愈合等优异的生物特性^[1,2]。目前,国内外也已开发了甲壳质类医用敷料、医用缝合纤维、妇婴用纺织品等^[3,4],但在实际应用中,壳聚糖纤维也会出现临床好转反应等生物相容性问题,甲壳素、壳聚糖无法完全替代生物机体的组织。丝素(Silk Febrion)是蚕丝脱胶后的部分,是含有 18 种氨基酸的复合蛋白质,是具有优良生物相容性的天然高分子^[5],近年来由于 SF 出色的生物相容性,引起了人们对蚕丝基础及应用研究的密切关注^[6],但是 SF 在作为医用创伤材料临床使用时柔润性好但强度不足。为了改善 SF 膜的性能,本文制备了水溶性甲壳素(6-O-GC, DS=1.0)与 SF 均匀混合制膜,用亲水性的甲壳素衍生物来改善 SF 的结构特性和力学性能,以求抑制高结晶度的 SF 固体微观结构的形成和结晶构造的转变,达到稳定结构的 SF,使得复合膜有更好地相容性和柔软性。这将为仿生化材料和纤维在医用材料的研究和应用提供了基础实验的优化方法和可靠依据。

1 材料、仪器和实验方法

1.1 材料

甲壳素(Chitin) (DDA=85.7%, $M_w=27 \times 10^4$, Nihonkayaku 公司,日本东京);丝素蛋白(Silk Fibroin);日本农林水产省蚕丝昆虫研究所提供;初代皮肤纤维芽细胞(取自新生儿和二十岁年轻女性);皮肤纤维芽细胞基础培养基(Medium 106SM-106-500S);低血清增值添加剂(LSGS S-003-10);抗菌剂(PSA 溶液 R-004-10);其他试剂均为分析纯(天津试剂厂),使用前未精制。

1.2 仪器

电子显微镜(SEM), JSM-6301F (Olympus Co., Ltd., Tokyo);原子间力扫描探针显微镜(AFM), NVB100 (Olympus Co., Ltd., Tokyo);傅里叶红外光谱仪(FT-IR), FT-IR 8900 (Jasco Co., Ltd., Tokyo)。

1.3 实验方法

1.3.1 丝素蛋白 SF 水溶液的制备

将蚕茧按文献^[7]的方法处理,首先除去丝胶,

得到丝素蛋白,并制成 2% (w/w) 的丝素蛋白水溶液作为制膜溶液。

1.3.2 6-O-羟乙基甲壳素(6-O-GC)水溶液的制备

将壳聚糖按文献^[8]的方法,先进行 2 位乙酰化(取代度 DS=1.0),得到再生甲壳素,再在 6 位进行羟乙基取代,得到可溶于水,收率为 82% 的 6-O-羟乙基化甲壳素(取代度 DS=1.0),然后制成 2% (w/w) 透明的水溶液用于制膜。

1.3.3 6-O-GC/SF 复合膜的制备

将浓度均为 2% (w/w) 的 6-O-GC 水溶液与 SF 水溶液分别以 80:20、70:30、60:40、50:50、40:60、30:70 (v/v) 的比例均匀混合,在 PFA 容器中流延,室温,湿度 60% 条件下缓慢干燥,得到厚度约为 10 μm 的薄膜。

1.3.4 在 6-O-GC/SF 复合膜上培养人皮肤纤维芽细胞

选用孔径为 100~120 μm 的 6-O-GC/SF 复合膜。在 6-O-GC/SF 复合膜上培养 37 $^{\circ}\text{C}$ 解冻后的成活率为 85% (数量 100 万) 的新生儿初代皮肤纤维芽细胞和年轻妇女初代皮肤纤维芽细胞,以 5×10^5 个/孔接种至复合膜上。培养基用人皮肤纤维芽细胞基础培养基,使用前进行消毒处理,并向其中加入 LSGS 和 PSA 溶液。取 10 mL 带细胞的培养液放入培养皿中,放入 37 $^{\circ}\text{C}$ 的培养箱中培养约 10 天,当细胞形成 80% 时,脱出并用倒置显微镜观察培养后细胞的生长过程并进行细胞计数。

2 结果与讨论

2.1 6-O-GC/SF 复合膜的化学结构表征

使用 FT-IR 对 6-O-GC/SF 复合膜的化学结构进行了表征。如图 1 所示,6-O-GC (7') 在 1 658 (酰胺 I) cm^{-1} 、1 560 (酰胺 II) cm^{-1} 有吸收;纯 SF 在 1 658 (酰胺 I)、1 544 (酰胺 II) 有吸收;然而 6-O-GC/SF 复合膜 (4'-6') 在酰胺 I 有 1 656 cm^{-1} 和 1 625 cm^{-1} 两个吸收峰;酰胺 II 的吸收由 1 544 变成 1 551 cm^{-1} 。

这说明:复合膜中除了 6-O-GC 的酰胺 I 1 656 cm^{-1} 的吸收外, SF 无规则卷曲 α -螺旋构象的在酰胺 I 处特征峰消失,与 6-O-GC 复合后 SF 转变成 β -折叠构象,得到了 1 625 (酰胺 I) cm^{-1} 的吸收峰。另外,复合物中 6-O-GC 的酰胺 II 在 3 295 cm^{-1} 、SF 的酰胺 II 在 3 279 cm^{-1} 有相应吸收;并

且随着 6-O-GC 添加量的增大,酰胺 II 的吸收向高场移动,说明了 6-O-GC 与 SF 两者之间存在着分子间氢键作用. 纯的 6-O-GC 膜在 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,060\text{ cm}^{-1}$ 处出现 C-O 的伸缩振动峰,说明甲壳素 6 位上成功引入了羟乙基,并且与 SF 复合后振动峰稍有偏移,峰强度有所减弱,表明 6-O-GC 与 SF 之间形成分子之间氢键,使得分子间距减小形成紧密结合,呈现良好的相容性.

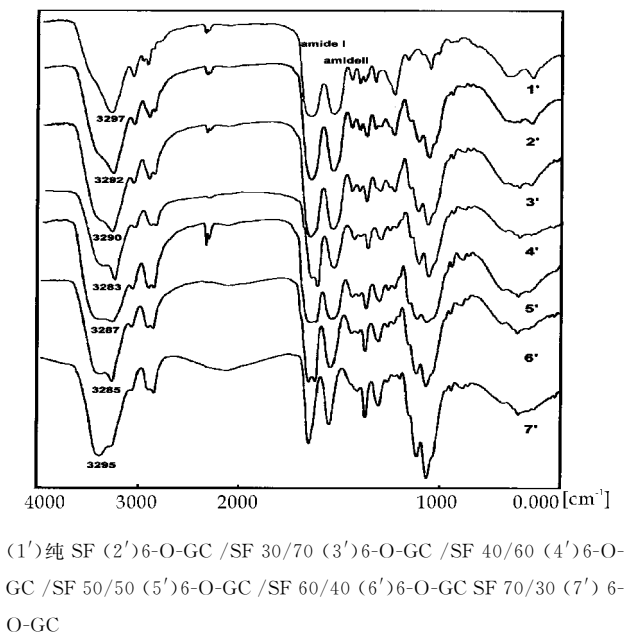


图 1 6-O-GC /SF 共混膜的红外图

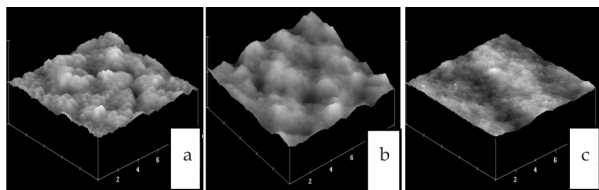
2.2 6-O-GC/SF 膜的表面形貌观察

图 2 所示为 6-O-GC 与 SF 复合膜 AFM 表面形貌观察,表明:图 2(a)为纯 SF 膜的蛋白质呈螺旋立体结构,表面凹凸不平,说明纯 SF 蛋白质内螺旋结构清晰可见;

图 2(b)为纯 6-O-GC 膜,多糖单分子呈现六元环正反相连的结构,两个分子链形成螺旋结构,图中可以明显看出表面翘曲. 由于 6-O-GC 甲壳素的 6 位中引入取代度 1.0 的羟乙基,破坏了甲壳素的分子内氢键,分子之间氢键作用较弱,分散于水中分子之间连接作用减弱,小分子水进入大分子空隙之间,干燥后水份挥发使膜表面不平整;

图 2(c)为 6-O-GC/ SF 50/50 复合膜表面明显比单纯 SF 膜的蛋白质螺旋立体构造和纯 6-O-GC 膜要分布均匀、平坦光滑. 说明在与 SF 混合后,SF 的结构由无规则卷曲向 β -折叠构象转变,两种水溶性高分子链在水中均能够很好地舒展,打开了各自的分子间氢键,打破了分子间的螺旋结构,并通过氢键作用使得两高分子之间形成了有序

排列、连接紧密的均一体系. 而且,混合前后 SF 结构构象的转变,浓度较大的 SF 具有较高的粘度,均有利于与水溶性甲壳素 6-O-GC 外围成囊,使得共混膜的均匀性、规整性提高. 共混膜的拉伸强度和初始拉伸模量均有所改善,并随着 6-O-GC 含量的增加而有所提高.

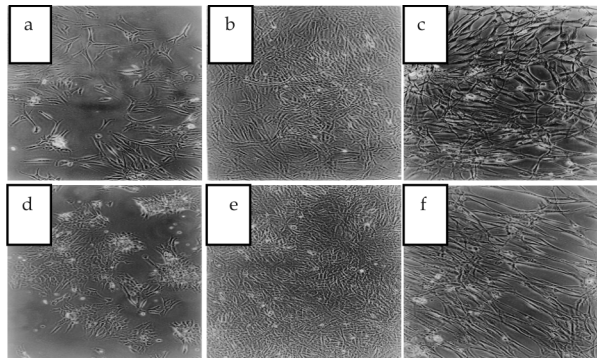


(a)纯 SF (b)pure 6-O-GC (c) 6-O-GC /SF 50/50($10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ nm}$)

图 2 6-O-GC/SF 共混膜表面的 AFM 图像

2.3 人皮肤纤维芽细胞的显微镜观察

如图 3 可以看出复合膜体外作为新生儿初代纤维芽细胞和 20 岁年轻妇女初代纤维芽细胞生长的载体,接种后,细胞基本完成了黏附过程,处于增殖过程中,并逐渐完成了在膜表面的黏附行为. 图(a)、(d)($\times 200$ 倍)中为纤维芽细胞增殖过程,随着时间的延长,细胞在复合膜表面上的黏附数量增多如图(b)、(e)($\times 200$ 倍),细胞大小较均一,胞浆丰富,胞体透明,表明两种纤维芽细胞生长状态均良好;放大的图(c)、(f)($\times 400$ 倍)中可以看出细胞在复合膜表面贴附形态良好,单层基本上融合、铺满整个膜面,呈梭形紧密排列,比较接近人皮肤纤维芽细胞的形态. 这说明表面结构有序、分布均匀的膜材料利于细胞的黏附、生长、增殖及分化,具有良好的生物相容性.



(a)、(b)、(c) 新生儿纤维芽细胞 (d)、(e)、(f) 年轻妇女纤维芽细胞

图 3 6-O-GC /SF 共混膜的细胞培养照片

3 结论

在甲壳素 6 位引入羟乙基制备了取代度为 1

的 6-O-GC 的水溶液,与 SF 水溶液均匀混合,得到了厚度 $10\ \mu\text{m}$ 左右的弹性、柔软度良好的薄膜. 亲水性的 6-O-GC 使 SF 变得更加柔软、具有一定的延展性.

混合后 SF 的结构由无规则卷曲向 β -折叠构象转变,表明 6-O-GC 与 SF 两者之间存在着分子间的氢键作用,高黏度 SF 利于与 6-O-GC 形成更好的结合,使膜的均匀性、规整性提高,膜的强度增加.

体外细胞培养实验,可以看出细胞能够较好地生长和增殖,细胞在 6-O-GC/SF 复合膜上能很好地存活,说明了 6-O-GC/SF 复合膜具有良好的生物相容性,以及良好的医学应用潜能.

参考文献

- [1] Xiaoxia Li, Xueyong Li, Beilei Ke, et al. Cooperative performance of chitin whisker and rectorite fillers on chitosan films[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85(4): 747-752.
- [2] Shigehiro Hirano, Min Zhang, Masuo Nakagawa, et al. Wet spun chitosan-collagen fibers, their chemical N-modifications, and blood compatibility[J]. Biomaterials, 2000, 21(10): 997-1 003.
- [3] Riccardo A. A. Muzzarelli. Chitosan composites with inorganics, morpho-genetic proteins and stem cells, for bone regeneration[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(4): 1 433-1 445.
- [4] Chengdong Ji, Ali Khademhosseini, Fariba Dehghani. Enhancing cell penetration and proliferation in chitosan hydrogels for tissue engineering applications[J]. Biomaterials, 2011, 32(36): 9 719-9 729.
- [5] Shigehiro H, Tamayo N, Min Z, et al. Wet spun blend bio-fibers of cellulose-silk fibroin and cellulose- chitin-silk fibroin[J]. Carbohydr Polym, 2002, 47(2): 121-124.
- [6] Aya N, Yumi T, Nobuko S, et al. Regeneration of the femoral epicondyle on calcium-binding silk scaffolds developed using transgenic silk fibroin produced by transgenic silkworm[J]. Acta Biomaterialia, 2011, 7(3): 1 192 - 1 201.
- [7] Min Zhang, Hiroshi Inui, Atsunobu Haga, et al. Structure of chitin and its derivatives and hydrolysis susceptibility by chitinase[J]. Seric. Sci. Jpn, 2000, 69(2): 97-103.
- [8] Shigehiro Hirano, Min Zhang, Hideki Yamane, et al. Chemical modification and some aligned composites of chitosan in a filament state[J]. Macromol. Biosci, 2003, 3(10): 620-628.
- [9] Kroon R E, Ahmed H A A Seed, Ntwaeaborwa O M. Luminescence from Ce in so-gel SiO_2 [J]. Physica B-Condens. Matter, 2012, 407(10): 1 595-1 598.
- [10] Gouveia-Neto A S, Da Silva A F, Bueno L A. Luminescent features of sol-gel derived rare-earth multi-doped oxyfluoride nano-structured phosphors for white LED application [J]. J. Lumin. , 2012, 132(2): 299-304.
- [11] Ahmed H A A Seed, Ntwaeaborwa O M, Gusowski M A. D-5(3) \rightarrow F-7(J) emission of Tb doped sol-gel silica[J]. Physica B-Condens. Matter, 2012, 407(10): 1 653-1 655.
- [12] Yin L X, Huang J F, Huang Y, et al. Orientation growth and optical properties of Sm_2O_3 thin films[J]. Chin. Ceram. Commun. , 2010, 105-106: 345-347.
- [13] Praveena R, Venkatramu V, Babu P, et al. Fluorescence spectroscopy of Sm^{3+} ions in P_2O_5 - PbO - Nb_2O_5 glasses [J]. Physica B-Condens. Matter, 2008, 403(19-20): 3 527-3 534.
- [14] Qiao Y P, Zhu Z F, Zhang Y B. Tunable white emitting in ternary Ce/Tb/Sm codoped $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses [J]. Acta Phys.-Chim. Sin. , 2012, 28(3): 706-710.
- [15] Qiao Y P, Zhu Z F, Hua S J. Study on photoluminescence property for $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass doped with Sm_2O_3 [J]. J. Funct. Mater. , 2012, 43(3): 363-366.

(上接第 29 页)



* 文章编号:1000-5811(2012)05-0046-04

Ni₂P 微球的溶剂热合成与表征

刘淑玲, 李 淑, 李苗苗, 闫 路, 程芳玲, 杜经武

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以氯化镍作为镍源,无水乙醇和水作为混合溶剂,采用硬脂酸钠辅助的溶剂热法成功地制备了 Ni₂P 微球. X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分别对所制备样品的结构、形貌进行了表征. 结果表明:所制备的 Ni₂P 具有纯的六方相结构,形状为微球,其直径介于 2~4 μm 之间. 硬脂酸钠用量、反应温度、反应时间及溶剂配比等对样品尺寸、形貌及微球形成过程等均有一定的影响. 通过对比实验得出 Ni₂P 微球的最佳条件是硬脂酸钠的质量百分数为 0.42%, V_{H₂O} : V_{Ethanol} = 1 : 1, 反应温度为 180 °C, 反应时间 12 h.

关键词:磷化物; Ni₂P 微球; 溶剂热; 加氢脱硫/脱氮

中图法分类号:O611.4

文献标识码: A

Solvothermal synthesis and characterization of Ni₂P microspheres

LIU Shu-ling, LI Shu, LI Miao-miao, YAN Lu, CHENG Fang-ling, DU Jing-wu

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

Abstract: In this paper, Ni₂P microspheres were synthesized successfully via a solvothermal method, using Nickel chloride as Ni-source, ethanol/water as the solvent, and sodium stearate as the surfactant. The products were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the as-prepared nickel phosphide (Ni₂P) microspheres were pure hexagonal phase and the diameter was between 2 and 4 μm. Furthermore, the effects of the experimental parameters (such as the amount of surfactant, reaction time, reaction temperature and solvent ratio) on the products were also investigated. It was found that the optimum preparation conditions were that mass percentage of sodium stearate was 0.42%, V_{H₂O} : V_{Ethanol} = 1 : 1, reaction temperature was 180 °C and reaction time was 12 h.

Key words: phosphides; Ni₂P microspheres; solvothermal; hydrodesulfurization/denitrogenation

* 收稿日期:2012-06-12

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2011K07-13);陕西省教育厅科研计划项目(11JK0602);陕西省轻化工助剂重点实验室科技计划项目(11JS022);咸阳市科研计划项目(2011K09-09);陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-15);陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:刘淑玲(1961—),女,山西大同人,副教授,博士,研究方向:功能纳米材料的合成

0 引言

过渡金属磷化物是一种高活性、高稳定性和具有抗硫中毒性能的新型催化材料,由于其结构中暴露出更多配位不饱和表面原子数目,且有更高的表面活性位密度,从而具有比氮化物、硫化物更好的催化活性^[1]. 其特殊的结构使它不仅是非常好的热和电导体,具有高硬度和化学稳定性,而且在深度加氢脱硫、脱氮中表现出非常高的选择性.

磷化镍(Ni_2P)是过渡金属磷化物中非常重要的一种,具有多种相态,例如 Ni_2P 、 Ni_3P 、 Ni_5P_2 、 Ni_8P_3 和 Ni_{12}P_5 等^[2-4],它除了可以应用在催化方面(加氢脱硫/脱氮、光催化)^[5,6]外,还是很好的抗腐蚀^[7]、抗磨损^[8]、防水材料^[9]. 目前,制备磷化镍的方法有很多种,如:(1)高温和保护气氛下金属和红磷单质的直接化合;(2)金属卤化物与磷的固态置换反应;(3)金属卤化物与磷化氢的反应;(4)有机金属化合物的分解^[10-12];(5)熔融盐的电解;(6)水热/溶剂热法^[13];(7)金属磷酸盐的还原;(8)过渡金属次磷酸盐热分解;(9)低温等离子体还原法等^[14,15]. 其中,溶剂热法已引起人们的广泛关注,其制备条件温和,产品的形貌和尺寸可控,不仅可制备多种不同形貌和结构的磷化物纳米材料,如枝晶 Ni_2P ^[16]、空心球 Cu_3P ^[17]、海胆状 Co_2P ^[18]等;而且还可以增加体相催化剂的比表面积、分散活性组分,从而使过渡金属磷化物的催化性能得到更好的发挥^[19].

本文以氯化镍为镍源,在表面活性剂硬脂酸钠的辅助下成功地合成了磷化镍(Ni_2P)微球. 该方法操作简单、产量高,以无水乙醇和水作为混合溶剂,成本低且安全环保.

1 实验部分

1.1 样品制备

所用的化学试剂均为分析纯级,水为二次蒸馏水. 实验过程:将 0.475 0 g 氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2 mmol),0.153 0 g 硬脂酸钠(0.5 mmol)和 40 mL 混合溶剂($V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{Ethanol}} = 1 : 1$)加入到 50 mL 的不锈钢反应釜中,充分搅拌后,加入 0.496 0 g 黄磷(P_4 ; 4 mmol),将反应釜封紧,置于恒温烘箱中保持反应温度 180 $^{\circ}\text{C}$,反应 12 h,反应结束后取出反应釜,自然冷却到室温. 将所得黑色沉淀进行抽滤,先用苯洗涤数次,然后依次用乙醇、蒸馏水、乙醇等洗涤,最后将所得产物在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥

6 h.

1.2 样品表征

样品的物相分析采用日本 Rigaku D/Max-3c 型 X 射线粉末衍射仪(X-ray powder diffractometer, XRD)进行检测,采用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$),测试电压 40 Kv,测量角度 2θ 为 $20 \sim 80^{\circ}$. 样品的形貌分析采用 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜(Environmental Scanning Electron Microscopy, ESEM,FEI 公司). X-射线衍射分析和环境扫描电子显微镜所用样品均为所得样品直接测试,不需研磨.

2 结果与讨论

2.1 物相分析

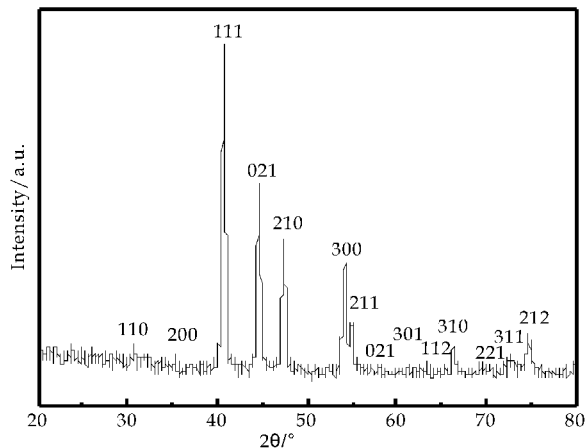
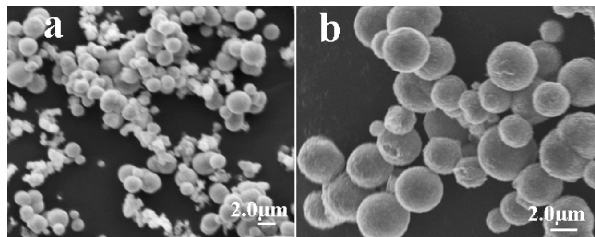


图1 磷化镍(Ni_2P)的 X-射线衍射图谱

图1为所得磷化镍(Ni_2P)微球的 XRD 谱图. 图中所有衍射峰都可以指标化为六方相结构的磷化镍,衍射峰尖锐表明产物具有较高的结晶度. 经计算其晶格常数为 $a = 5.862 \text{ \AA}$, $c = 3.372 \text{ \AA}$,与 JCPDS 卡片报道值相一致(JCPDS card No. 65-3544). 没有其它的杂质如单质磷、镍、氧化镍或磷酸盐等出现,说明产物的纯度较好.

2.2 形貌分析



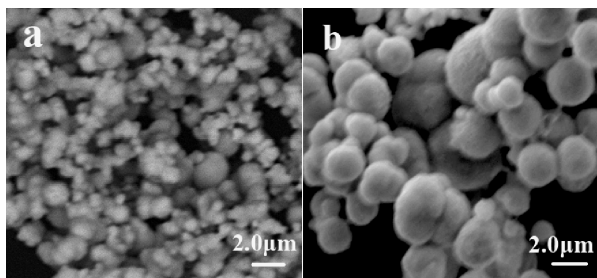
(a)低倍数下的电镜照片;(b)高倍数下的电镜照片

图2 磷化镍(Ni_2P)微球的扫描电镜照片

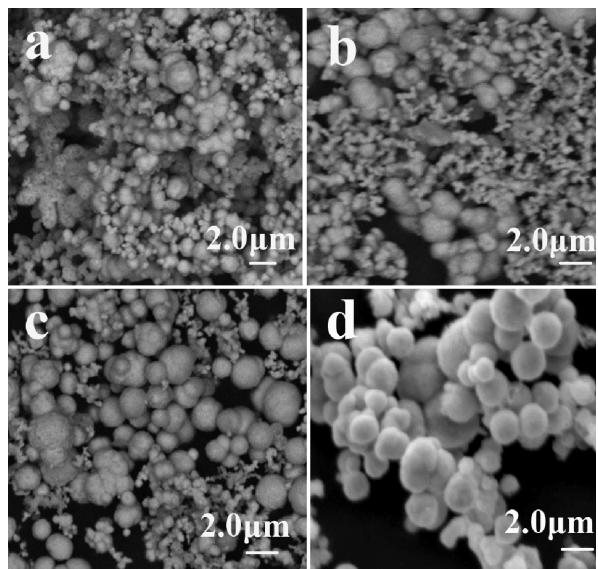
图2(a)是磷化镍(Ni_2P)在低倍数下的扫描电镜图片. 从图上可以看到,产品形状主要是球形,其

表面较光滑,产率占到 90%,但球的尺寸不太均匀,直径范围介于 2~4 μm . 这一结果与图 2(b)在高倍数下得到的扫描电镜图片结果一致.

表面活性剂具有定向吸附于物质表面,使其表面性质发生变化的性质^[20]. 在反应中,考察了硬脂酸钠对样品形貌的影响. 图 3(a)是无硬脂酸钠的情况下得到的磷化镍(Ni_2P)电镜图片,从图上可以看出,没有微球的出现,只有一些无规则粒子,且团聚现象较严重. 图 3(b)是当硬脂酸钠用量为 0.153 0 g 时的图片,可以观察到绝大多数为磷化镍(Ni_2P)微球,而且增加或减少硬脂酸钠的量都不能出现这样的结果. 这可能是由于硬脂酸钠的量少,起不到辅助的作用;而用量大,导致溶液的粘度大,反应的传质受阻,导致形状不均匀,甚至部分颗粒团聚.



(a)无硬脂酸钠 (b)硬脂酸钠 0.153 g
图 3 有无表面活性剂存在
下样品的扫描电镜照片



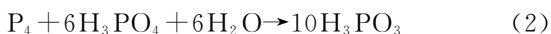
(a)3 h (b)6 h (c)9 h (d)12 h

图 4 不同时间得到的磷化镍(Ni_2P)
微球的扫描电镜照片

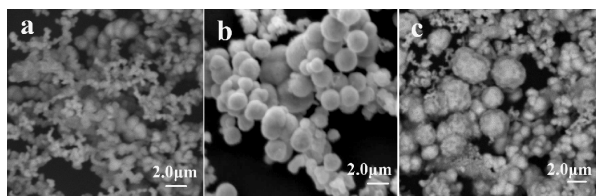
图 4 是当反应温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 时,在不同反应时间下考察了 Ni_2P 微球的形成过程所获得的 SEM 照片. 从图 4(a)中可以观察到大部分为不规则的

小颗粒,尺寸较小,也有极少量的球形结构存在,且球的表面较粗糙;随着反应时间的延长(如图 4(b)所示),小颗粒的数量有所减少,同时微球的数量明显的增加,与 3 h 的产物相比,球形的尺寸并没有很大的变化,部分球的表面变得较光滑一些;随着反应时间的继续增加(如图 4(c)所示),球形颗粒数目增加且尺寸逐渐变大,部分的小球表面变得光滑;当反应时间增加至 12 h 时(如图 4(d)所示),90%以上的产品为球形且表面光滑,与 9 h 的产品相比,无规则的小颗粒已消失. 因此确定制备 Ni_2P 的最佳反应时间为 12 h.

从上述的实验结果中,可以推测出 Ni_2P 微球颗粒的形成机理. 首先,在反应的初期,黄磷在一定温度和压力下发生歧化反应释放出 PH_3 . 我们知道, PH_3 是一种还原性气体,它可以把溶液中的 Ni^{2+} 还原为原子 Ni. 接下来,高活性的 Ni 原子与体系中的黄磷发生反应,从而生成 Ni_2P 纳米晶,随着反应的进行,生成 Ni_2P 纳米晶在表面活性剂的辅助作用下,通过 Ostwald 熟化,体系中的小颗粒逐渐溶解,供给大颗粒的生长. 最终,小颗粒消失,大颗粒生成,从而得到了球形结构. 而反应中副产物 H_3PO_3 和 H_3PO_4 的继续反应,不仅增加了体系中的 PH_3 ,而且加速了镍离子与 PH_3 的反应,直到其中一种原料耗尽为止. 其反应方程式^[21]如下:



在本实验体系中,反应温度和混合溶剂配比都对 Ni_2P 微球的形成起着不可忽视的作用. 当反应温度小于 140 $^{\circ}\text{C}$,几乎无产物生成;随着反应温度的升高,产物的粒径增大,微球的量也逐渐增多,因此最佳反应温度为 180 $^{\circ}\text{C}$. 溶剂的物理化学性质能直接影响起始原料和中间体的溶解性、反应性和扩散行为. 当反应体系中混合溶剂的配比发生变化时,产物的形貌和尺寸也会随之发生变化. 为了了解混合溶剂的对比对磷化镍微球形成的影响,图 5 为实验在同等条件下,改变溶剂的配比得到的扫描电镜图片. 从图 5 可以看出,当溶剂体积比 $V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{Ethanol}} = 1 : 2$ 时,产物主要是一些不规则体,球很少;而当 $V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{Ethanol}} = 2 : 1$ 时,产品主要为球形的结构,与图 5(b)相比,其表面比较粗糙,球的体积较大;图 5(b)是溶剂配比为 1 : 1 时得到的产品中球形结构比较多,而且表面比较光滑,尺寸也更加均匀. 因此,在本反应体系中,溶剂的最佳配比为 $V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{Ethanol}} = 1 : 1$.



(a) $V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{Ethanol}} = 1 : 2$; (b) $V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{Ethanol}} = 1 : 1$; (c) $V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{Ethanol}} = 2 : 1$

图5 不同溶剂配比得到样品的扫描电镜照片

3 结束语

在硬脂酸钠的辅助作用下,采用溶剂热法在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下成功地制备了直径介于 $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 之间的高纯磷化镍(Ni_2P)微球。通过研究反应条件对 Ni_2P 微球的影响,发现硬脂酸钠的用量、溶剂配比、温度、时间等实验参数对产品的形貌和尺寸均有一定的影响,并初步探讨了微球的形成机理。最后得出制备磷化镍(Ni_2P)微球的最佳实验条件为:硬脂酸钠的质量百分数为 0.42% , $V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{Ethanol}} = 1 : 1$, 温度 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 12 h 。

参考文献

- [1] 孙福侠,李 灿. 过渡金属磷化物的加氢精制催化性能研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2005, 21(6): 1-11.
- [2] Abu I I, Smith K J. The effect of cobalt addition to bulk MoP and Ni_2P catalysts for the hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzo-thiophene[J]. J. Catal., 2006, 241(2): 356-366.
- [3] Oyama S T, Clark P, Wang X, et al. Structural characterization of tungsten phosphide (WP) hydrotreating catalysts by X-ray absorption spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. J. Phys. Chem. B, 2002, 106(8): 1 913-1 920.
- [4] Yang S F, Liang C H, Prins R. Preparation and hydro-treating activity of unsupported nickel phosphide with high surface area[J]. J. Catal., 2006, 241(2): 465-469.
- [5] Cecilia J A, Infantes-Molina A, Rodriguez-Castellon E, et al. A novel method for preparing an active nickel phosphide catalyst for HDS of dibenzothiophene [J]. J. Catal., 2009, 263(1): 4-15.
- [6] Li J, Ni Y H, Liao K M, et al. Hydrothermal synthesis of Ni_{12}P_5 hollow microspheres, characterization and photocatalytic degradation property[J]. J. Colloid Interface Sci., 2009, 332(1): 231-236.
- [7] Su H L, Xie Y, Li B, et al. A simple, convenient, mild solvothermal route to nanocrystalline Cu_3P and Ni_2P [J]. Solid State Ionics., 1999, 122(1-4): 157-160.
- [8] Liu J W, Chen X Y, Shao M W, et al. Surfactant-aided

solvothermal synthesis of dinickel phosphide nano-crystallites using red phosphorus as starting materials[J]. J. Cryst. Growth, 2003, 252(1): 297-301.

- [9] Chen W Y, Duh J G. Microstructure evaluation and strengthening mechanism of Ni-P-W alloy coatings[J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 177/178(1): 312-316.
- [10] Park J, Koo B, Hwang Y, et al. Novel synthesis of magnetic Fe_2P nanorods from thermal decomposition of continuously delivered precursors using a syringe pump [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43(17): 2 282-2 285.
- [11] Qian C, Kim F, Ma L, et al. Solution-phase synthesis of single-crystalline iron phosphide nanorods/nanowires [J]. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(4): 1 195-1 198.
- [12] Park J, Koo B, Yoon K Y, et al. Syntheses, structure, and derivatization of potassium complexes of penta(organo)[60]fullerene-monoanion, -dianion, and -trianion into hepta- and octa(organo)fullerenes[J]. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127(23): 8 433-8 440.
- [13] 冯 怡, 马天翼, 刘 蕾, 等. 无机纳米晶的形貌调控及生长机理研究[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39(9): 864-886.
- [14] Guan J, Wang Y, Qin M, et al. Synthesis of transition-metal phosphides from oxidic precursors by reduction in hydrogen plasma[J]. J. Solid State Chem., 2009, 182(6): 1 550-1 555.
- [15] Wang A, Qin M, Guan J, et al. The synthesis of metal phosphides: reduction of oxide precursors in a hydrogen plasma[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47(32): 6 052-6 054.
- [16] Liu S L, Liu X Z, Xu L Q, et al. Controlled synthesis and characterization of nickel phosphide nanocrystal[J]. J. Cryst. Growth, 2007, 304(2): 430-434.
- [17] Liu S L, Qian Y T, Xu L Q. Synthesis and characterization of hollow spherical copper phosphide (Cu_3P) nanoparticles[J]. Solid State Commun., 2009, 149(11): 438-440.
- [18] Ni Y H, Li J, Zhang L, et al. Urchin-like Co_2P nanocrystals: synthesis, characterization, influencing factors and photocatalytic degradation property[J]. Mat. Res. Bull., 2009, 44(5): 1 166-1 172.
- [19] 刘理华, 李广慈, 刘 迪. 过渡金属磷化物的制备和催化性能研究[J]. 化学进展, 2010, 22(9): 1 702-1 703.
- [20] 金 盈, 吴友吉, 陶 锋. 硫化铋纳米晶的水热合成及表征[J]. 安徽工程科技学院学报, 2010, 25(3): 9-11.
- [21] 李人东, 蒋福康. 过渡金属磷化物的制备和催化性能研究[J]. 中国工程科学, 2003, 5(3): 6-14.



* 文章编号:1000-5811(2012)05-0050-03

部分非共轭聚合物折射率定量结构性质关系研究

仝建波, 徐夏梦, 陈 洋, 程芳玲, 杜经武

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:对部分非共轭聚合物折射率的定量结构性质关系(QSPR)研究具有重要意义. 采用分子电性作用失量表征各个聚合物分子的结构单体, 运用多元线性回归建立定量结构性质相关模型, 同时用逐步回归结合统计检测筛选模型变量, 建立了各个聚合物分子的折射率与其结构间的模型方程. 另外使用内部及外部双重验证的办法深入分析和检验模型的稳定性, 这类聚合物模型的复相关系数(R_{cum})、留一法交互校验复相关系数(R_{CV})和外部样本校验复相关系数(Q_{ext})分别为 0.916、0.884、0.923. 表明用分子电性作用失量表征非共轭聚合物分子结构信息较好, 所建 QSPR 模型的稳定性和预测能力良好.

关键词:定量结构性质关系; 分子电性作用失量; 非共轭聚合物; 折射率

中图法分类号:O641

文献标识码:A

QSPR study on part of the refractive index of the polymer

TONG Jian-bo, XU Xia-meng, CHEN Yang, CHENG Fang-ling, DU Jing-wu

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

Abstract: Study on quantitative structure-property relationship of part of the unconjugated polymers would be important in researching for polymers. The molecular electronegativity-interaction vector (MEIV) was used to describe the chemical structures of 121 polymers. To study the molecular structure in forecasting of the refractive index of unconjugated polymers, the multiple linear regression models were created with variable screening by the step-wise multiple regression technique and statistics. Then the models examined by both internal and external validation on their stability. The correlation coefficients of the built models, leave-one-out (LOO) cross-validation and predicted values versus experimental ones of external samples are 0.916, 0.884 and 0.923. Satisfactory results showed that information related to activity of unconjugated polymers could preferably be expressed by MEIV.

Key words: quantitative structure-property relationship (QSPR); molecular electronegativity-interaction vector (MEIV); unconjugated polymers; refractive index

0 引言

聚合物作为材料科学的重要研究内容^[1], 在日

常生活中的应用越来越广泛, 对其一些重要性质的测试非常重要, 通过实验方法对其进行一一测试已不太现实, 建立其分子结构与化合物性质之间的定

* 收稿日期: 2012-06-21

基金项目: 陕西省教育厅科研计划项目(12JK0629, 11JK0602); 榆林市科技计划项目; 陕西科技大学研究生创新基金项目; 国家自然科学基金项目(21275094); 陕西省科技厅科技计划项目(2011K07-13); 陕西省轻工助剂重点实验室科技计划项目(11JS022); 咸阳市科研计划项目(2011K09-09); 陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-15)

作者简介: 仝建波(1975-), 男, 山西怀仁人, 副教授, 博士, 研究方向: 能源化工、药物化学、食品化学

量关系并藉此预测其它化合物的性质^[2,3],长期以来一直是化学家、药学家和环境科学家所关注的研究领域.众所周知,折射率 n 是真空中光速与该物质中的光速之比,它是聚合物的一种基本光学性质^[4],直接与其他的光学、电学和磁学性质(比如电导、绝对介电率、磁化率等)相联系.折射率被广泛用于材料科学^[5,6],它可以指示出一种聚合物能否应用于特定目的.因而建立聚合物折射率的定量结构性质关系,不仅有助于深入了解聚合物结构性质间的关系,也有重要的实用价值,尤其对尚未合成出来的聚合物.具体以部分非共轭聚合物单体为研究对象^[7],获得其折射率性质参数,利用分子电性作用矢量表征分子结构,建立非共轭聚合物与折射率间关系,并预测聚合物及其性质,取得了较好的结果.

1 原理及方法

取 121 种非共轭聚合物为样本^[7],包括聚烯烃、聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚醚、聚酰胺、聚碳酸酯等.因为折射率受到温度的影响,故所有 589 nm 处的折射率的实验值都是在室温条件下测定的.由于聚合物的原子数目巨大,且分子量的不确定性,对其整体结构的描述难以实现,因此用聚合物的单体作为替代模型结构来进行描述,并与其折射率间建立关系,以得到一个稳定性较好的数学模型.

分子电性作用矢量是在分子电性距离矢量^[8,9]的基础上改进后,提出的更能准确、全面反映二维分子结构的一种描述子.下面介绍几个相关概念.原子类型:有机分子常见原子为 H、C、N、O、S、F、Cl、Br、I 等其大都处于元素周期表中 I A、IV A、V A、VI A、VII A 族.按照周期表族的定义,同一族的元素具有相似的化学性质,因此将原子按其所属周期表的族进行分类是较为简单且化学意义明确的做法.由此将有机物中常见原子分为 5 类(1:H;2:C;3:N、P;4:O、S;5:F、Cl、Br、I);原子相对电性(ARE);通常将分子中的原子看作是没有体积且带有电荷的质点,原子之间通过化学键传递电性而发生相互作用.此外,参照定义电负性是指不同原子吸引电子能力的相对大小,其在一定程度上反映了分子内部电荷分布情况.因此,这里使用 Pauling 电负性作为原子的电性标度,进一步规定计算中取原子的 ARE 值,即原子相对于碳原子 Pauling 电负性的比值.例如氧原子相对电性为:AREO=PEO/PEC=1.349 0.原子相对键距:由

于分子中原子的相互作用是随其连接距离的增加而迅速减小,因此可以将原子的作用距离看作是连接它们的最短键距而忽略其它连接路径.为达到数据统一目的,这里仿照 ARE 处理办法将 C-C 单键键长视为分子电性作用矢量的标准键长,而其它化学键键长与其比值就为相对键长(RBL).例如 C-O 单键相对键长为:RBLC-O = BLC-O/BLC-C = 0.928 6.进一步将分子中原子相对键距定义为连接两原子最短路径中所有化学键 RBL 之和.

分子体系中原子是以带有一定数量电荷的微观质点形式存在,电荷之间相互作用构成分子内部结构特征支配方式.而这种分子内部微观作用又以相应物化性质在物质宏观状态上表现出来.描述点电荷相互作用基本公式为库仑定律.利用该定律可表达分子内部电荷作用方式.本研究通过将常见原子类型按元素周期表的族划分为 5 类,由于具有不同化学性质的各类原子之间相互作用所产生的效果必然有所差异,因此将各类作用情况视为不同的描述分量加以区分.最终得到 15 个分子电性作用矢量描述子表示为 1-1、1-2、1-3、1-4、1-5、2-2、2-3、2-4、2-5、3-3、3-4、3-5、4-4、4-5、5-5 原子作用方式.其计算如下:

$$V_{kl} = \sum_{i \in k} \sum_{j \in l} \frac{ARE_i \cdot ARE_j}{ARB_{ij}^2} (1 \leq k \leq l \leq 5) \quad (1)$$

式中 k, l 是指原子类型(共 5 类),原子 i, j 分别属于第 k 类原子和第 l 类原子;ARE 为原子相对电性大小;ARB_{ij} 表示原子 i, j 之间的距离(以相对键长表示),是从原子 i 通过一个或多个化学键连接到原子 j 的所有路径中各个相对键长加和的最小值. MEIV 共有 15 个元素(或称 15 个结构描述子):
 $v_{11}, v_{12}, v_{13}, v_{14}, v_{15}, v_{22}, v_{23}, v_{24}, v_{25}, v_{33}, v_{34}, v_{35},$
 v_{44}, v_{45}, v_{55} 简写成 $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8,$
 $X_9, X_{10}, X_{11}, X_{12}, X_{13}, X_{14}, X_{15}.$

2 结果与讨论

选用的 121 个非共轭聚合物及其折射率的实验值取自文献.建立的多元线性回归方程是对样本的统计分析,模型的拟合能力和预测能力可以用一些统计指标来评价.拟合能力的评价指标有复相关系数 R_{cum} 、标准偏差 SD 、统计量 F 等.模型 R_{cum} 和 F 越高, SD 越小,模型的拟合能力越强.对于建立多元线型回归模型的最终目的是预测未知化合物的性质,因此模型的预测能力比拟合能力更为重要.模型的拟合能力强并不等于预测能力也强,有时甚至会很弱,这就是所谓的过拟合现象.因此定

量构效关系模型的验证是构效关系研究中不可或缺的重要环节. 其中留一法的复相关系数 R_{cum} 是目前使用较广的一种, 然而 Tropsha^[10-12] 等提出: R_{cum} 值的大小与模型预测能力并无多大关系, 评价模型的预测能力可以用 Q_{ext} 来衡量^[13,14]:

$$Q_{ext} = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^{test} (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^{test} (y_i - \bar{y}_{tr})^2}} \quad (2)$$

上式中, y_i 为测试集样本中的实验值, \hat{y}_i 为测试集样本的预测值, \bar{y}_{tr} 为训练集样本实验值的平均值. 对于 121 个非共轭聚合物, 本文选取后 24 个化合物为测试集样本, 并以剩余的 97 个作为训练集, 采用多元线性回归方程建模. 留一法验证后, 再逐步回归筛选变量, 所得 13 个最优结构描述子为 $X_9, X_6, X_1, X_3, X_{15}, X_5, X_4, X_{14}, X_{13}, X_8, X_1, X_2, X_7$. 在多元线性回归建模中, 随变量个数 m 增加, 复相关系数 R_{cum} 逐渐增加, 标准偏差 SD 逐渐降低, 表明模型对内部样本的估计能力在逐渐改善; 另外, 交互检验预测过程中, 随 m 增加, R_{CV} 逐渐增加, SD_{CV} 逐渐减小, 另外每一步建模所得到的复相关系数 R_{cum} 和交互校验的复相关系数 R_{CV} 随变量引入的变化情况都能通过计算得出.

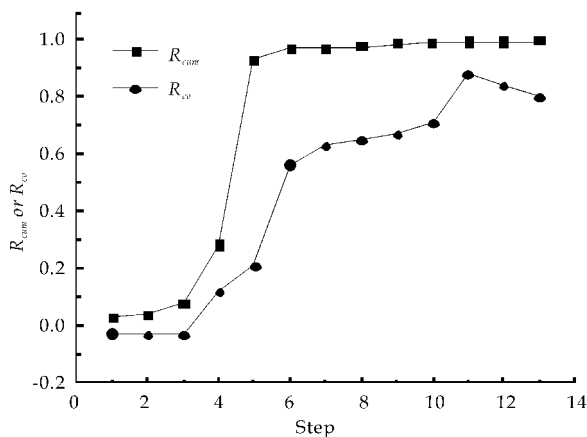


图 1 96 个训练集中非共轭聚合物逐步回归 R_{cum} 与 R_{CV}

当 $m = 11$ 时, R_{CV} 出现最大值 (0.884), SD_{CV} 保持最小值 (1.308), 此时模型最为稳定且具有对外部样本最佳的预测能力 (如图 1 所示). 通过以上分析, 可知选用 11 个变量建立方程最好, 其模型为:

$$Y = 1.482 - 0.025 \times X_1 + 0.010 \times X_2 - 0.008 \times X_3 + 0.012 \times X_4 + 0.044 \times X_5 + 0.026 \times X_6 + 0.002 \times X_7 - 0.003 \times X_8 + 0.018 \times X_9 - 0.004 \times X_{10} + 0.009 \times X_{11}$$

$N = 97$ $R_{cum} = 0.916$ $SD = 0.021$ $F = 36.707$
运用上述模型预测 97 个训练集及 24 测试集样本的折射率, 将计算结果与实验值进行对比 (如图 2 所示).

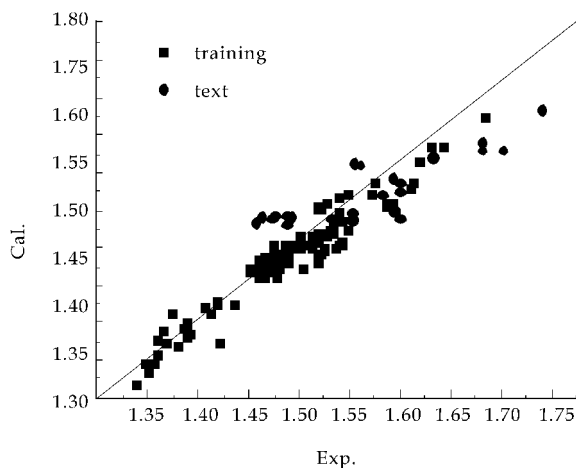


图 2 MLR 模型对 97 个内部样本集估计值及对 24 个外部样本集预测值与实验值相关情况

模型的验证是 QSPR 研究中不可或缺的重要环节. 对于一个优秀的模型, 不但要求其对外部样本有较好的估算结果, 更应当对外部样本有较强的预测能力. 内部采用留一法检验, 其复相关系数 (R_{cum}) 为 0.916; 对外部样本的预测能力用 Q_{ext} 来衡量, $Q_{ext} = 0.923$. 内外部检验的结果均表明, 所建立模型的精确性和稳定性较好且计算简单、易懂.

3 结束语

利用分子电性作用矢量建立的模型, 通过原子的相对电负性和相对距离去描述部分非共轭聚合物的分子结构, 计算简单, 结构参数的取值完全来自分子本身的结构, 不需要加入任何经验性的性质参数或校正参数, 较为客观. 通过计算所得的 11 个 MEIV 描述子与其折射率呈高度相关, 结果表明用 MEIV 建立的定量结构性质关系模型的预测能力良好.

参考文献

- [1] 许 杰. 聚合物光子学材料的定量结构-性质关系研究及其在光纤波导设计中的应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2006: 17-20.

(下转第 61 页)



* 文章编号:1000-5811(2012)05-0053-04

硅烷偶联剂改性水性丙烯酸酯乳液的制备及性能

张 昭¹, 陈 华¹, 樊国栋¹, 李阿峰¹, 赵 琪¹, 李会宁²

(1. 陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 肇庆千江高新材料科技有限公司, 广东 肇庆 526238)

摘 要:以丙烯酸丁酯(BA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸(AA)和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)为单体, 过硫酸铵为引发剂, 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)为复合乳化剂, 采用半连续乳液聚合法合成了复合胶黏剂乳液。采用红外光谱对聚合物结构进行了表征, 热重分析研究了聚合物胶膜的热稳定性。接触角的测定表征了聚合物膜的表面性能。研究了反应温度, 引发剂和乳化剂用量等因素的影响。结果表明, 聚合反应速率随着反应温度的提高而加快。随着引发剂和乳化剂用量的增加, 乳液的粒径减小, 乳液更加稳定。硅改性后的聚合物具有较好的耐水性和热稳定性。

关键词:乳液聚合; 有机硅; 丙烯酸酯; 乳液粒径

中图法分类号:TQ630

文献标识码:A

Preparation and properties of waterborne organosilicone modified acrylate latex

ZHANG Zhao¹, CHEN Hua¹, FAN Guo-dong¹, LI A-feng¹, ZHAO Qi¹, LI Hui-ning²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Zhaoqing Rivers High-Tech Materials Co., Ltd., Zhaoqing 526238, China)

Abstract: A kind of adhesive emulsion was prepared by emulsion polymerization, in which methyl methacrylate, butyl acrylate, acrylic acid and methacryloxy propyl trimethoxyl silane (KH-570) as monomers. sodium dodecyl benzene sulfonate and alkylphenol ethoxylates(OP-10) as emulsifiers, ammonium persulfate as initiator. The factors of influence on kinetics of emulsion polymerization were studied. FT-IR was used to confirm the molecule structure. TG was used to characterized latex film's heat stability. Surface properties of the latex film were measured by contact angle measurements. The results showed that the latex particle size was decreased with increasing emulsifier and initiator. Temperature had great effect on the rate of polymerization. The rate grew up dramatically with the increase of reaction temperature. The hydrophobic and oleophobic performance increased with increasing the concentration of KH-570. The latex modified by KH-570 had excellent thermal property.

Key words: emulsion polymerization; organic silicone; acrylate; particle size

* 收稿日期:2012-07-18

基金项目:陕西省科技攻关项目(2008K07-32);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ06-07)

作者简介:张 昭(1963—),女,江苏沛县人,高工,研究方向:水性树脂的合成与应用

0 引言

丙烯酸酯乳液具有良好的附着力、耐候性,因其性能优异而应用广泛^[1-3],目前丙烯酸酯主要是溶剂型的,对环境污染较大,而水性丙烯酸酯的耐水性和稳定性较差,有机硅具有低能表面的优点,将含硅基团引入到丙烯酸酯复合物中不仅可以保持原有的成膜性和耐候性,还能有效地提高胶膜的稳定性,弥补了丙烯酸酯稳定性差、耐水性差的缺点^[4-6].

作者采用半连续乳液聚合法,以丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷为单体,过硫酸铵为引发剂,以十二烷基苯磺酸钠和烷基酚聚氧乙烯醚为复合乳化剂,合成了核壳复合乳液.通过红外光谱、接触角等测试手段对制得的乳液结构及乳液胶膜的性能进行了研究,研究发现硅烷偶联剂改性的水性丙烯酸酯胶黏剂耐水性和稳定性都有显著提高.

1 实验部分

1.1 仪器及原料

ZEN3690 型激光粒度仪,英国 Malvern 公司;JJ-1 精密电动搅拌器,常州国华电器有限公司;Q500 热重分析仪,美国 TA 公司;VECTOR 22 傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克公司.

甲基丙烯酸甲酯(MMA),化学纯,天津博迪化工股份有限公司;丙烯酸丁酯(BA),化学纯,天津红岩试剂厂;丙烯酸(AA),分析纯,天津红岩试剂厂;十二烷基苯磺酸钠(SDBS),化学纯,天津福晨化学试剂厂;烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10),化学纯,国药集团化学试剂有限公司; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570),工业品国药集团化学试剂有限公司;碳酸氢钠,化学纯,西安化学试剂厂;过硫酸铵(APS),分析纯,天津红岩试剂厂;氨水,分析纯,西安三浦精细化工厂.

1.2 乳液制备

在装有搅拌器、冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计的四口瓶中加入一定量的乳化剂和去离子水,搅拌均匀,再加入计量的单体,高速搅拌一段时间后得到单体预乳化液,备用.在装有搅拌器、冷凝管、恒压滴液漏斗、温度计的四口瓶中加入去离子水和乳

化剂,搅拌均匀,滴加部分核单体预乳化液、引发剂溶液和缓冲溶液,逐步升温到 70 °C,待乳液泛蓝光后开始滴加剩余核单体和引发剂溶液,1 h 内滴加完毕,并 75 °C 保温 1 h.然后滴加壳单体预乳液和引发剂溶液,1 h 内滴加完毕,并 80 °C 保温 1 h.待乳液冷至室温,加入氨水,调节 pH 为 7~8,过滤后即得到产物.

1.3 测试与表征

1.3.1 转化率的测定

用滴管定时从聚合体系中取出一定量的乳液加入到对苯二酚溶液的碘量瓶中,然后在 100 °C 真空干燥箱中恒温至恒重.

$$C(\%) = \frac{(m_2 - m_0)/(m_1 - m_0) - M}{N} \times 100\%$$

式中, m_0 为对苯二酚的质量, m_1 、 m_2 为乳液烘干前后阻聚剂和乳液的总质量, M 为聚合物中不挥发组分的质量分数, N 为单体的质量分数.

1.3.2 红外光谱测试

将合成的乳液倾倒在聚四氟乙烯板上,自然成膜,在真空干燥箱中 40 °C 干燥 24 h,进行红外测试.

1.3.3 耐水性测试

按国标 GB/T1733-93,在马口铁板制备涂膜试板,在玻璃水槽中加入去离子水,调节水温 23 °C 左右,将三块试板放入其中,并使每块石板长度 2/3 浸泡其中,72 h 后,取出试板,用滤纸吸干,观察记录是否有失光、生锈、气泡等现象.三块板中至少两块板无异常即合格.

1.3.4 接触角测定

用接触角测量仪分别测定水和二碘甲烷在复合物涂膜表面的接触角,测量时取 5 个不同部位取平均值.

1.3.5 热重分析

采用热重分析仪对涂膜进行分析.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对乳液聚合反应速率的影响

图 1 显示了不同的反应温度与转化率之间的曲线关系.从图 1 中可以看出,聚合反应的转化率随着温度的升高而增大,当温度升高到 75 °C,转化率提升不明显.温度的升高,使得引发剂分解速率常数增大,自由基生成速率增大,从而使聚合速率

加快.当聚合温度为 75 ℃时,反应进行 150 min 转化率达到 89 %,温度继续升高,转化率变化不大.当反应温度升高到 85 ℃时,分子运动加快,反应剧烈导致容易凝胶;同时,随反应温度升高乳胶粒表面吸附的水化层分子热运动也加剧,从而导致水化层变薄,乳胶粒间空间位阻下降.

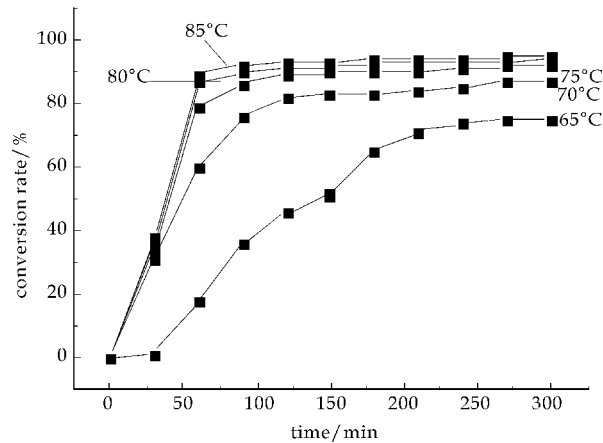


图 1 温度对转化率的影响

2.2 引发剂用量对乳液粒径的影响

在合成工艺不变,仅改变引发剂用量,得到乳液粒径尺寸和分布,如表 1 所示.由表 1 可知,随着引发剂用量的增加,乳液粒径逐渐减小.

表 1 引发剂用量对乳液粒径的影响

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /(m%)	dv/nm	dn/nm	dv/dn	乳液外观
0.45	153.1	75.4	2.03	分层
0.50	141.3	71.6	1.97	分层
0.55	121.7	62.4	1.94	白色
0.60	114.4	59.3	1.91	泛蓝光
0.65	101.6	53.4	1.89	泛蓝光

(dv 为体均粒径, dn 为数均粒径, dv/dn 为多分散指数)

对于过硫酸铵水溶性引发剂而言,它在本聚合反应中有两方面的作用,首先是分解成自由基,引发少量的单体成为一端为带 SO_4^- 亲水端的自由基活性链,一端为带自由电子疏水段,自由基活性链在水相中扩散进入乳胶粒或者胶束引发聚合.随着引发剂的用量增大,自由基浓度也随之增大,而单体浓度一定的条件下,生成的乳胶粒数目就多,成核粒子也多,进入乳胶粒的单体就会减少,因此生成的粒子粒径会减小.

2.3 乳化剂用量对乳液性能的影响

采用不同含量十二烷基苯磺酸钠(SDBS)得到乳液性能测试结果见表 2.

表 2 乳化剂用量对乳液粒径的影响

SDBS /(m%)	凝胶率 /%	吸水率 /%	粘度 /(mPa·s)	外观
1.4	0.03	5.1	80.2	白色
1.7	0.31	6.8	292.4	白色
2.0	0.57	9.3	324.8	稍泛蓝
2.3	0.89	0.89	351.3	泛蓝
2.6	1.62	19.6	383.2	泛蓝

从表 2 可以看出,随着乳化剂用量的增大,反应凝胶率、吸水率、粘度都有所升高.增加乳化剂用量,乳化剂分子聚集形成的胶束就会增多,更容易捕捉到初级自由基.反应进行的顺利,过多的乳化剂形成的胶束数量增大,捕捉的初级自由基显著增大,造成单体的乳胶粒碰撞的机会显著增大,反应容易凝胶.虽然单体聚合较为充分,但过多的乳化剂在涂膜表面上会造成涂膜的耐水性显著降低.

2.4 复合物的疏水疏油性能

分别采用将水和二碘甲烷滴在待测样上,测得的接触角如图 2 所示.

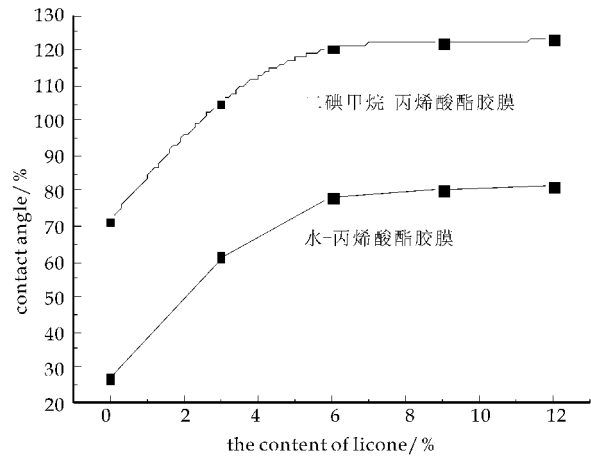


图 2 硅改性丙烯酸酯接触角

从图 2 中可以看出,随着硅单体含量的增加,涂膜对水和二碘甲烷的接触角都增大比较明显,当硅含量为 6% 时对水和二碘甲烷的接触角分别达到 78.3° 和 120.3°,显示出良好的疏水疏油性能.表明硅改性的丙烯酸树脂涂膜具有较好的疏水疏油性能.随着硅含量的增加,接触角增大很缓慢,由于较强的分子取向作用使得含硅链段在共聚物表面富集,共聚物疏水疏油性能增大.但随着硅含量继续增大,接触角趋于平缓,这是因为硅含量继续增大使得共聚物表面和空气界面间的含硅链段分布趋于饱和,物质处于热力学平衡状态,即使增加硅含量,表面硅含量基本不会增加.

2.5 红外光谱表征

图 3 为乳液的红外光谱图.从红外图可以看

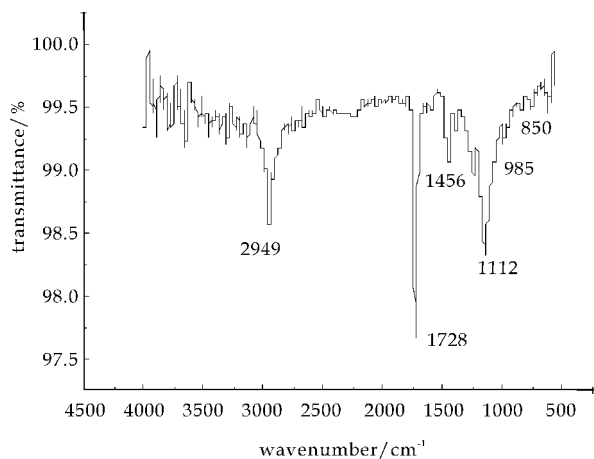


图 3 乳液的红外光谱图

出, $1\,728\text{ cm}^{-1}$ 出现丙烯酸酯类羰基的伸缩振动峰, $3\,439\text{ cm}^{-1}$ 出现羟基的伸缩振动峰, 在 $1\,112\text{ cm}^{-1}$ 出现 C—O—C 的非对称伸缩振动吸收峰, 在 985 cm^{-1} 出现 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰, 850 cm^{-1} 出现 $\text{—Si(OCH}_3)_2\text{—}$ 链节的特征吸收峰. 说明聚合物中含有硅氧烷和丙烯酸酯成分. 在 $1\,680\text{ cm}^{-1}$ 处没有出现碳碳双键伸缩振动峰, 在 $3\,107\text{ cm}^{-1}$ 处没有出现 —C=C—H 的 C—H 伸缩振动峰, $1\,456\text{ cm}^{-1}$ 出现饱和 C—H 面内弯曲振动, 证明无双键, 聚合反应完全.

2.6 热重分析

图 4 中 a、b 分别表示未改性的丙烯酸酯和硅改性的丙烯酸酯涂膜的 TG 曲线.

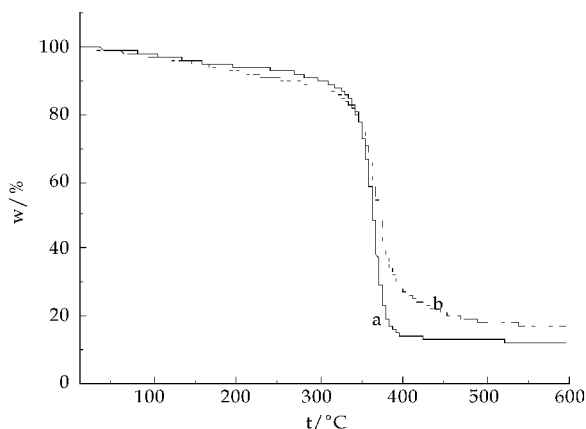


图 4 乳液涂膜的热重图线

由图 4 可知, a 物质最大分解速度明显比 b 物质最大分解速度大, 这是说明硅改性后的丙烯酸酯涂膜耐热稳定性得到了提高, 纯丙烯酸酯热失重起始温度为 $292\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最大分解速率温度为 $365\text{ }^{\circ}\text{C}$, 聚合物 b 因为加入了 KH-570 硅烷偶联剂进行改性, 最大分解速率温度有所提高, 显示出更好的热稳定性. 这主要是因为 KH-570 的引入在聚合物分

子链间形成了键能较大的 Si—O—Si 交联网链, 当聚合物分子受热降解时, 这些高键能网链会使得聚合物分子量减小速率变慢, 从而使整个聚合物的分解温度得到明显的提高. 在相同的失重百分比下, 硅丙共聚物比纯丙共聚物的分解温度高, 由此可见, 用有机硅对丙烯酸酯聚合物进行共聚改性, 确实可有效提高材料的耐热性能.

3 结论

通过半连法制备的有机硅改性丙烯酸酯乳液, 研究了反应温度对聚合反应速率的影响、引发剂和乳化剂用量对乳液性能的影响. 并通过红外光谱对聚合物结构进行了表征, 用热重分析探讨了聚合物胶膜的热稳定性. 结果表明: 聚合反应速率随着反应温度的提高而加快. 乳液的粒径随着引发剂和乳化剂用量的增加而减小. 红外光谱图表明硅烷偶联剂参与了反应, 硅改性后的聚合物具有较好的耐水性能以及较好的热稳定性.

参考文献

- [1] 刘丹丹, 曾辛荣, 李红强, 等. 聚合条件对丙烯酸酯微乳液粒径及其分布的影响[J]. 中国胶黏剂, 2011, 20(1): 22-27.
- [2] 辛松民, 王一路. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 766-790.
- [3] 陈 雪, 李云庆, 王家喜. 有机氟硅改性丙烯酸酯的合成及光固化性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(12): 16-19.
- [4] Zhang Li, Zhang Chen, Li Guo-ming. Synthesis and properties of copolymer microemulsions of siloxane and acrylate with a high solid content[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(2): 851-857.
- [5] Kozakiewicz J, Rociszewski P, Rokicki G. Aqueous dispersions of siloxane-arylic/styrene copolymers for use in coating-Preliminary investigations[J]. Surf Coat Inter, Part B: Coating Transactions, 2001, 84, B4: 243-336.
- [6] Sosa N, Peralta R D, Lopez R G, et al. A comparison of the characteristics of poly(vinyl acetate) latex with high solid content made by emulsion and semi-continuous microemulsion polymerization[J]. Polymer, 2001, 42(16): 6 923-6 928.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0057-05

储层应力敏感性对致密气藏压裂水平井试井分析的影响

徐梦雅, 廖新维, 刘姣姣
(中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249)

摘要:针对致密气藏储层特征,采用解析解与数值解相结合的半解析法,建立了考虑储层应力敏感性和裂缝导流能力的致密砂岩气藏多段压裂水平井渗流数学模型,提出了一种考虑储层应力敏感效应的致密砂岩气藏压裂水平井试井分析方法.通过模型求解,对比分析了不同压裂规模的水平井试井解释压力动态曲线,并明确了储层应力敏感性对压降、压恢试井分析的影响.

关键词:致密气藏; 储层应力敏感性; 压裂水平井; 试井分析

中图法分类号:TE313.8 **文献标识码:**A

Influence of stress sensitivity on well test analysis for fractured horizontal well in tight gas reservoir

XU Meng-ya, LIAO Xin-wei, LIU Jiao-jiao
(MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Based on the geologic characteristics of tight gas reservoir, the paper presents a new approach of fractured horizontal well testing analysis in stress sensitive reservoirs. It uses semi-analytical solution of combination between analytical solution and numerical solution to construct the multi-fractured horizontal well model, in which the stress sensitivity of tight gas reservoir and the fracture conductivity are considered emphatically. According to the proposed model, there is a comparative analysis of the pressure transient curves in different size and parameters of the fractures and the influence of stress sensitivity on the interpretation of both draw-down test and build-up test are identified as well.

Key words: tight gas reservoir; stress sensitivity; fractured horizontal well; well testing analysis

0 引言

储层应力敏感性是指储层物性随有效应力的变化而变化的性质,一般指有效渗透率随有效应力的变化程度.我国致密砂岩气藏分布广泛,资源量巨大,且普遍具有低孔低渗和高应力敏感性等特点,但相当部分储层处于低产低效状态,压裂水平井是其重要的开采手段.近年来,已有众多学者对压裂水平井的非稳态渗流进行了详细研究^[1-3],并在大量实验的基础上对储层应力敏感规律进行了

* 收稿日期:2012-05-31
基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(2011CB707302)
作者简介:徐梦雅(1986—),女,山东东营人,博士,研究方向:油气藏渗流理论及试井分析

总结^[4-6],但鲜有人将二者结合起来.因此,笔者在前人研究的基础上,从致密砂岩气藏的储层特征及渗流机理出发,提出了一种考虑储层应力敏感性的致密砂岩气藏压裂水平井试井分析方法.文章建立并求解了考虑储层应力敏感性和裂缝导流能力的致密砂岩气藏多段压裂水平井渗流数学模型,通过压力动态特征分析,明确了储层应力敏感性对压降、压恢试井分析的影响.

1 致密砂岩气藏储层特征

致密砂岩气藏储层具有极低的孔隙度(3%~12%)和渗透率(一般小于 $0.1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$),受后生成岩作用影响明显,以次生孔隙为主,喉道细小(喉道半径大多小于 $2 \mu\text{m}$),泥质含量高并伴生大量自生粘土,因此产层厚度和岩性都不稳定,在很短距离内就会出现岩性、岩相变化甚至尖灭.资料表明^[7],在一定埋藏深度下,天然裂缝在地下一般呈闭合状态,缝宽多为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$,基本上表现为孔隙渗透特征.这些层往往不压裂无产能,但只要能与裂缝搭配就能形成相对高产,裂缝主要对气体渗流做贡献,裂缝孔隙度一般不会超过2%.从致密砂岩的岩石力学性质分析可知,在应力作用下,岩石孔喉体积及裂缝宽度必然会发生改变,岩石的孔隙度及渗透率也会随之变化.因此,致密砂岩气藏储层孔隙结构复杂,上覆岩石应力变化致使其孔喉发生细微的变化,就可能引起其渗透率相对值的较大变化,从而产生较强的储层应力敏感性^[8].

2 致密气藏压裂水平井不稳定渗流理论

2.1 假设条件

模型假设:(1)水平井所在气藏均质等厚,储层上下封闭,水平方向无限延伸,原始条件下气藏压力处处相等;(2)水平井横向压裂 n_f 条裂缝,裂缝相对井筒对称,缝端封闭,分布均匀,且完全穿透储层;(3)储层初始渗透率为 K_i ,裂缝渗透率为 K_f ,且 $K_f \gg K_i$,沿裂缝存在压降.地层流体先从气藏中流入裂缝,再从裂缝流入井筒,该井以某一恒定产量 q_∞ 进行生产;(4)储层中流体单相可压缩,具有恒定的压缩系数和粘度,流动服从达西定律,且忽略气体的垂向流动,气体呈二维平面流动.

首先引入岩石应力敏感系数^[6],其定义如下:

$$\gamma = \frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{d\psi} \quad (1)$$

通过岩心应力敏感实验可以求得地层的应力敏感渗透率模数,对公式(1)积分可得:

$$K = K_i e^{\gamma(\psi - \psi_i)} \quad (2)$$

以下引入无因次量纲:

$$\begin{aligned} \psi_D(p(x_D, t_D)) &= \frac{2.7143 \times 10^{-2} K_i h T_\infty}{q_\infty T p_\infty} [\psi_i(p) - \psi(p)] \quad (3) \end{aligned}$$

$$t_D = \frac{3.6 K_i}{\phi \mu C_i L_f^2} t \quad (4)$$

$$F_{CD} = \frac{K_f w_f}{K_i L_f} \quad (5)$$

$$\gamma_D = \frac{q_\infty T p_\infty}{8.64 \times 10^{-3} \pi K_i h T_\infty} \cdot \gamma \quad (6)$$

$$q_D(x_D, t_D) = 2L \frac{q(x, t)}{q_w} \quad (7)$$

2.2 裂缝渗流数学模型

由于裂缝面积较小,因此对裂缝不考虑岩石应力敏感效应,仅对地层岩石考虑应力敏感效应.则考虑裂缝面与储层流量相等条件,得到 Laplace 变换后的裂缝内气体渗流数学模型如下:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \bar{\psi}_{lD}}{\partial x_D^2} + \frac{2}{F_{CD}} e^{-\gamma_D \bar{\psi}_{lD}} \frac{\partial \bar{\psi}_{lD}}{\partial y_D} \Big|_{y_{lD}} = 0 & (0 < x_D < 1) \\ \bar{\psi}_{lD}(x_D, y_{lD}, t_D) = 0 & (t_D = 0) \\ \frac{\partial \bar{\psi}_{lD}}{\partial x_D} \Big|_{x_D=0} = -\frac{1}{u} \frac{\pi}{F_{CD}} & (t_D > 0) \\ \bar{q}_{lD}(x_D, u) = -\frac{2}{\pi} e^{-\gamma_D \bar{\psi}_{lD}} \frac{\partial \bar{\psi}_{lD}}{\partial y_D} \Big|_{y_D=y_{lD}} & (t_D > 0) \end{cases} \quad (8)$$

整理得到式(9):

$$\frac{\partial^2 \bar{\psi}_{lD}}{\partial x_D^2} - \frac{\pi}{F_{CD}} \bar{q}_{lD}(x_D, u) = 0 \quad (9)$$

对于有限导流压裂井,沿裂缝方向的无因次流率 $q_D(x_D, t_D)$ 随时间和空间位置变化,因此将裂缝进行离散化处理,如图1所示,使其裂缝 l 等分成 n 小段,假设各小段中流率均匀分布,得裂缝 l 的第 j 单元中心处的压力 $\bar{\psi}_{lD,j}$:

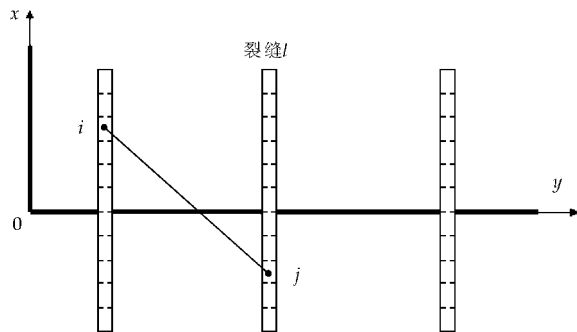


图 1 裂缝离散化示意图^[2]

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_{wD} - \bar{\psi}_{lD,j} + \frac{\pi}{F_{CD}} \left\{ \frac{\Delta x_l^2}{8} \bar{q}_{lD,j} \right. \\ \left. + \sum_{s=1}^{j-1} \bar{q}_{lD,j} \left[\frac{\Delta x_l^2}{2} + \Delta x_l(x_{lD,j} - \Delta x_l \cdot s) \right] \right\} \end{aligned}$$

$$=\frac{\pi}{uF_{CD}}x_{iD,j} \tag{10}$$

式中:

$$l=1,2,3,\cdots,n_f;j=1,2,3,\cdots,n;$$

$$\Delta x_l=\frac{L_{iD}}{n}.$$

2.3 地层渗流数学模型

考虑储层岩石的应力敏感性,建立地层中气体渗流数学模型如式(11)所示:

$$\begin{cases} \frac{1}{r_D}\frac{\partial}{\partial r_D}\left(r_D\frac{\partial\psi_D}{\partial r_D}\right)-\gamma_D\left(\frac{\partial\psi_D}{\partial r_D}\right)^2=e^{\gamma_D\psi_D}\frac{\partial\psi_D}{\partial t_D} \\ \psi_D(r_D,t_D=0)=0 \\ \lim_{r_D\rightarrow 0}\left(r_D\frac{\partial\psi_D}{\partial r_D}\right)=-e^{\gamma_D\psi_D} \\ \lim_{r_D\rightarrow\infty}\psi_D(r_D,t_D)=0 \end{cases} \tag{11}$$

可见公式(11)一个非线性化很强的偏微分方程,难以直接求解.因此引入摄动变换式,如式(12)所示:

$$\psi_D(r_D,t_D)=-\frac{1}{\gamma_D}\ln[1-\gamma_D\eta_D(r_D,t_D)] \tag{12}$$

其中:

$$\begin{cases} \eta_D=\eta_{0D}+\gamma_D\eta_{1D}+\gamma_D^2\eta_{2D}+\cdots \\ \frac{1}{1-\gamma_D\eta_{wD}}=1+\gamma_D\eta_{wD}+\gamma_D^2\eta_{wD}^2+\cdots \\ -\frac{1}{\gamma_D}\ln(1-\gamma_D\eta_D)=\eta_D+\frac{1}{2}\gamma_D\eta_D^2+\cdots \\ -\frac{1}{\gamma_D}\ln(1-\gamma_D\eta_{wD})=\eta_{wD}+\frac{1}{2}\gamma_D\eta_{wD}^2+\cdots \end{cases} \tag{13}$$

由于考虑到较小的无量纲模量,摄动式变换过程取零阶摄动解即可,因此得到 Laplace 变换后的考虑岩石应力敏感性的致密气藏不稳定渗流模型,如公式(14)所示:

$$\begin{cases} \frac{1}{r_D}\frac{\partial}{\partial r_D}\left(r_D\frac{\partial\bar{\eta}_{0D}}{\partial r_D}\right)=u\cdot\bar{\eta}_{0D} \\ \bar{\eta}_{0D}(r_D,t_D=0) \\ \lim_{r_D\rightarrow 0}\left(r_D\frac{\partial\bar{\eta}_{0D}}{\partial r_D}\right)=-\frac{1}{u} \\ \lim_{r_D\rightarrow\infty}\bar{\eta}_{0D}(r_D,t_D)=0 \end{cases} \tag{14}$$

如图 1 所示,将每条裂缝划分为 n 段,共有 $NF=n\times n_f$ 个裂缝单元,则 $\bar{\eta}_{0D,j}$ 为本单元 j 压力加全部其他单元压力干扰之和.假设各裂缝单元流率均匀,单元 i 中心 (x_{Di},y_{Di}) ,流率 \bar{q}_{Di} , i 单元半长 L_{jDi} ,则单元 i 对单元 j 中心产生的压力干扰如式(15):

$$\Delta\bar{\eta}_{0Dij}=\bar{q}_{Di}\times G_{ij} \tag{15}$$

$$G(\eta_{0D})_{ij}=$$

$$\frac{1}{2uL_{jDi}}\int_{-L_{jDi}}^{L_{jDi}}K_0\left(\sqrt{u}\sqrt{(x_{Di}-x_{Dj}-\alpha)^2+(y_{Di}-y_{Dj})^2}\right)d\alpha \tag{16}$$

式中:

$$i=1,2,3,\cdots,NF;$$

$$j=1,2,3,\cdots,NF;$$

根据叠加原理:

$$\bar{\eta}_{0D,j}=\sum_{i=1}^{NF}\bar{q}_{Di}\times G_{ij} \tag{17}$$

定产时流量约束为:

$$\sum_{l=1}^{n_f}(\Delta x_l\cdot\sum_{j=1}^n\bar{q}_{iD,j})=\frac{1}{u} \tag{18}$$

综上,公式(10)、(16)、(17)、(18)共 $n_f\times n+1$ 个方程组,即可数值求解 $\bar{q}_{1D,1},\bar{q}_{1D,2},\cdots,\bar{q}_{1D,N},\cdots,\bar{q}_{n_fD,1},\bar{q}_{n_fD,2},\cdots,\bar{q}_{n_fD,n},\bar{\eta}_{wD}$ 等 $n_f\times n+1$ 个未知数,既而可应用摄动式反变换得到 $\bar{\psi}_{wD}$.

利用式(19)进一步得到包含井储和表皮效应的压力响应 $\bar{\eta}_{wCD}$,最终,应用摄动式反应换得 $\bar{\psi}_{wD0}$:

$$\bar{\eta}_{wCD}=\frac{\bar{\eta}_{wD}+S}{u\{1+u\cdot C_D[\bar{u}\eta_{wD}+S]\}} \tag{19}$$

3 考虑储层应力敏感性的压裂水平井试井分析

3.1 压力动态特征

考虑无限大气藏中水平井存在 3 条正交裂缝,裂缝间距为 200 m 条件下定产生,流体只通过裂缝产出,水平井井筒无流入.对比不同压裂规模的水平井压降试井曲线得到,其压力曲线(如图 2)展现出典型的压力动态,而压力导数曲线则表现出 4 种不同的流动机制特征(如图 3)^[2]:

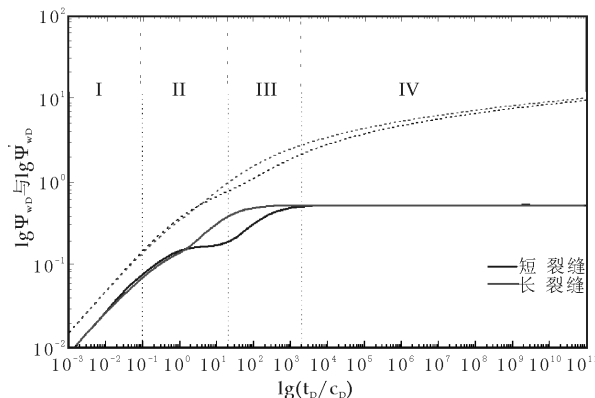


图 2 不同压裂规模的水平井压降曲线对比图

(1)裂缝线性流.指地层向各条裂缝及裂缝向井筒的线性流动.流动垂直于裂缝面,各条裂缝动态独立,出现压力导数 1/2 的斜率特征.

(2)裂缝拟径向流.当裂缝较短,且间距较大

时,在各裂缝周围形成拟径向流,裂缝较长时则不产生.随着裂缝端部流动扩展,各条裂缝产生的压力波及范围近似为圆形,缝间干扰尚未出现,显示压力导数水平段 $1/2N_f$ 特征,该流动期取决于裂缝的长度和空间分布.

(3)系统线性流.指在流动后期,若边缘很远且裂缝较短时,产生相互平行且垂直于水平井轴线的线性流动.

(4)系统拟径向流.指对于整个气藏,如果生产时间很长,则流体以径向流的形式向水平井及裂缝区域流动.

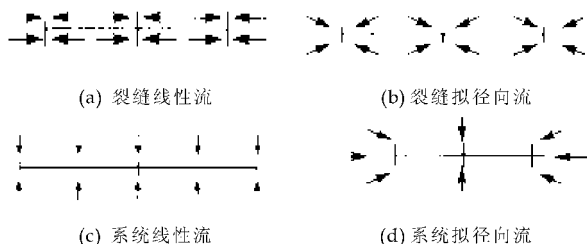


图 3 压裂水平井流动机理示意图

3.2 储层应力敏感性对试井模型特征曲线的影响

从图 4 可以看出,存在与不存在应力敏感效应的均质无限大气藏压裂水平井试井解释模型特征曲线可分两部分来说明:

(1)第 I 阶段为纯井筒储存效应控制阶段,无量纲压力及其导数是一条斜率为 1.0 的直线段.存在与不存在应力敏感效应的均质无限大气藏压裂水平井试井解释模型特征曲线在这一阶段都是一样的.

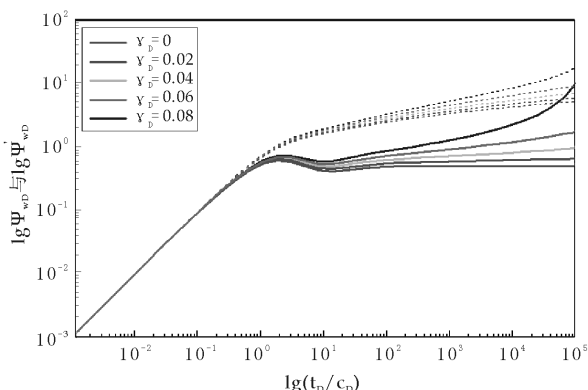


图 4 考虑储层应力敏感性的压裂水平井压降试井曲线图

(2)在第 II 阶段,存在与不存在应力敏感效应的均质无限大气藏压裂水平井试井解释模型特征曲线开始出现差别,随着无量纲应力敏感模量数值的增加,压力及其导数向上翘起,且无量纲渗透率模量数值越大,上翘越明显.这种特征和不存在应力敏感效应的外边界封闭均质气藏试井模型及低

渗透油气藏存在启动压力梯度的情形相类似.

3.3 储层应力敏感性对压恢、压降试井曲线影响

如图 5 所示,储层应力敏感效应对压力恢复试井曲线与压力降落试井曲线特征的影响程度不同.当无量纲应力敏感模数相同时,压降曲线上翘更加明显.由此说明储层应力影响变形不仅是本体变形,因为在储层应力恢复后渗透率不可能恢复.由于致密砂岩气藏的自然产能极低,往往需要经过压裂才能投产,因此在生产过程中会产生裂缝闭合问题.

如图 6 所示,用实验方法将基质砂岩进行造单缝来模拟致密气藏经常开关井所产生的应力敏感性^[8],得到的测试结果说明如果进行大压差开采后,渗透率大大降低,要再恢复产能是不可能的,由此证明该考虑储层应力敏感性的致密气藏压裂水平井试井模型及其结果的正确性.

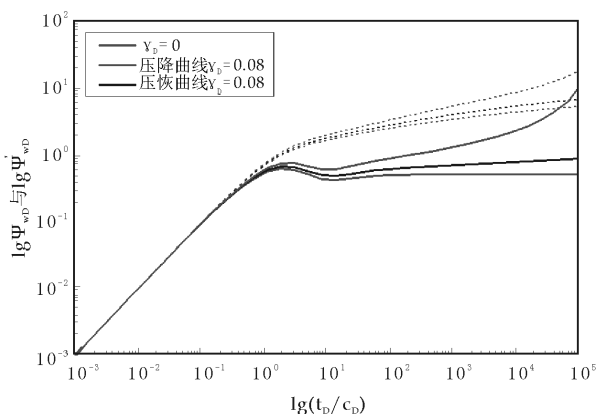


图 5 储层应力敏感性对压恢、压降试井曲线影响对比图

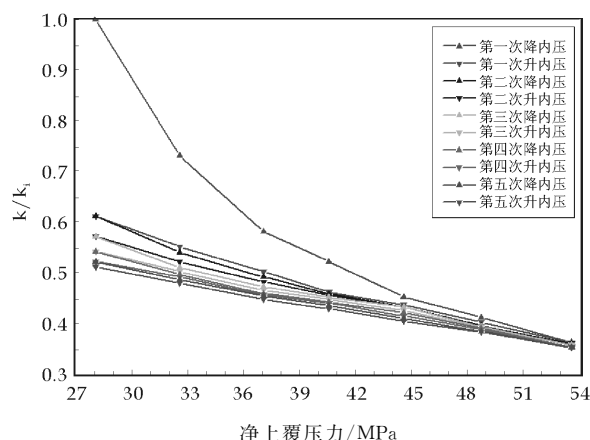


图 6 造缝岩心 5 升 5 降应力敏感性测试结果

4 结论

(1)本文从致密砂岩气藏的储层特征及渗流机理出发,综合运用气藏地质、渗流理论、计算数学

等多方面知识,提出了一种考虑储层应力敏感效应的致密砂岩气藏压裂水平井试井分析方法。

(2)采用解析解与数值解相结合的半解析法,构造了考虑储层应力敏感性和裂缝导流能力的致密砂岩气藏多段压裂水平井渗流数学模型。

(3)对比分析不同压裂规模的水平井试井解释曲线得到:当压裂长裂缝时,压力导数的双对数曲线仅呈现出较为明显的裂缝线性流与系统径向流形态,而压裂短裂缝时,曲线则呈现出四种不同的流动形态。

(4)当储层存在应力敏感效应时,模型所得的双对数压力及其导数曲线向上翘起,且无量纲渗透率模量数值越大,曲线上翘越明显;同时,储层应力敏感效应对压力降落试井曲线形态影响更大,即当无量纲应力敏感模数相同时,压降曲线上翘更加明显,因此致密砂岩气藏进行大压差开采,将对储层产能造成不可恢复的损伤。

符号注释

D 为无因次量; p 为气藏压力,MPa; ψ 为气藏拟压力,MPa²/(mPa·s); ψ_i 为气藏原始拟压力,MPa²/(mPa·s); p_{sc} 为标准状况下压力,MPa,其值为 0.101 325; T 为气藏温度,K; T_{sc} 为标准状况下温度,K,其值为 288.16; h 为气藏厚度,m; L 为

水平井井筒半长,m; L_f 为裂缝长度,m; w_f 为裂缝宽度,m; ϕ 为气藏孔隙度; C_i 为气体压缩系数,MPa⁻¹; μ 为储层条件下气体粘度,mPa·s; q_w 为储层条件下的气体流量,m³/d; q_{sc} 为地面气体产量,m³/d; t 为时间,s; $x_{D,j}$ 为裂缝 l 第 j 段的中点; C_D 为井筒储集系数; S 为表皮因子。

参考文献

[1] R. N. Horne, K. O. Temeng. Relative productivities and pressure transient modeling of horizontal wells with multiple fractures[C]. SPE Middle East Oil Show Bahrain, 1995: 563-574.
[2] 杨 宇. 水平井及压裂水平井测试分析技术研究[D]. 四川:西南石油大学,2009:50-56.
[3] 李树松. 压裂水平井多裂缝系统的试井分析[J]. 大庆石油地质与开发,2006,25(3):67-69.
[4] 罗瑞兰. 岩石应力敏感对苏里格气井产能的影响[J]. 天然气技术,2008,2(6):19-22.
[5] 傅春梅. 应力敏感对苏里格致密低渗气井废弃压力及采收率的影响研究[J]. 岩性油气藏,2009,21(4):96-98.
[6] 戴 强. 应力敏感性对低渗透气藏渗流的影响[J]. 特种油气藏,2008,15(3):65-68.
[7] 李士伦. 低渗致密气藏、凝析气藏开发难点与对策[J]. 新疆石油地质,2004,25(2): 156-159.
[8] 郭 平. 低渗透致密砂岩气藏开发机理研究[M]. 北京:石油工业出版社,2009:79-96.

(上接第 52 页)

[2] 全建波,王 平,李云飞,等. 咪唑衍生物类抗艾滋病药物 3D-QSSR 研究[J]. 原子与分子物理学报,2011,28(1):41-46.
[3] 全建波,车 挺,李云飞,等. 部分有机物蝌蚪麻醉活性的预测[J]. 原子与分子物理学报,2011,28(2):208-212.
[4] 徐聪恩,冯 俊. 玻璃材料折射率及色散的高准确测量[J]. 上海计量测试,2012,229(3):18-23.
[5] 胡金兵,陈家璧,梁斌明,等. 基于正折射率材料的一维负折射率光子晶体[J]. 应用激光,2012,32(1):65-69.
[6] 靳 伟,马 红,孙宇航,等. 基于 Matlab 的棱镜折射率的测定实验的数据处理[J]. 西安邮电学院学报,2011,16(S2):107-110.
[7] Xu J,Chen B,Zhang Q J,et al. Prediction of refractive indices of linear polymers by a four-description QSPR model[J]. Polymer,2004,45(26):8 651-8 659.
[8] Liu S S,Cai S X,Cao C Z,et al. Molecular electronegative distance vector (MEDV) related to 15 properties of alkanes[J]. J. Chem. Inf. Comput. Sci,2000,40(6):1 337-1 348.
[9] 全建波,李云飞,刘淑玲,等. 分子电性作用矢量法取代芳烃的构效关系研究[J]. 原子与分子物理学报,2010,27(5):839-843.
[10] 哈力旦 A,吴成柯,方 勇. 多描述编码技术的新发展[J]. 中国图象图形学报,2005,10(3):275-280.
[11] Tropsha A, Gramatica PG, omar V K. The importance of being earnest: Validation is the absolute essential for successful application and interpretation of QSPR models[J]. QSAR Comb. Sci., 2003,22(1):69-77.
[12] Gramatica P, Pilutti P, Papa E. Validated QSAR prediction of OH tropospheric degradation of VOCs: Splitting into training-test sets and consensus modeling[J]. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 2004, 44(5):1 794-1 802.
[13] 全建波,曾 晖,张生万,等. 原子电性距离矢量用于蒽类化合物核磁共振碳谱的 QSSR 研究[J]. 原子与分子物理学报,2007,24(2):374-378.
[14] 全建波,李云飞,刘淑玲,等. 分子电性作用矢量法用于硝基苯类化合物的毒性研究[J]. 原子与分子物理学报,2010,27(6):1 040-1 044.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0062-05

果胶酶提取大枣多糖的工艺研究

杨 辉, 闫明明

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:本实验利用果胶酶提取大枣多糖,通过响应面法来确定其最佳提取条件,最终确定大枣多糖的最佳工艺条件是:酶加量 0.5 g/10 L、提取温度 52 ℃、提取时间 45 min,在此条件下,多糖的得率为 7.29%.

关键词:大枣多糖;提取;果胶酶;响应面法

中图法分类号:TQ461 **文献标识码:**A

Extraction of jujube polysaccharides with pectinase

YANG Hui, YAN Ming-ming

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

Abstract: In this study, pectinase was used to extract jujube polysaccharide and the extraction conditions were optimized by the response surface methodology. The optimal extraction conditions are following: enzyme dosage is 0.5 g/10 L, the extraction temperature is 52 ℃ and time of extraction is 45 min. Under the optimal conditions the yield of jujube polysaccharides is 7.29%.

Key words: zizyphus jujuba polysaccharide; extract; pectinase; response surface methodology

0 引言

大枣多糖是大枣中重要的生物活性物质,可作为免疫促进剂,能控制细胞的分裂和分化,调节细胞的生长和衰老.可广泛应用于医药、保健品及功能食品,作为绿色生物医药产品具有广阔的市场前景.

目前,大枣多糖的提取研究较多,尚红伟^[1]等利用水提醇沉法进行大枣多糖的提取,石奇^[2]等利用超声波法对大枣多糖的提取进行了研究,林勤保^[3]等分别采用热水浸提、微波和超声波强化等方法提取大枣多糖.

此外,采用酶法提取大枣多糖也有研究,杨云^[4]等分别利用胃蛋白酶、胰蛋白酶和木瓜蛋白酶等对大枣多糖进行提取,得出复合酶 2(先胰蛋白

酶提,后木瓜蛋白酶提)效果最好;石奇^[5]等利用中性蛋白复合酶法对大枣多糖的提取进行了研究;邱承军^[6]等用木瓜蛋白法进行脱蛋白提取大枣多糖,都取得较好的效果,但以上酶法提取的研究对大枣多糖果胶含量高的特性考虑不足,针对这一特点,本文对果胶酶法提取大枣多糖的工艺进行了研究,并以响应面法优化该工艺.响应面法是优化工艺较好的方法,其优点是在试验条件优化过程中可以连续地对试验因素的各个水平进行分析,克服了正交试验只能对一个个孤立的试验点进行分析的缺点.蒋水星^[7]等采用响应面法对大枣多糖的提取工艺进行了优化,但该工艺不是酶法提取.因此,本文的研究可对高效提取大枣多糖提供新的参考.

1 实验材料与方法

* 收稿日期:2012-07-16

作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西户县人,教授,博士生导师,研究方向:发酵工程和生物材料

1.1 原料

陕西省佳县有机烘干枣。

1.2 仪器与设备

分析天平、722 型分光光度计、恒温水浴锅、搅拌机、漩涡混匀器、干燥箱、恒温培养箱、离心机、多功能粉碎机。

1.3 试剂与溶液的配制

(1)葡萄糖、浓硫酸、苯酚、无水乙醇等均为分析试剂,果胶酶。

(2)6%苯酚溶液的配制:称取苯酚 6.000 2 g,加 94 mL 蒸馏水,混匀,避光,冷藏。

(3)葡萄糖标准溶液的配制:精密称取于 105℃烘干至恒重的葡萄糖标准品 0.200 1 g,将其定容到 200 mL 的容量瓶中,得到浓度为 0.100 05 mg/mL 的标准溶液。

1.4 实验方法

1.4.1 大枣含水量的测定

取一定质量大枣(带核),用粉碎机粉碎至颗粒小于 2 mm,准确称取粉碎后大枣 m_1 ,置于 101~105℃干燥箱中,干燥至恒重,称得枣粉 m_2 ,则大枣含水量为: $(m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$ 。

1.4.2 多糖的测定

采用苯酚硫酸法,以葡萄糖为标准样品。

1.4.3 多糖提取率的计算

多糖提取率: $M_2 / M_1 \times 100\%$,其中, M_1 为大枣原料质量(g),以干重计算; M_2 为多糖质量(g)。

1.4.4 大枣多糖提取工艺路线

称取一定质量的烘干枣,以大枣和水比例为 1 : 6 加水,于 90℃水浴搅拌 20 min,破皮,冷却后加入果胶酶酶解一次,然后过滤并离心得上清液,加乙醇使其浓度为 80%,醇沉 4 h,离心,沉淀加水复溶,得到大枣粗多糖。其工艺流程如下:

烘干枣→加水(以干重和水比例为 1 : 6),90℃水浴 20 min,搅拌破皮→冷却,加酶→恒温培养→90℃灭酶 20 min→过滤,离心→上清液加乙醇醇沉 4 h(最终使乙醇浓度为 80%)→离心得粗多糖。

2 结果与分析

2.1 大枣含水量

称得烘干前枣粉重量 m_1 为 2.937 7 g,烘干后枣粉重量 m_2 为 1.832 4 g,则大枣含水量为 37.63%。

2.2 标准曲线的制作

吸取葡萄糖标准溶液 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.

0、1.2 及 1.4 mL,分别加水补至 2.0 mL,然后加入 6%苯酚 1.6 mL 及浓硫酸 7.0 mL,混合均匀后,室温静置 20 min,于 490 nm 测吸光度(A)。以糖的质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标,得标准曲线。其线性回归方程为 $A = 12.011 c - 0.006$,相关系数 $R^2 = 0.997 1$ 。

2.3 果胶酶影响多糖提取的机理

大枣中含有多糖,存在于大枣皮、果肉之中,在水中有一定的溶解度,因此,常常采用水提醇沉法获取大枣多糖。大枣含有大量的胶质类物质,在水浸泡和蒸煮过程中产生胶体溶液,增大了传质阻力,使多糖类物质不易溶解在水中,采用果胶酶酶解使胶质分解,破坏胶体溶液的稳定性,降低大枣提取液的粘度,加速大枣多糖的传质过程,因而,可提高大枣多糖的提取率。

2.4 单因素试验

影响酶提的因素有很多,主要有 pH、酶加量、提取温度及提取时间等,考虑到本研究是和枣酒生产相结合,即提取大枣多糖后的枣泥再进行半固态发酵,然后通过蒸馏生产白兰地酒,而 pH 的调节势必引入缓冲液等化学试剂,影响产品安全性。因此,重点考察剩下的 3 个因素,即取破皮后大枣溶液(去核),每份 100 mL,然后选用酶加量、提取时间和提取温度 3 个对多糖提取有影响的因素,以大枣多糖的吸光度为考察指标进行单因素试验。

2.4.1 酶加量对多糖提取率的影响

在温度 45℃,提取时间 80 min 条件下,考察酶加量对多糖提取率的影响,结果如图 1 所示。

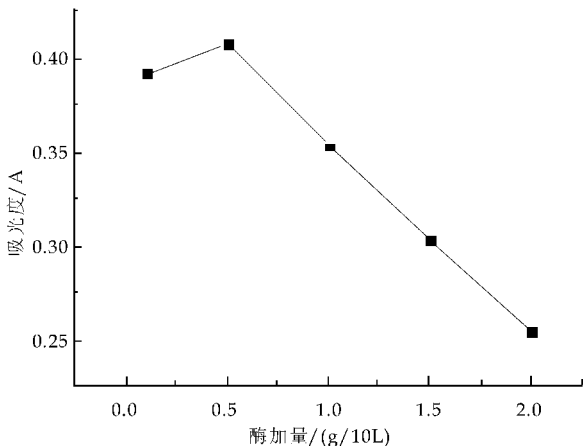


图 1 酶加量对多糖提取率的影响

酶应用于植物多糖提取中,主要是通过酶促反应,借助酶的参与来降低提取体系中的活化能,使整个反应在较低能量水平上进行,易于多糖从原料中释放出来。根据酶促反应,当底物浓度一定时,在一定范围内,随着酶浓度的增加,反应速率加快。据

此本研究中果胶的有效转化随着果胶酶浓度的增加而增加,多糖浸出的阻力减小,促使多糖的提取率随之增大.而当果胶酶浓度远远大于果胶浓度时,酶对整个反应就不仅仅意味着只将底物转化为目标产物,因果胶酶中含有少量其他的酶,还会将多糖转化为非目标产物,从而导致其多糖得率降低.因此,反应存在一个最佳酶用量.从图 1 可以看出,随着酶加量的增加,吸光度是先增加后减小,在酶加量为 0.5 g/10 L 时达到最大.

2.4.2 提取时间对多糖提取率的影响

当提取温度 45 ℃,酶加量为 0.5 g/10 L 时,考察提取时间对多糖提取率的影响,结果如图 2 所示.

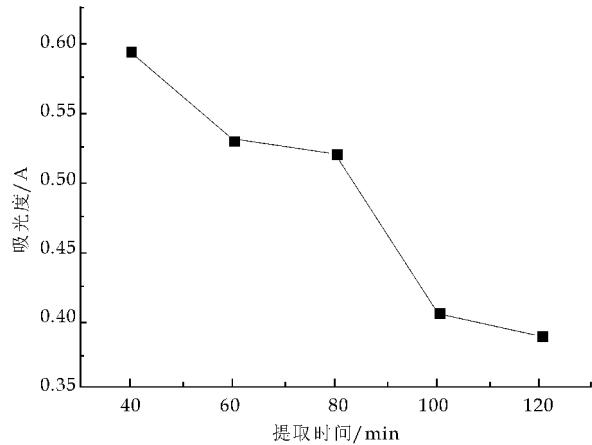


图 2 提取时间对多糖提取率的影响

从图 2 可以看出,在温度和酶加量一定的情况下,随着酶提时间的增加,其吸光度逐渐减小,这表明多糖的浸出过程和时间密切相关.时间过短,不足于降低多糖浸出的阻力,使其从原料中完全溶出,而时间过长又会使溶出的多糖部分或全部被分解掉,导致其提取率降低.

2.4.3 提取温度对多糖提取率的影响

酶加量 0.5 g/10 L,提取时间为 40 min 的情况下,考察不同温度对多糖提取率的影响,结果如图 3 所示.

温度对酶促反应及细胞内分子扩散有双重影响,即未达到酶的最适温度前,温度升高能增加包括酶和底物分子在内的整个溶液体系的能量,既可使细胞内活性分子的运动速度加快,有利于其从细胞内向溶液扩散,又可提供酶促反应所需的热能,使酶的作用加强,进一步促使目标产物从胞内溶出,故这段时间内,多糖的提取率和温度成正相关.然而当温度继续升高,超过酶的最适温度后,将导致维系酶三维结构的多重非共价键(氢键、范德华力等)破裂,使酶部分甚至全部变性,酶促反应受到抑制,从而导致多糖的提取率降低.

从图 3 可以看出,随着温度的升高,多糖的吸光度是先增加后减小,在 50 ℃达到最大,因此其最佳酶活应该在 50 ℃左右.

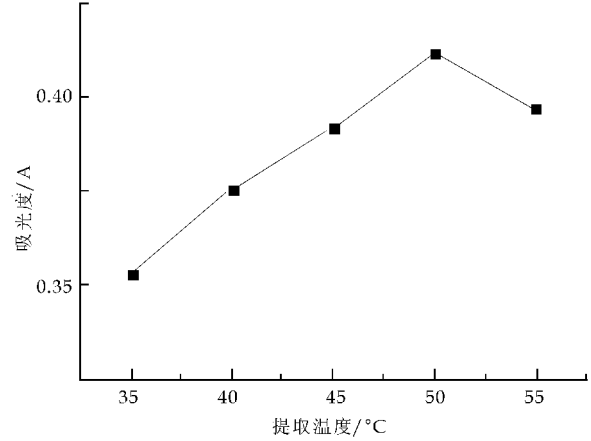


图 3 提取温度对多糖提取率的影响

2.5 响应面试验

2.5.1 响应面分析

根据 Box-Behnken 的中心组合试验设计原理,结合单因素试验结果,选用酶加量(A)、提取时间(B)、提取温度(C)等 3 个对大枣多糖提取率有影响的因素,采用三因素三水平的响应面分析法求取优化的工艺参数,试验因素与水平设计如表 1 所示.

表 1 响应面分析因素与水平

因素	水平		
	-1	0	1
酶加量 A/(g/10 L)	0.1	0.5	0.9
温度 B/℃	45	50	55
时间 C/min	30	60	90

2.5.2 响应面法优化果胶酶提取大枣多糖的工艺

以 A、B、C 为自变量,多糖吸光度为响应值,响应面分析方案与结果如表 2 所示.

表 2 响应面分析方案与结果

实验号	A	B	C	吸光度
1	-1	-1	0	0.336
2	-1	1	0	0.381 3
3	1	-1	0	0.32
4	1	1	0	0.358 5
5	0	-1	-1	0.366
6	0	-1	1	0.338
7	0	1	-1	0.398 3
8	0	1	1	0.378
9	-1	0	-1	0.356 3
10	1	0	-1	0.366
11	-1	0	1	0.392
12	1	0	1	0.307
13	0	0	0	0.397
14	0	0	0	0.401
15	0	0	0	0.41

其中 1~12 是析因试验,13~15 是中心试验,

用来估计实验误差. 用 Design-Expert 软件对响应值和各因素进行多元回归拟合, 得到回归方程:

$$Y=0.402\ 667-0.014\ 263\ A+0.019\ 512\ B-0.008\ 95\ C-0.034\ 233\ AA-0.001\ 7\ AB-0.023$$

$$675\ AC-0.019\ 483\ BB+0.001\ 925\ BC-0.013\ 108\ CC$$

采用 Design-Expert 软件对所得数据进行回归分析, 结果如表 3 所示.

表 3 回归模型方差分析

方差来源	自由度	平方和	均方	F 值	P 值	显著性
A	1	0.001 627	0.001 627	23.257 57	0.004 787	* *
B	1	0.003 046	0.003 046	43.531 01	0.001 202	* *
C	1	0.000 641	0.000 641	9.158 387	0.029 205	*
AA	1	0.004 327	0.004 327	61.841 39	0.000 534	* *
AB	1	0.000 012	0.000 012	0.165 212	0.701 216	
AC	1	0.002 242	0.002 242	32.042 24	0.002 392	* *
BB	1	0.001 402	0.001 402	20.031 22	0.006 545	* *
BC	1	0.000 015	0.000 015	0.211 838	0.664 653	
CC	1	0.000 634	0.000 634	9.067 254	0.029 715	*
模型	9	0.013 285	0.001 476	21.096 18	0.001 841	
误差	5	0.000 35	0.000 07			
总和	14	0.013 635				

注: $R^2=97.43\%$, * 为差异显著 ($P<0.05$), * * 为差异极显著 ($P<0.01$).

由表 3 可知: 一次项中 A 和 B 的偏回归系数极显著, 说明酶加量及提取温度对大枣多糖的得率有极显著影响, C 的偏回归系数显著, 说明时间对大枣多糖得率有显著影响.

采用 Design-Expert 软件根据多元回归拟合分析处理的 3 个因素对大枣多糖提取率的响应面分析结果如图 4~6 所示.

等高线的形状反映出交互效应的强弱趋势. 由图 4~6 可知, 酶加量与提取时间交互作用显著, 提

取时间与温度、提取温度与酶加量交互作用不显著, 与表 3 中交互项 P 值的分析结果一致.

通过对实验结果进行分析, 得到其最佳组合是酶加量 0.5 g/10 L、提取温度 52.5 ℃、提取时间 45 min, 在此条件下, 大枣多糖的理论吸光度是 0.408 3. 验证实验: 在上述响应面分析结果确定的最佳工艺条件下进行 3 次提取实验, 得到大枣多糖的平均吸光度为 0.406 5, 在误差允许范围内. 说明用响应面法优化大枣多糖的提取工艺是可行的.

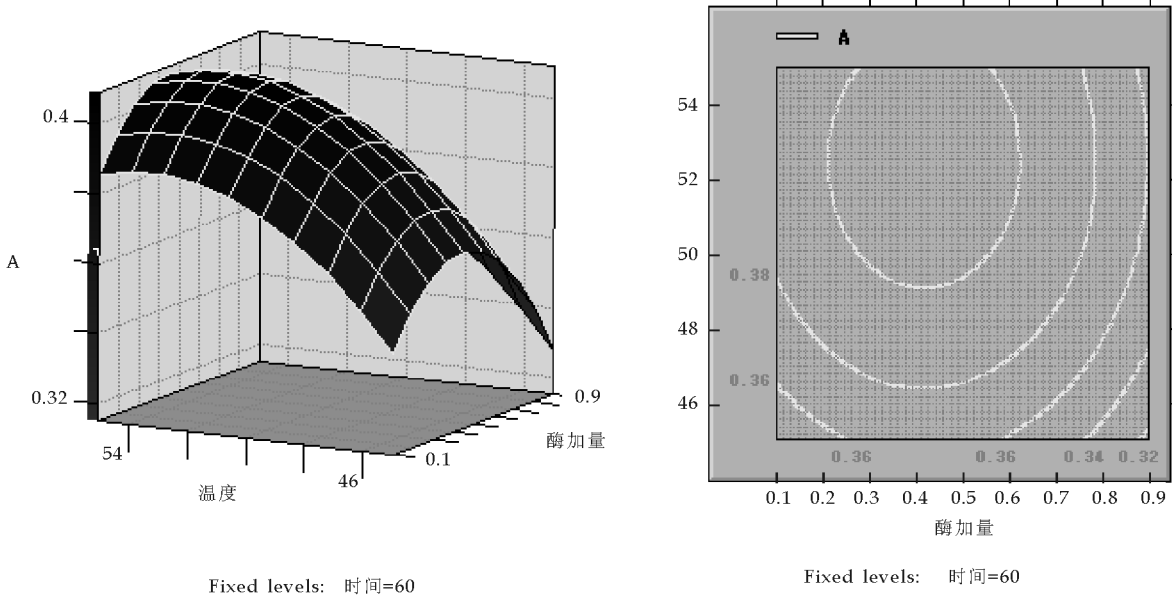


图 4 酶加量和温度对多糖提取率影响的响应面值与等值线

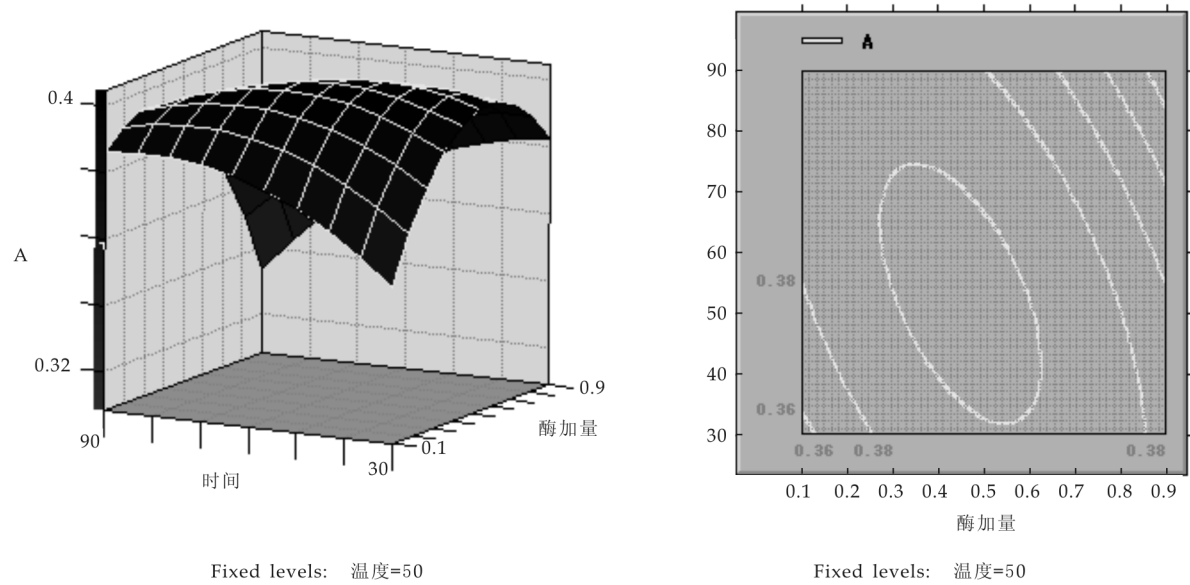


图 5 酶加量和时间对多糖提取率影响的响应面值与等值线

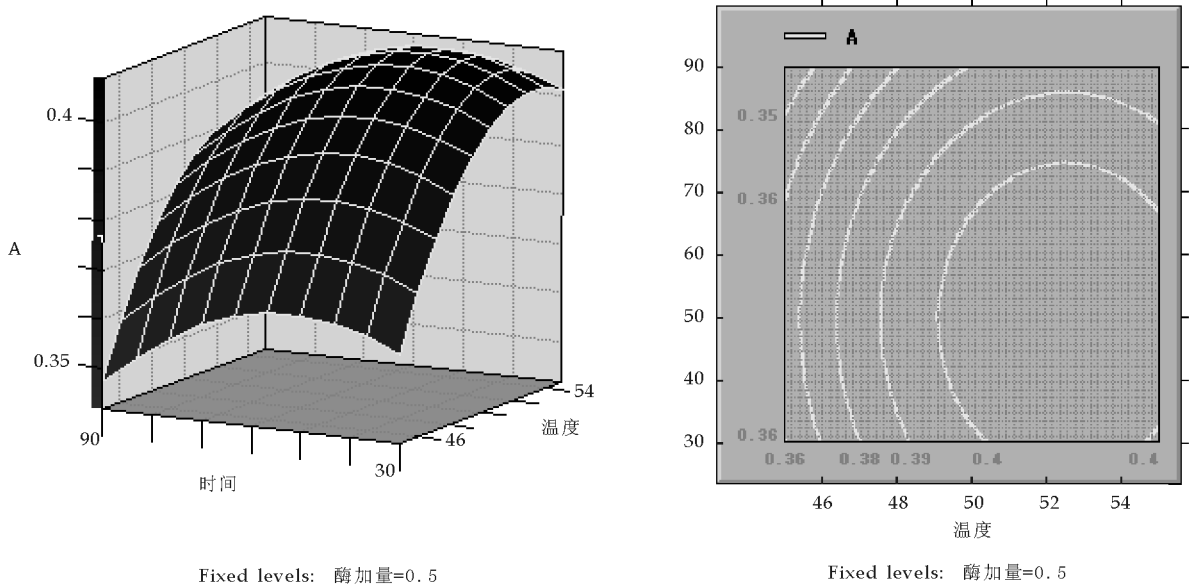


图 6 时间与温度对多糖提取率影响的响应面值与等值线

3 结束语

通过响应面法优化大枣多糖提取工艺是可行的. 其优化的大枣多糖较适宜的条件是:酶加量0.5 g/10 L、提取温度 52.5 ℃、提取时间 45 min. 考虑实际操作的精度,将多糖提取的最佳参数设定为:酶加量 0.5 g/10 L、提取温度 52 ℃、提取时间 45 min,在此条件下,用整烘干枣进行提取,其得率(以干重计)为 7.29%.

由于本研究没有分析酶中混杂的其他成分;同时,果胶酶的酶活也没有进行测定,这些对多糖的提取率有何影响,还有待于进一步研究.

参考文献

[1] 尚红伟,樊君,王华敏,等. 大枣多糖的提取及其工艺条件的研究[J]. 西北大学学报(自然科学版),2002,32(S1): 150-152.

[2] 石奇,杨晓慧,石异,等. 超声波法提取大枣多糖工艺的研究[J]. 山西师范大学学报(自然科学版),2008,22(3):78-80.

[3] 林勤宝,赵国燕. 不同方法提取大枣多糖工艺的优化研究[J]. 食品科学,2005,26(9):368-371.

[4] 杨云,谢新年,孟江,等. 酶法提取大枣多糖的研究[J]. 食品工业科技,2003,24(10):93-95.

[5] 石奇,樊君,石异. 中性蛋白复合酶法提取大枣多糖的研究[J]. 时珍国医国药,2009,20(1):7-8.

[6] 邱承军,姚文华. 酶法脱蛋白提取大枣多糖工艺的研究[J]. 生物技术通报,2009,15(7):94-97.

[7] 蒋水星,陈雪峰,赵天殊. 响应面法优化大枣多糖的提取工艺研究[J]. 安徽农业科学,2011,39(6):3 652-3 654.



* 文章编号:1000-5811(2012)05-0067-06

响应面法优化核桃 ACE 抑制肽的制备工艺研究

朱振宝, 周慧江, 易建华, 段光慧

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以核桃分离蛋白为原料,用 Neutrase 0.8 L 酶解制备高活性的 ACE 抑制肽.采用反相高效液相色谱(RP-HPLC)法测定酶解多肽的 ACE 抑制率,同时以水解度和 ACE 抑制率为考查指标,通过单因素试验及响应面试验设计,优化了中性蛋白酶(Neutrase 0.8 L)酶解核桃分离蛋白的酶解工艺.结果表明:各因素对水解度的影响顺序为 pH>温度>E/S,对 ACE 抑制率的影响顺序为 pH>E/S>温度;最佳酶解工艺条件为:pH 6.81、温度 55℃、时间 2 h、底物质量浓度 2 %、酶与底物比 3.43 %,酶解产物的水解度达到 8.52 %,ACE 抑制率达到 67.94 %.

关键词:核桃分离蛋白; Neutrase 0.8 L; ACE 抑制肽; 响应面法

中图法分类号:TS 201.2

文献标识码: A

Optimisation of hydrolysis conditions for the production of the angiotensin-I converting enzyme (ACE) inhibitory peptides from walnut protein isolate using response surface methodology

ZHU Zhen-bao, ZHOU Hui-jiang, YI Jian-hua, DUAN Guang-hui

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

Abstract: In the present research, the effect of process conditions on angiotensin-I converting enzyme (ACE) inhibitory of walnut protein isolate hydrolysed with Neutrase 0.8 L was investigated systematically using response surface methodology. It was shown that degree of hydrolysis (DH) and ACE inhibitory activity of the WPI hydrolysate could be controlled by regulation of three process conditions (hydrolysis temperature, pH and enzyme to substrate (E/S) ratio). Hydrolysis conditions for optimal ACE inhibition and DH were defined using a response surface model. E/S ratio at 3.43%, pH at 6.81, temperature at 55℃, and enzymolysis time 2 h were found to be the optimal conditions to obtain high ACE inhibitory activity close to 67.94% and DH of WPI hydrolysate can be reached to 8.52%.

Key words: walnut protein isolate; Neutrase 0.8 L; ACE inhibitory peptides; response surface methodology

0 引言

目前,全球大约有四分之一的高血压患者,预防和治理高血压病是当今社会十分重要的课题^[1]. 血管紧张素转化酶(Angiotensin I-Converting Enzyme, ACE)在血压调节中起着重要作用. 目前用于降血压的药物中,通过抑制 ACE 的活性是其中一个重要途径^[2,3]. 近年来,国内外对天然 ACE 抑制剂的研究报道较多,目前已经从多种动植物蛋白及下脚料中分离出多种降血压肽,采用的工艺技术主要包括从发酵食品中分离提取、从自溶产物中提取以及从蛋白质水解物中提取等^[4]. 已有报道通过蛋白酶解酪蛋白、大豆蛋白、小麦胚芽蛋白、玉米蛋白、花生蛋白等^[5-8]制备 ACE 抑制肽.

核桃蛋白属优质蛋白^[9],含人体必需的 8 种氨基酸,据文献中对 SDS-PAGE 电泳图谱进行分析的结果表明^[10],核桃蛋白是由两条多肽链紧密结合而构成的,其中一条肽段的相对分子质量是 43~67 KDa,另一条为 32~35 KDa,分子质量较小,有利于酶解的进行. 目前国内外关于核桃 ACE 抑制肽的研究较少,本文探索了 ACE 抑制肽的制备工艺,为核桃 ACE 抑制肽的产业化及其构效关系提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

核桃分离蛋白,实验室自制,纯度为 80.1%;中性蛋白酶(Neutrase 0.8 L, 0.8 AU/g),丹麦诺维信(Novo)公司;ACE(血管紧张素转化酶,来源于兔肺),HHL(马尿酸-组胺酰-亮氨酸)、马尿酸,购自 Sigma 公司;乙腈、三氟乙酸,色谱纯;其他试剂均为实验室常见分析纯级.

1.2 主要仪器与设备

PB-10 型精密酸度计,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;501 A 型超级恒温器,上海实验仪器厂有限公司;JBZ-14H 型磁力搅拌器,上海大浦仪器有限公司;KDN-04C 型凯氏定氮仪,上海洪纪仪器设备有限公司;德国 ALPHA1-2/LD-2 型冷冻干燥机;Wates 600 高效液相色谱仪, Waters 公司.

1.3 核桃分离蛋白的酶解

称取一定量核桃分离蛋白,加无 CO₂ 水配制成一定浓度的溶液,迅速升温至 85 ℃ 灭酶 20 min,冷却至室温后,调节至一定 pH 值,加入一定

量的 Neutrase 0.8 L,充分混匀,置于超级恒温器中,调节温度开始反应,酶解过程中用 pH-stat 法(不断加入 0.5 mol/L NaOH 标准溶液维持体系 pH 值,记录所消耗 NaOH 标准溶液体积)实时测定水解度(degree of hydrolysis, DH). 酶解一定时间后,将酶解液煮沸 2 min 灭酶,冷却至室温后,调至中性,10 000 r/min 4 ℃ 离心 20 min,取上清液浓缩,冻干.

1.4 ACE 抑制活性的测定

ACE 抑制活性参考 Cushman 等^[6,11]的方法并作了改动,称取冻干的核桃多肽粉末,溶解于硼酸盐缓冲溶液中(pH 8.3, 0.1 mol/L, 其中含 0.3 mol/L 的 NaCl),取 10 μL 样品溶液加入 10 μL ACE(溶于上述相同的缓冲液, 0.1 UN/mL)置于漩涡混合仪上使之充分接触,37℃ 预热 10 min,加入 50 μL 5 mmol/L 的 HHL(溶于相同的缓冲溶液中),37 ℃ 反应 30 min 后,立即加入 100 μL 1 mol/L 的 HCL 溶液终止反应,冷却至室温,取 20 μL 反应物进样,通过 RP-HPLC 洗脱图谱定量马尿酸的生成量,同时做空白和对照,以硼酸-硼砂缓冲液代替待测样品.

$$\text{ACE 抑制率}(\%) = \frac{c-a}{c-b} \times 100\%$$

式中: c —ACE 抑制剂不参与反应的色谱峰面积; b —ACE 不参加反应的空白峰面积; a —ACE 和 ACE 抑制剂都参与反应的色谱峰面积.

色谱条件如下:色谱柱:Diamondsil™ C18 柱(4.6×250 mm);紫外检测器:波长 228 nm;流动相:A 25%乙腈,流动相 B:75%超纯水(含 0.1% TFA);流速:1.0 mL/min;进样量:20 μL;柱温:30 ℃;检测时间:20 min.

1.5 核桃蛋白酶解的单因素试验

分别以不同的酶解温度、酶解 pH、底物浓度,酶与底物比及酶解时间为单因素,考察各因素对核桃蛋白水解度和 ACE 抑制率的影响.

1.6 核桃蛋白酶解的响应面法优化

在单因素试验的基础上,选定对水解度(DH)和 ACE 抑制率综合影响较大的 3 个主要因素:温度(X_1)、pH 值(X_2)、酶与底物比(X_3)为自变量,根据二次回归中心旋转组合设计试验原理,采用三因素三水平的响应面 Central-Composite,以核桃蛋白水解物的 DH 和 ACE 抑制率为响应值,进行酶解核桃蛋白条优化试验. 数据处理和回归分析采用 Design Expert (Version 8.0.5) 软件进行,对核

桃 ACE 抑制肽的制备工艺进行优化。

2 结果与讨论

2.1 单因素试验

2.1.1 酶解时间对 DH 和 ACE 抑制率的影响

底物浓度 2 %，酶与底物比为 3 %，pH 7.0，50℃下恒温酶解，改变酶解时间，考察其对 DH 和 ACE 抑制活性的影响，实验结果如图 1 所示。

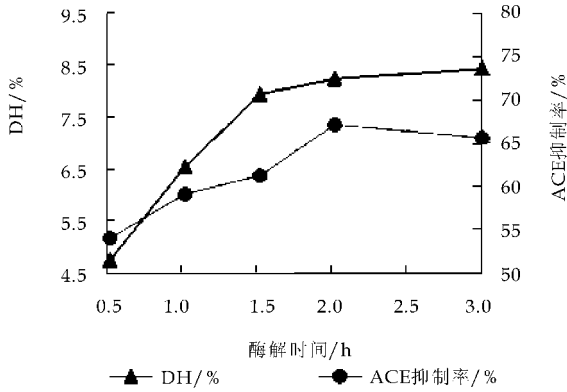


图 1 酶解时间对 DH 和 ACE 抑制率的影响

从图 1 中可以看出，DH 从 0 h 到 2 h 内增加较快，然后从 2 h 直到 3 h 内增长缓慢，ACE 抑制活性从 0 h 到 2 h 随之增加，但从 2 h 至 3 h 却有所下降。这说明在 2 h 后随着水解时间的增加，ACE 抑制活性有下降的趋势，这可能是因为 ACE 抑制肽被进一步降解成了游离氨基酸或者没有活性的片段，从而降低 ACE 抑制活性，这一结论与 Mullally 等^[12]发现的 ACE 抑制活性在最初酶解时间增加，随着进一步水解并未导致抑制活性增加的结论是一致的。同时这也说明酶解时间对 DH 和 ACE 抑制活性的影响较为明显，因此，选定 2 h 为最佳酶解时间。

2.1.2 酶解温度对 DH 和 ACE 抑制率的影响

底物浓度 2 %，酶与底物比为 3 %，pH 7.0，改变酶解温度分别为(40、45、50、55 和 60℃)考察酶解温度对水解度 DH 和 ACE 抑制活性的影响，实验结果如图 2 所示。

从图 2 中可以看出，随着酶解温度的升高，核桃蛋白的 DH 先迅速增加后有缓慢下降，从 5.77 %增大到 8.43 %左右，之后又减小为 7.83 %左右，这表明 Neutrase 酶的最适酶解温度大约为 50℃，这符合酶的作用规律，与李建杰等^[13]的研究结论基本一致。而随着酶解温度的升高，ACE 抑制率的变化表现为先上升(40~55℃)后下降(55~60℃)的趋势，其原因可能在于随着 DH 增大，部

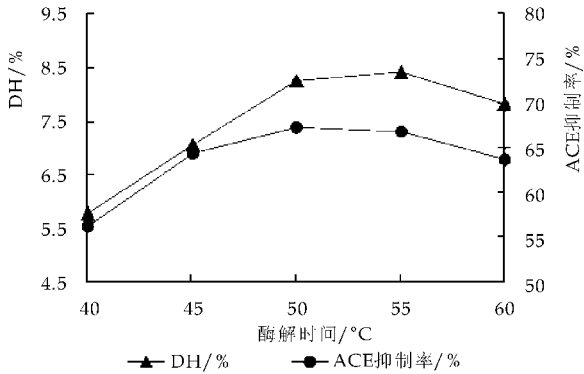


图 2 酶解温度对 DH 和 ACE 抑制率的影响

分 ACE 抑制剂被降解，从而引起活性降低。为了得到活性较好的产物，酶解必须要控制适当的 DH 和较高的 ACE 抑制率，因此选定 50℃为酶解合适温度。

2.1.3 酶解 pH 对 DH 和 ACE 抑制率的影响

酶解 pH 分别为 5.5、6.0、6.5、7.0 和 7.5，底物浓度 2 %，酶与底物比为 3 %，50℃下恒温酶解 2 h，考察酶解 pH 对水解度 DH 和 ACE 抑制活性的影响，实验结果如图 3 所示。

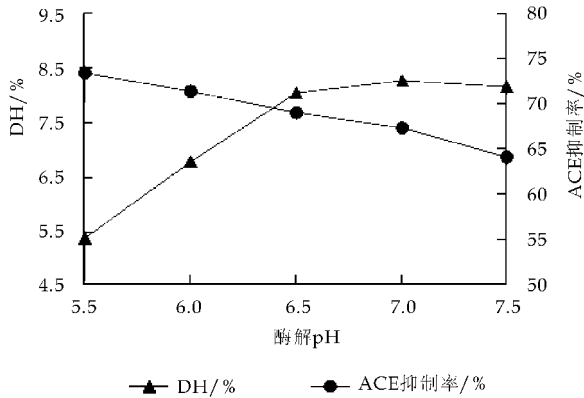


图 3 酶解 pH 对 DH 和 ACE 抑制率的影响

从图 3 中可以看出，pH 从 5.5 增大到 7.5，DH 基本上一直呈现上升趋势，从 5.37 %增大到 8.30 %左右，而随着 pH 的变化，酶解产物的 ACE 抑制活性从 75 %下降至 65 %左右，说明 pH 对蛋白的酶解影响很大，这也说明 ACE 抑制活性与 DH 并不呈正相关关系，在制备 ACE 抑制剂肽过程中，不是 DH 越大，其 ACE 抑制活性就越高，而是可能存在一个最佳的水解度。酶解体系的 pH 直接影响酶及蛋白质分子的解离状态，只有在特定的 pH 条件下，酶及蛋白质的解离基团才能处于最易于结合并转产物的解离状态。综合考虑较高的 DH 和 ACE 抑制率，因此，选择 pH 7.0 作为合适的酶解 pH。

2.1.4 底物浓度对 DH 和 ACE 抑制率的影响

底物质量浓度分别为 1%、2%、3%、4% 和 5%，酶与底物比为 3%，pH 7.0，50℃ 下恒温酶解 2 h，考察酶解底物质量浓度对水解度 DH 和 ACE 抑制活性的影响，实验结果如图 4 所示。

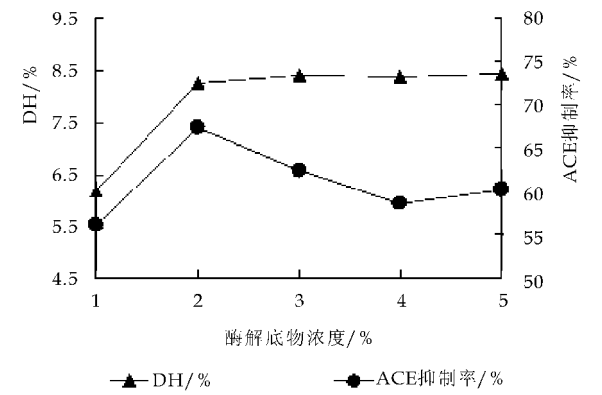


图 4 底物浓度对 DH 和 ACE 抑制率的影响

从图 4 中可以看出，与其他因素相比，底物浓度对 DH 的影响相对较小，当底物浓度从 1%~2% 时，其水解度从 6.17 % 增大到 8.36%，当底物浓度继续增大至 5%，其 DH 几乎保持不变，其原因可能是在酶一定量的情况下，底物已经全部饱和，因此继续增加底物浓度，已经对酶解过程影响较小。同时还可以发现，其 ACE 抑制活性先上升后下降继而又小幅上升的趋势，其原因可能在于 DH 不同，从蛋白质中释放的活性肽片段数量和分子量分布不同，从而影响其 ACE 抑制活性。综合考虑到选择较大 DH 和较高 ACE 活性，因此，选择底物浓度为 2%。

2.1.5 酶与底物比对 DH 和 ACE 抑制率的影响

酶与底物比分别为 1%、2%、3%、4% 和 5%，底物浓度 2%，pH 7.0，50℃ 下恒温酶解 2 h，考察酶与底物比对水解度 DH 和 ACE 抑制活性的影

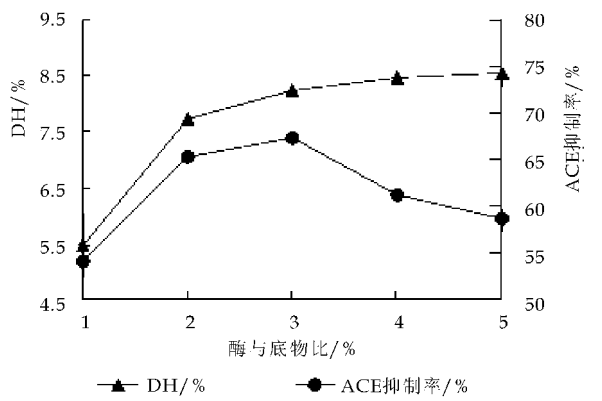


图 5 酶与底物比对 DH 和 ACE 抑制率的影响

响，实验结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出，随着

E/S 从 1% 增大至 5%，DH 基本上一直呈现上升趋势，从 5.47 % 增大到 8.57 % 左右，而随着 E/S 的变化，酶解产物的 ACE 抑制活性呈现先上升后下降的趋势，当 E/S 从 1% 增大至 3% 时，ACE 抑制活性从 54.18 % 增大到 67.32%，当 E/S 继续增大至 5% 时，ACE 抑制活性从 67.32 % 下降到 58.79%，原因可能在于大量的酶引起大量的蛋白质水解，从而降低了 ACE 抑制活性。考虑成本和高 ACE 抑制活性，选择 E/S 为 3% 为合适的酶底比。

综合以上单因素实验结果，对 Neutrase 酶解核桃分离蛋白的 DH 影响较大的因素有温度、pH、E/S。酶解产物的 ACE 抑制活性随 DH 的改变而改变，但其并未与 DH 表现出可预知的对应关系。酶解产物的 ACE 抑制活性较高的酶解工艺条件为：酶解时间 2 h，酶解温度 50℃、酶解 pH 7.0、底物浓度 2%、E/S 3%。

2.2 响应面(RSM)法设计优化 Neutrase 酶解工艺

根据单因素的试验结果，选定 3 个主要因素：温度(X_1)、pH 值(X_2)、E/S(X_3)对 Neutrase 0.8 L 酶解核桃蛋白的工艺进行二次正交旋转组合设计试验，试验因素水平见表 1。

表 1 二次回归正交旋转组合试验的因素和水平

因素	水平				
	-1.68(- α)	-1	0	1	1.68(α)
X_1 : T/℃	41.59	45	50	55	58.41
X_2 : pH	6.16	6.5	7.0	7.5	7.84
X_3 : E/S/%	1.32	2	3	4	4.68

表 2 二次回归正交旋转组合试验设计及结果

序号	因子水平			Y ₁	Y ₂
	X ₁	X ₂	X ₃	DH /%	ACE 抑制率 %
1	50.00	7.00	3.00	8.26	67.32
2	58.41	7.00	3.00	8.43	69.14
3	50.00	7.00	4.68	8.35	60.27
4	41.59	7.00	3.00	7.74	58.36
5	50.00	7.00	3.00	8.19	67.28
6	45.00	7.50	2.00	8.03	64.05
7	50.00	7.00	1.32	6.98	56.74
8	45.00	6.50	2.00	6.65	67.47
9	55.00	6.50	4.00	8.21	63.52
10	55.00	8.00	3.00	8.40	61.29
11	50.00	6.16	3.00	6.85	70.79
12	50.00	7.00	3.00	8.15	67.37
13	45.00	7.50	4.00	7.87	60.38
14	50.00	7.00	3.00	8.30	67.19
15	50.00	7.00	3.00	8.24	67.41
16	50.00	7.00	3.00	8.32	67.35
17	55.00	7.50	2.00	7.52	59.48
18	55.00	6.50	2.00	6.76	69.56
19	50.00	7.84	3.00	8.37	62.43
20	45.00	6.50	400	7.07	61.29

2.3 响应面模型的建立

以 DH (Y_1)和 ACE 抑制率 (Y_2)为响应值,各因素及其交互作用为自变量,采用 design expert 8.0.5 软件对表 2 的试验数据进行二次多项式回归拟合,得到回归方程。

$$Y_1 = -84.12 + 0.70X_1 + 19.62X_2 + 1.26X_3 - 0.06X_1X_2 + 0.05X_1X_3 - 0.29X_2X_3 - 3.89X_1^2 - 1.06X_2^2 - 0.25X_3^2$$
 (1)

$$Y_2 = -126.60 + 6.97X_1 + 12.28X_2 - 8.80X_3 - 0.39X_1X_2 + 0.15X_1X_3 + 2.66X_2X_3 - 0.04X_1^2 - 0.40X_2^2 - 2.96X_3^2$$
 (2)

式中: Y_1 —响应值水解度 DH; Y_2 —响应值水解度 ACE 抑制率; X_1 —温度的编码值; X_2 —pH 的编码值; X_3 —酶底比(E/S)编码值。

对回归方程做显著性检验与方差分析,方差分析结果见表 3。结果显示:DH 模型的 F 值为 43.19, $P<0.0001$,表明该模型显著性极好,ACE 抑制率模型的 F 值为 4.50, $P<0.05$,表明该模型显著性也较好。从表 3 结果中 P 值可知,各个因素的一次项、二次项及交叉作用对 DH 影响都较显著,而只有温度和 pH 的一次项对 ACE 抑制率影响显著。同时由表 3 中 F 值的检验还可知各因素对核桃蛋白 DH 影响的大小顺序为: X_2 (pH) $>X_3$ (E/S) $>X_1$ (温度);对 ACE 抑制率的影响顺序为: X_2 (pH) $>X_1$ (温度) $>X_3$ (E/S)。

根据回归方程做出响应曲面,结果如图 6 所示,考察拟合响应曲面的形状,分析温度、pH 值、E/S 对 DH 的影响。DH 随着 E/S、温度和 pH 值的升高而缓慢升高。各因素的交互作用对 ACE 抑制率的影响不显著,因此响应图未给出。但是随着酶解温度的升高和 E/S 的增大,ACE 抑制率呈现先增大后减小的趋势,而随着 pH 的增大,ACE 抑制率呈现减小趋势,这与单因素试验结果一致。

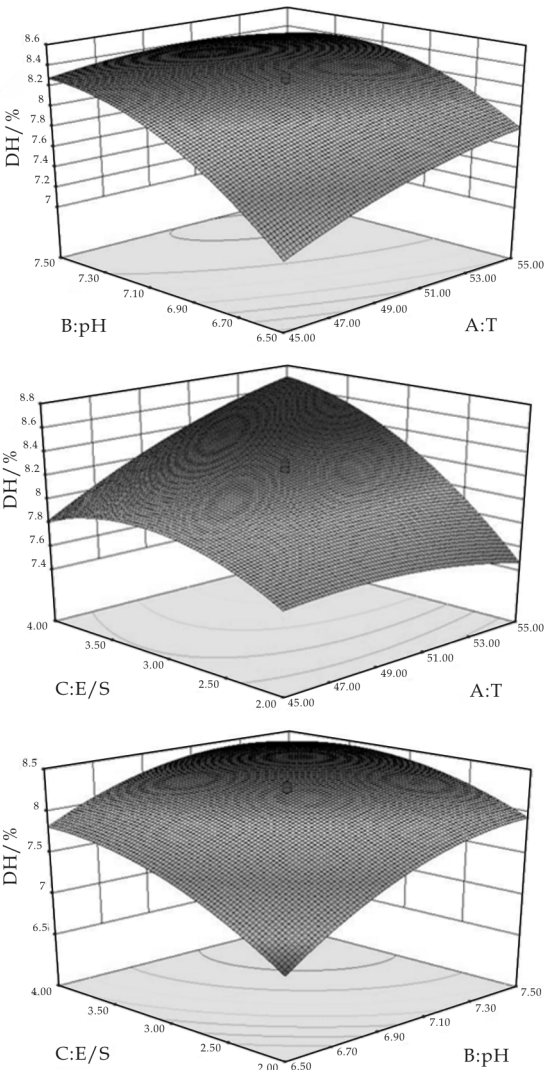


图 6 各因素交互效应的响应曲面图

通过软件对回归方程模型进行数学分析,预测出最适酶解条件即:温度 55℃,pH 6.81,E/S 3.43%,在此条件下理论预测酶解核桃蛋白的 DH 为 8.43%,ACE 抑制率为 68.07%。

对优化后的工艺条件进行验证性试验,结果所得的 DH 为 8.52%,ACE 抑制率为 67.94%,与理论预测值接近,此试验说明响应面法得到的工艺参数是可信的。

表 3 二次回归正交旋转组合实验结果方差分析

来源	均方和		F		P	
	Y_1	Y_2	Y_1	Y_2	Y_1	Y_2
模型	7.20	263.76	43.19	4.50	<0.0001	0.0139
X_1	0.43	25.11	23.37	3.85	0.0007	0.0780
X_2	2.37	70.23	127.90	10.78	<0.0001	0.0083
X_3	1.75	5.18	94.75	0.80	0.0101	0.0135

续表 1

来源	均方和		F		P	
	Y ₁	Y ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₁	Y ₂
X ₂ X ₃	0.17	14.12	8.93	2.17	0.013 6	0.171 7
X ₁ X ₂	0.19	7.43	10.22	1.14	0.009 6	0.310 7
X ₁ X ₃	0.54	4.34	28.94	0.67	0.000 3	0.433 7
X ₁ ²	0.14	17.74	7.35	2.72	0.021 9	0.130 0
X ₂ ²	1.01	0.14	54.72	0.021	<0.000 1	0.886 6
X ₃ ²	0.87	126.60	46.99	19.43	<0.000 1	0.001 3
残差	0.19	65.17				
失拟项	0.16	65.14	7.84	2171.32	0.056	0.0072
纯误差	0.021	0.03				
Y ₁ :R ₁ ² = 0.974 9,R _{Adj} = 0.952 3 Y ₂ :R ₂ ² = 0.802 9,R _{Adj} = 0.623 6						

3 结论

本实验对 Neutrase 0.8 L 酶解核桃分离蛋白工艺分别作了经单因素试验和响应面进行优化,得到了核桃分离蛋白酶解各因素变量的二次方程,该模型回归显著,对试验拟合良好,具有一定的应用价值.并在此拟合方程基础上确定其最佳酶解工艺优化条件为:酶解温度 55 ℃,pH 6.81,E/S 3.43%,底物浓度 2%,酶解 2 h,理论预测酶解核桃蛋白的 DH 为 8.43 %,ACE 抑制率为 68.07 %.在此条件下,验证试验表明,最大 DH 为 8.52%,最大 ACE 抑制率为 67.94%.

参考文献

[1] 金 融,王 恬,许 毅.植物源降压肽研究进展[J].中国油脂,2007,32(9):22-26.

[2] 蒲首丞,王金水.生物活性肽的制备和应用[J].粮食加工,2005,20(5):49-51.

[3] 蒋瞻梅.酶解酪蛋白生产 ACE 抑制肽[D].哈尔滨:东北农业大学,2003.

[4] 蒋菁莉,任发政,蔡华伟.牛乳酪蛋白降压肽的超滤分离[J].食品科学,2006,27(7):124-128.

[5] 倪 莉,陶冠军,戴 军,等.血管紧张素转化酶活性抑制

剂丝素肽的分离、纯化和结构鉴定[J].色谱,2001,19(3):222-224.

[6] 黎观红.食物蛋白源血管紧张素转化酶抑制肽的研究[D].无锡:江南大学,2005.

[7] 吴建平,丁霄霖.大豆降压肽的研制(Ⅰ)-生产高活性 ACEⅠ 肽酶系的筛选[J].中国油脂,1998,23(2):49-51.

[8] 辛志宏,马海乐,吴守一,等.从小麦胚芽蛋白中分离和鉴定血管紧张素转化酶抑制肽的研究[J].食品科学,2003,24(7):130-133.

[9] 王丰俊,杨朝晖,马 磊,等.响应面法优化核桃蛋白提取工艺研究[J].中国油脂,2011,36(3):33-37.

[10] Szetao K WC,Sathe SK. Walnut (Juglans regia) proximate composition, protein solubility, protein amino acid composition and protein in vitro digestibility[J].J Sci Food Agric,2000,80:1 393-1 401.

[11] Cushman,D. W,Cheung,H. S. Spectrophotometric assay and properties of the angiotensin-converting enzyme of rabbit lung[J].Biochem. Pharmacol,1971,20(7),1 637-1 648.

[12] Mullally,M. Meisel,H. ,FitzGerald,R. J. Angiotensin-I-converting enzyme inhibitory activities of gastric and pancreatic proests of whey proteins [J]. International Dairy Journal,1997,7(5):299-303.

[13] 李建杰,荣瑞芬.碱性蛋白酶对核桃蛋白水解条件的优化研究[J].中国食品学报,2011,11(2):129-135.



* 文章编号:1000-5811(2012)05-0073-04

杏仁皮渣中维生素 E 的酶法辅助萃取工艺研究

贺小贤, 刘昌蒙

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要: 维生素 E 是一种脂溶性抗氧化剂, 具有广泛的生理活性, 在传统医药上用于治疗营养不良和延缓生殖系统萎缩及退化等症. 现代研究表明, 维生素 E 还与人体免疫功能的调节有关, 提高维生素 E 的摄入量则可增加一些抗体从而刺激许多免疫功能. 本实验对杏仁资源进行综合利用, 以皮渣为原料, 无水乙醇: 丙酮(9: 1)为提取溶剂, 研究果胶酶的辅助效果. 实验结果表明: 果胶酶对细胞壁的破坏作用能够有效促进维生素 E 的释放, 最佳工艺参数为: 酶用量 0.7%, 酶解温度 55 ℃, pH 3.5, 酶解 75 min, 料液比为 1: 25, 在此条件下按 1: 15 加入无水乙醇: 丙酮(9: 1)混合溶剂于 60 ℃下水浴浸提 120 min, 连续提取 2 次, 维生素 E 的提取率为 10.32 mg/g.

关键词: 杏仁; 皮渣; 维生素 E; 果胶酶; 有机溶剂; 提取

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

Study on organic extraction of vitamin E from skin residue of almond assisted by pectinase

HE Xiao-xian, LIU Chang-meng

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

Abstract: Vitamin E (VE) is a known fat-soluble antioxidant, which possesses multiple physiological activities and is usually used to treat malnutrition and delay the reproductive system atrophy and degeneration in traditional medicine. Modern researches show that VE is also closely related to the regulation of immune function, for example, some antibodies could be increased by improving intake of VE. In consideration of comprehensive utilization of almond, the assisted effect of pectinase on organic extraction of VE from almond skin was researched in this paper. The experimental results showed that the optimal parameters for organic extraction with absolute ethyl alcohol-acetone assisted by pectinase were as follows: 0.7% dosage of enzyme was used at the ratio between material and water of 1: 25 by 75 minutes hydrolysis at 55 ℃ and pH 3.50; then, the mixture of absolute ethyl alcohol and acetone(9: 1) was added to extract Vitamin E for 120 minutes at 60 ℃, at the ratio between material and solvent of 1: 15, operated twice totally. Under the conditions, the yield of VE from almond skin could reach up to 10.32mg/g.

Key words: almond; skin residue; vitamin E; pectinase; organic solvents; extraction

* 收稿日期: 2012-06-19

基金项目: 陕西省教育厅科技计划研究项目(11JK0638)

作者简介: 贺小贤(1962—), 女, 陕西咸阳人, 教授, 研究方向: 生物反应工程

0 引言

维生素 E(Vitamin E, VE)是人体内具有广泛生理功能的天然抗氧化剂,它可以对抗自由基的破坏作用,降低不饱和脂肪酸的过度氧化,防止脂质过氧化物的形成^[1]. 现代研究表明,维生素 E 能诱导调控包括 TTP 和 CYP3A 等在内的某些基因,在转录水平发挥调控作用,还能参与某些信号转导,从而实现抑制炎症反应、细胞黏附等的功能^[2]. 总之,维生素 E 对所有细胞的正常新陈代谢都有重要作用,在抗各种氧化损伤性疾病中具有安全性和实用性,在基础医学和临床医学领域以及公共科学等领域都引起了人们极大的兴趣.

目前维生素 E 主要有:一是以富含 VE 的玉米油、麦胚芽等为原料进行有机浸提和蒸馏^[3-6],二是运用化学方法合成. 天然维生素 E 主要通过第一种途径获得,但维生素 E 不易渗透穿过细胞膜和细胞壁,溶出率低,造成了有机浸提的困难. 由于植物细胞壁主要成分是果胶质和纤维素,因此果胶酶可以有效破坏细胞壁,增加膜透性,从而促进 VE 从组织中释放,但是此方面的研究还未见报道. 杏仁中含有较丰富的维生素 E,营养价值极高. 目前主要是对杏仁油和杏仁蛋白的提取及性质进行研究,皮渣往往被当作废物丢弃,造成了资源的浪费^[7-9]. 本文以杏仁的皮渣下脚料为原材料,通过添加果胶酶研究不同酶添加量、酶解时间、温度以及 pH 等因素对维生素 E 提取率的影响,并通过正交试验获得最佳的提取工艺,为充分合理的利用杏仁资源提供科学的实验依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料及试剂

原料及处理:市售杏仁,购于西安市达仁堂药店. 收集杏仁皮渣,经真空冷冻干燥后粉碎,低温保存待用.

丙酮,无水乙醇(均为分析纯);PC-3 精制果胶酶(酶活力 ≥ 3 万 U/g);维生素 E 标准品(DL- α -生育酚).

1.2 实验仪器设备

DZF-1B 型真空干燥箱;RE52CS-1 旋转蒸发器;DK-S22 型电热恒温水浴锅;SHZ-III 型循环水真空泵;电子天平;756PC 型紫外分光光度计;GT10-1 高速离心机.

1.3 实验方法

提取工艺流程为:杏仁皮渣→真空干燥→粉碎

→称重→酶解→有机浸提→测吸光度值.

具体操作流程为:称取一定量杏仁皮渣粉末,加入一定量的酶解液在一定条件下酶解若干时间,离心去上清后加入无水乙醇:丙酮(9:1)的混合溶剂在 60 ℃下水浴浸提 120 min,连续提取 2 次,合并提取液后旋转蒸发浓缩至干,用无水乙醇复溶,定容至 10 mL,在最大吸收峰处测吸光度值.

1.3.1 紫外吸收光谱的确定和标准曲线的绘制

精密称取维生素 E 标准品 100 mg,置于 10 mL 棕色容量瓶中,加无水乙醇至刻度,振摇溶解,配制成浓度为 10 mg/mL 的溶液,吸取 1 mL 该溶液至 100 mL 棕色容量瓶中,加无水乙醇至刻度,振摇溶解,以无水乙醇为空白对照,用紫外分光光度计作 200~500 nm 扫描,确定最大吸收峰.

以上述所得 100 μ g/mL 维生素 E 溶液为标准溶液,分别精密吸取 1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mL 置于 6 个 10 mL 棕色容量瓶中,用无水乙醇稀释至刻度,以无水乙醇为空白对照,在 292 nm 处测定其吸光度. 以维生素 E 浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线,以浓度对吸光度进行回归,计算回归方程.

1.3.2 酶法辅助提取的单因素和正交试验

主要考察果胶酶用量、料液比、酶解时间、温度及 pH 等因素对维生素 E 提取效果的影响. 酶用量分别为原料的 0.5%、0.7%、0.9%、1.1%、1.3%,料液比(原料与水的质量体积比)依次为 1:15、1:20、1:25、1:30、1:35,酶解时间依次为 30、45、60、75、90 min,酶解温度依次为 45、50、55、60、65 ℃,pH 依次为 3.0、3.5、4.0、4.5、5.0.

确定果胶酶用量,以提取液的吸光度值为考察指标,选择 $L_9(3^4)$ 正交试验设计优化酶解条件. 每次吸取 1 mL 样液,按照标准曲线的测定方法测定提取液的吸光度,并根据线性回归方程计算 VE 的提取率,并以提取率为考察指标,确定最佳酶解条件. 正交试验因素水平设计如表 1 所示.

维生素 E 提取率(mg/g) = $\frac{C \times n \times 10}{M}$

式中:M 为杏仁皮渣粉末的质量, g;C 为维生素 E 的浓度,mg/mL; n 为稀释倍数, n=10.

表 1 果胶酶提取 VE 正交试验因素与水平

因素	水平			
	料液比 A	酶解时间 B	酶解温度 C	pH
	/(g · mL ⁻¹)	/min	/℃	D
1	1:20	45	50	3.0
2	1:25	60	55	3.5
3	1:30	75	60	4.0

2 结果与分析

2.1 维生素 E 标准曲线及回归方程

将维生素 E 标准溶液经紫外吸收光谱扫描后,确定最大吸收峰为 292 nm,线性回归方程为:
 $y = 7.9673x + 0.0058, R^2 = 0.993$.

2.2 料液比对维生素 E 提取效果的影响

料液比会影响酶解液的浓度和底物浓度,进而对酶促反应的速率产生影响,一定时间内反应速率越大则反应越完全,即维生素 E 越能获得有效释放.在酶用量 0.5%,反应温度 50℃,pH 3.0 的条件下,改变料液比依次为 1:15、1:20、1:25、1:30、1:35 酶解 60 min,考察不同料液比对提取效果的影响,结果如图 1 所示.

由图 1 可知,料液比不同,则维生素 E 的提取率也不同.料液比为 1:25 时,提取率最大;当料液比超过 1:25 时,所的提取率略有下降,所以最适宜的料液比应选择 1:25.这可能是因为料液比较小,稀释了果胶酶的浓度,减少了果胶酶与细胞壁中 β -半乳糖醛酸的接触机会使反应速率降低,破壁作用减弱;料液比过大时又可能造成细胞 β -半乳糖醛酸与果胶酶接触不完全,同样会使提取效果变差.

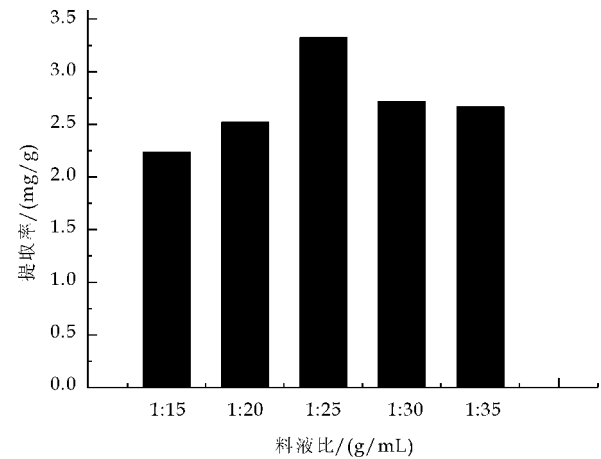


图 1 不同料液比对提取效果的影响

2.3 果胶酶用量对维生素 E 提取效果的影响

果胶酶作为催化剂,它的用量会直接影响酶促反应的速率.因此要对果胶酶的用量进行考察.在料液比 1:25,反应温度 50℃,pH 3.0,反应时间 60 min 的条件下,改变果胶酶的用量.不同酶用量对提取效果的影响如图 2 所示.

实验结果表明不同酶用量条件下,提取液的吸光值存在差异.从图中可以看出,一定范围内,所用

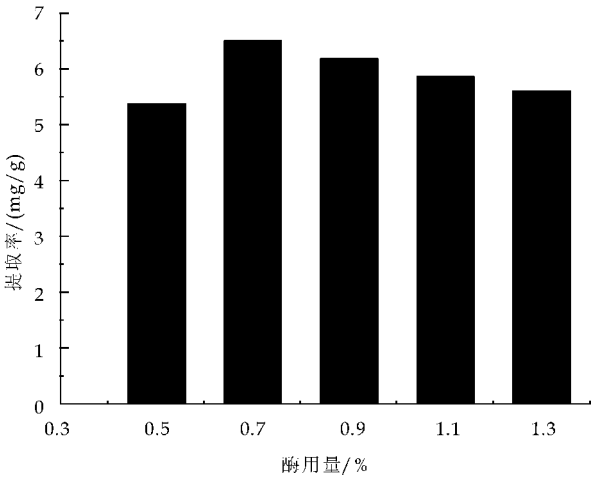


图 2 不同酶用量对提取效果的影响

酶量越大,维生素 E 的得率越高,且在 0.7%时达到最大即提取效果最好;当酶用量继续增大时,提取率反而有所下降.这可能是因为底物浓度一定的情况下,增加果胶酶的用量可以使细胞与酶充分接触,反应完全;但当酶用量过大时,底物浓度相对较低,导致酶对细胞的作用减弱,故从节约成本和提高得率的角度考虑,酶用量以 0.7%为宜.

2.4 pH 对酶解提取效果的影响

酶的活性可以影响酶促反应的速率,而酶的活性受环境 pH 的影响极为明显,通常酶只有在最适 pH 处才能表现最大活力,pH 值过高或过低均会抑制其活性.所以考察 pH 对提取效果的影响是十分必要的.在酶用量 0.7%,料液比 1:25,反应温度 50℃,反应时间为 60 min 的条件下,改变 pH.图 3 为不同 pH 对提取效果的影响.

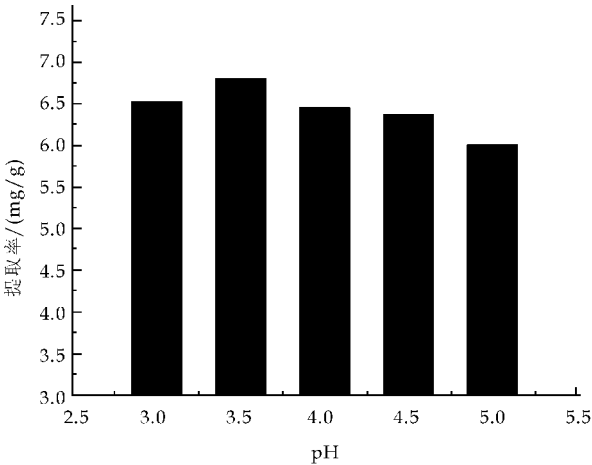


图 3 不同 pH 对提取效果的影响

由图中可以看出,pH 值不同则提取液的吸光值不同.在 pH 3.5 时提取率最大,高于或低于 3.5,提取率均有所下降.产生这一现象的原因是果胶酶的活力受其所处环境 pH 的影响,在一定范围

内随 pH 值的增大而增大,且在最适 pH 值处达到最大值;超过最适 pH 后酶活力又会下降.果胶酶的作用 pH 在 2.5~6.0,最适 pH 在 3.5 左右,所以酶解的最佳 pH 选择 3.5.

2.5 酶解温度对 VE 提取效果的影响

酶的催化作用受温度的影响也很大,在最适温度表现最大酶活,低于或高于此温度都会使酶活力降低从而影响酶促反应的速率.在酶用量 0.7%,料液比 1:25,反应时间为 60 min,pH 3.5 的条件下,改变反应温度.不同作用温度对提取效果的影响如图 4 所示.

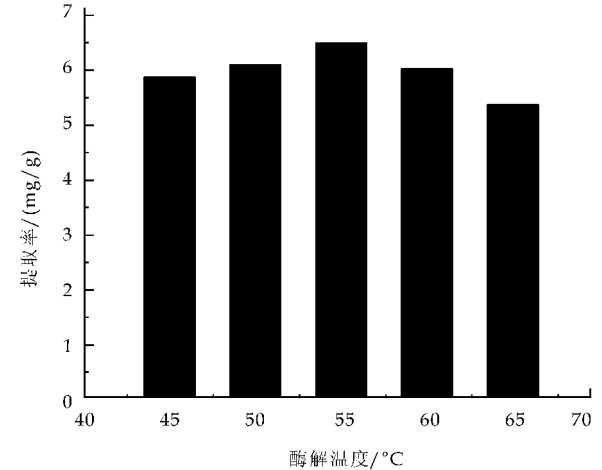


图 4 不同酶解温度对提取效果的影响

如图所示,45~55 °C 范围内,酶解温度越高则提取效果越好,且在 55 °C 时达到最佳,当温度超过 55 °C 后,维生素 E 提取率开始下降.原因是酶解过程中在一定范围内升高温度会提高酶活;但温度过高时会使酶变性失活,酶的稳定性下降对反应不利.果胶酶的最适温度在 15~55 °C 左右,故应该选择的最佳酶解温度是 55 °C.

2.6 酶解时间对 VE 提取效果的影响

随着酶解时间的延长,底物浓度和产物浓度发生变化而对酶促反应产生影响.在酶用量 0.7%,料液比 1:25,反应温度 55 °C , pH 3.5 的条件下,改变反应时间.不同作用时间对提取效果的影响如图 5 所示.

从图 5 可以看出,一定范围内作用时间越长则维生素 E 提取效果越好,且在 75 min 时达到最大提取率,这可能是因为随着反应时间的延长,果胶酶的活力得到充分利用,反应进行的较为完全;超过 75 min 以后值有所下降,可能是因为酶解时间过长,底物大量被消耗浓度降低同时产物浓度的增加也会抑制酶解过程,导致酶活性降低,使酶解效果变差.因此,选择 75 min 为最佳酶解时间.

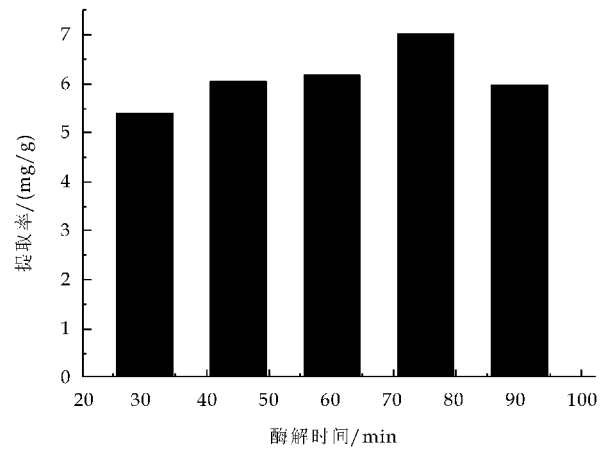


图 5 不同酶解时间对提取效果的影响

2.7 果胶酶提取维生素 E 的最佳工艺

表 2 果胶酶提取 VE 正交试验结果

组合	因素				吸光值	VE 提取率/(mg/g)
	料液比 A/(g·mL ⁻¹)	酶解时间 B/min	酶解温度 C/°C	pH D		
1	1:20	45	50	3.0	0.325	8.01
2	1:20	60	55	3.5	0.323	7.96
3	1:20	75	60	4.0	0.305	7.51
4	1:25	45	55	4.0	0.331	8.16
5	1:25	60	60	3.0	0.325	8.01
6	1:25	75	50	3.5	0.360	8.89
7	1:30	45	60	3.5	0.352	8.69
8	1:30	60	50	4.0	0.312	7.69
9	1:30	75	55	3.0	0.351	8.67
k ₁	0.318	0.336	0.332	0.334		
k ₂	0.339	0.320	0.335	0.345		
k ₃	0.338	0.339	0.327	0.316		
R	0.021	0.019	0.008	0.029		

根据单因素的实验结果,选择 $L_9(3^4)$ 正交试验设计优化酶解条件,以维生素 E 的提取率为考察指标,所得结果如表 2 所示.

由表 2 正交试验结果可知,各因素影响 VE 提取效果的顺序依次为 $D > A > B > C$,即 pH 对提取效果的影响最大,料液比次之,然后是酶解时间和酶解温度.果胶酶的添加量为 0.7%,最优组合是 $A_2B_3C_2D_2$,由于该组合未出现在表 2 中,而表中最佳组合为 $A_2B_3C_1D_2$,将两者实验结果进行比较得选择 $A_2B_3C_2D_2$ 组合时,提取液吸光值为 0.417,则维生素 E 的提取率为 $10.32\text{ mg/g} > 8.89\text{ mg/g}$,故选择的最佳酶解工艺组合为 $A_2B_3C_2D_2$,即料液比 1:25,酶解温度 55 °C , pH 3.5 , 水解 75 min. 这一结果与前面单因素筛选结果完全吻合.

(下转第 81 页)

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0077-05

猪皮明胶肽抗小鼠外周肌肉疲劳作用的研究

董文宾¹, 张小强², 张 闽¹

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:本试验在研究酶解猪皮明胶制备抗疲劳肽较适条件和较佳工艺的基础上,通过负重游泳运动建立动物肌肉外周疲劳模型,经过对小白鼠灌胃饲养明胶肽实施营养干预,在检测血乳酸、血尿素氮、肝(肌)糖原含量和运动时间的基础上分析、评价明胶肽抗外周疲劳功效。实验结果证实:和蒸馏水饲养组对比,明胶肽能延长动物运动时间($P<0.01$),降低疲劳后的血乳酸($P<0.01$)和尿素氮含量($P<0.01$),提高肝肌糖原($P<0.01$)含量,具有显著的抗疲劳功效,可作为抗疲劳功能食品的添加剂。

关键词:明胶肽; 外周疲劳; 抗疲劳作用位点; 动物试验

中图法分类号:TS201.2 **文献标识码:** A

The research of the pigskin ploygeline anti-fatigue of peripheral muscle effect

DONG Wen-bin¹, ZHANG Xiao-qiang², ZHANG Min¹

(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 test according to more suitable conditions and a better process hydrolyze pig-skin gelatin preparing anti-fatigue peptide. We establish animal muscle peripheral fatigue model through weight-bearing swimming and feed polygeline to mice implementation of nutrition intervention. In the detection of blood lactate, blood urea nitrogen, liver (muscle) glycogen content and exercise time, we analysis and evaluate gelatin peptide peripheral fatigue effect. Experimental results show: comparing with distilled group, gelatin peptides can be extended to animal movement time ($P<0.01$), reducing the blood lactate ($P<0.01$) and urea nitrogen ($P<0.01$) after movement, improving the content of the liver (muscle) glycogen ($P<0.01$). This production has significant anti-fatigue effect and can be used as an anti-fatigue food additive.

Key words: gelatin peptides; peripheral fatigue; anti-fatigue action sites; animal testing

* 收稿日期:2012-06-11
基金项目:山东淄博杰乐宝恩生物科技有限公司科技项目(20124880)
作者简介:董文宾(1951—),男,陕西凤翔人,教授,博士生导师,研究方向:功能食品与食品安全性

0 引言

近年来,开发功能性食品应用营养手段延缓疲劳和促进疲劳恢复成为运动医学界的研究热点^[1].在西医药方面,补充能源物质、消除代谢产物、使用强壮剂成为主要的预防与恢复手段^[2].但在实践应用中很少有人研究如何根据不同运动强度的生理学疲劳特点对应实施抗疲劳措施,往往出现盲目用药,大家同吃一种营养品的现象,不仅影响机体恢复,甚至影响身体机能^[3].由于脱离了运动性疲劳的具体实际,影响了用药的范围和准确性.

明胶兼具蛋白质和高分子材料双重特性^[4-6].一方面具有保水、粘结、被膜等特性,可以使头发、指甲、皮肤健美,被广泛用于化妆品工业;由于它的速溶性,高相容性和低过敏性,是药物体系最理想的组分,适合于作为药剂的填充料,近年还被用作细菌培养基、血浆代用品、菌苗稳定剂等.此外能与单宁酸交联而凝聚,并吸附周围的浑浊物质从而使液体澄清,是一种用途广泛的天然生物材料.另一方面它是一种蛋白质,体内氧化产生较少的热能、可防止肥胖病,被开发为减肥食品.但是由于缺乏色氨酸,必须氨基酸种类不全,在食品行业很少作为蛋白源生产活性肽^[7].本研究拟通过分析明胶肽对不同强度运动负荷导致外周疲劳的改善功效,以期对明胶肽抗疲劳的相关研究提供理论和实验依据.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试验动物

KM 封闭群无菌型小白鼠(6 周龄),购自西安交通大学动物试验中心,50 只,22~26 g.

1.1.2 试验食品与设计

食品级明胶(山东淄博宝恩生物科技有限公司提供),木瓜蛋白酶(北京奥博星生物科技有限公司),明胶肽(自制,用木瓜蛋白酶水解明胶,酶解工艺条件:pH6.2,酶含量为 4%,原料的质量浓度为 4%,水解温度 51 ℃,时间 5 h),全血乳酸试剂盒、尿素氮试剂盒、肝(肌)糖原试剂盒、ATP 含量测定试剂盒、超微量 ATP 酶测试盒(南京建成生物技术研究所),其余试剂为分析纯.

1.1.3 仪器与设备

PHS-3C 型台式 PH 计(上海精密科学仪器有限公司),HHS 型电热恒温水浴锅(上海博讯实业有限公司);TCL-16G 型台式离心机(江苏省金坛

医用仪器公司);JA5103N 型电子天平,FSH-2 型高速匀质器,722N 型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);其余为常规仪器.

1.2 方法

1.2.1 小白鼠分组饲养和运动训练

按照体重进行随机分组,共分成 4 个组,一个对照组和 3 个试验组.且每组要多养 2~3 只预防灌胃或者运动训练时溺水发生意外.日常自由采食饮水,灌胃饲养 35 d,灌胃时间安排在运动前 2 h,对照组灌胃双重蒸馏水,试验组给予明胶肽,饲养量为动物体重的 3%.每天游泳训练一次,每次 20 min,水温 30±2 ℃,不负重.

1.2.2 负重游泳时间的测定

末次灌胃 2 h 后,安排对照组小鼠负重 3%,三个试验组分别负重 3%,4%,5%进行游泳运动,负重方式应用食品包装膜包裹橡皮泥,再用棉线系在小鼠尾部的模式,放入深 50 cm、恒温 30±2 ℃ 的水中,待其头部沉入水中 6 s 不能自己浮出水面为游泳终点,记录游泳时间.

1.2.3 血乳酸、血尿素氮、肝肌糖原含量的测定

负重游泳疲劳后,分别采取血样和组织样品,按照卫生部卫生监督司 1996 年颁布的“保健食品的功能学评价程序和检验方法”进行检测^[8].采样和分析方法具体如下:(1)全血的取样:运动后休息 30 min,用暖风机烘干小鼠,颈动脉采血,肝素钠 12 500 单位稀释 30 倍抗凝,高速离心机分离,取上清液,按照试剂盒操作说明测试血乳酸和尿素氮;(2)组织采样:组织采样在采血后进行,将小鼠放在粗糙的平面上,左手向下按压颈椎,右手拉住小鼠尾部向后上方拉使颈椎脱臼处死小鼠(考虑化学麻醉导致组织留存较多血液,同时检测指标受化学试剂干扰影响测试结果,避免化学麻醉处死),在冰面上解剖后剥离取前(后)肢和肝脏,经冰冻生理盐水漂洗后用滤纸吸干,加 TCA 5%三氯乙酸沉淀蛋白,按照试剂盒操作说明测试肝肌糖原,小鼠组织蛋白质含量的测定采用双缩脲法;(3)样本的后处理:组织匀浆时选择小刀,肝脏控制转速 3 000 r/min,时间为 10 min;肌肉控制转速为 4 000 r/min,时间为 15 min.离心机转速 3 000 r/min,时间 15 min,取上清液测试.

2 结果与分析

2.1 明胶肽对小鼠体重的影响

小鼠购买后随机分组.对照组平均 23.37 g,方

差 0.91;实验 1[#]组平均 24.15 g,方差 0.93;2[#]组平均 24.2 g,方差 0.86;3[#]组平均 24.1 g,方差 0.89.灌胃饲养 35 d 后,对照组平均 30.8 g,方差 1.37;实验 1[#]组平均 31.2 g,方差 1.41;2[#]组平均 31.5 g,方差 1.56;3[#]组平均 31.3 g,方差 1.27.试验组小鼠体重和对照组比较无明显差异($P < 0.05$).说明明胶肽对小鼠体重无显著影响.

2.2 对小鼠游泳时间的影响

游泳时间的长短可以直接反映机体在运动中

表 1 明胶肽对小鼠游泳时间的影响($x \pm s, n = 10$)

分组	对照组	试验组 1	试验组 2	试验组 3
负重	3%	3%	4%	5%
游泳时间/min	181.31±13.25	239.25±18.02	193.15±14.43	177.36±10.35

2.3 对小鼠血乳酸和尿素氮含量的影响

小鼠在进行大强度剧烈运动中会产生乳酸,乳酸是无氧条件下机体糖酵解供能体系的终产物,初期产生乳酸主要由于生理惰性,内脏器官机动员依靠激素调节,是一种化学信号传递模式,而运动器官是电信号传递,信息传递速度快;后期主要由于氧亏积累.乳酸的增加将导致肌肉中 H^+ 浓度上升,pH 值下降,促使肌肉突触后膜超极化、钙离子转运受阻、肌动蛋白和肌球蛋白结合与分离受限等,进而引起一系列生化变化,给动物机体带来延迟性酸痛等不适症状,降低机体的运动能力.因此乳酸的产生和积累是导致运动性外周疲劳产生的重要原因.乳酸在肌肉中堆积越多,疲劳的程度就越严重.机体中乳酸积累的程度取决于乳酸产生与清除的速率,那么运动性疲劳程度即与乳酸产生与清除的速率紧密相关.乳酸含量增加越少,可证明机体的抗疲劳能力越强,同时乳酸的消除量有利于疲劳的恢复.由表 2 可知,运动后小鼠试验组的血乳酸含量与对照组比较分别降低了 8.77%、29.78%、30.60%,负重 3% 差异显著($P < 0.01$),负重 4%、5% 组均有显著差异($P < 0.05$).证实明胶肽可以减少乳酸的增加量,同时亦可能有利于乳酸的消除.

的耐力,是抗疲劳能力的直接表现.表 1 实验数据表明:试验组 1[#]小鼠的游泳时间较对照组游泳时间增加了 31.96%,明显高于对照组($P < 0.05$),差异显著.由此证实明胶肽具有明显的抗疲劳功效.2[#]、3[#]实验组虽然游泳时间和对照组相比无明显差异,但负重均高于对照组.证实小鼠力量素质得到有效提高,而力量素质的提高也是动物抗疲劳能力增强的有力表现.

从生化角度来说,高强度长时间运动后,糖原消耗严重,血糖含量明显降低,难以满足运动对能量的要求.为了满足大负荷运动能量的需求,运动后期机体将分解蛋白质,以满足连续运动的需求,导致蛋白质氧化供能比例增加.氨是蛋白质的代谢产物,引起血尿素氮含量会升高.在肌肉中氨主要是以胺离子存在,一方面它可以增加磷酸果糖激酶的活性,从而提高糖酵解的活性,使肌肉中丙酮酸和乳酸增多.另一方面胺离子可抑制柠檬酸脱氢酶的活性,从而降低有氧氧化过程,不利于有氧代谢和糖异生过程,这些都是导致疲劳和影响疲劳消除的因素.此外,日本帝冢山大学和英国牛津大学的医学家发现,色氨酸是引起 CFS 的原因.色氨酸被过多地摄入到脑内后,就会抑制全身的行动,使动物陷于疲劳状态.本次试验发现试验组小鼠血清尿素氮含量较对照组有显著降低($P < 0.05$),证实明胶肽有可能通过改善机体能量供给,减少了通过蛋白质等含氮化合物的分解代谢功能,使血清尿素氮含量相对降低,产生抗外周疲劳的功效.

2.4 对小鼠肝(肌)糖原的影响

肝肌糖原是机体糖类储存最重要形式,而糖是各种运动最主要能源物,它们的含量高低可直接影响机体的运动耐力.

表 2 明胶肽对小鼠血乳酸和尿素氮含量的影响($x \pm s, n = 10$)

分组	对照组	试验组 1	试验组 2	试验组 3
负重	3%	3%	4%	5%
血乳酸/(mmol/L)	16.75±1.32	10.25±0.97	12.43±1.07	14.69±1.36
尿素氮/(mmol/L)	12.39±0.91	7.23±0.31	8.61±0.57	10.06±0.73

表 3 明胶肽对小鼠肝(肌)糖原含量的影响($x \pm s, n=10$)

分组	对照组	试验组 1	试验组 2	试验组 3
负重	3%	3%	4%	5%
肝糖原(mg/g)	1.60 ± 0.19	2.99 ± 0.71	2.64 ± 0.43	1.83 ± 1.87
肌糖原(mg/g)	3.38 ± 0.04	6.38 ± 0.09	7.95 ± 0.13	8.40 ± 0.17

由表 3 可知,明胶肽灌胃饲养小鼠可能通过提高动物肝肌糖原的合成速度,促进了肝肌糖原的积累;而肝肌糖原是运动中所消耗血糖的来源,肝肌糖原储备的增加,就可为机体提供更多的能源物质,以提高运动耐力达到抗疲劳的目的. 试验组肝糖原的含量与对照组比较,分别升高了 86.88%、65.00%、14.38%,差异显著($P<0.05$),尤其是小负荷试验组和对照组比较均有极显著差异($P<0.01$). 说明小鼠体内的能量储备可以支持其更长时间的运动需求,能有效抵抗机体的疲劳.

3 结论

(1)猪皮明胶抗疲劳肽具有明显的提高机体运动耐力和运动时间的功效,可以减少乳酸和尿素氮的生成.

根据《保健食品检验与评价技术规范实施手册》中判定标准:“负重游泳实验结果阳性,且血乳酸、血清尿素氮、肝糖原 3 项指标中任意 2 项阳性,可判定该受试样品具有缓解体力疲劳功能的作用”. 本试验结果表明 4 项指标均为阳性,可以判定明胶活性肽具有抗小鼠运动性疲劳的作用,期望本研究能为明胶活性肽在功能性食品(运动食品、运动饮料等)中的应用提供试验依据,对增强运动耐力,加快疲劳恢复产生积极的意义.

(2)明胶肽抗外周疲劳作用位点和信号转导机制不明确,作用机理不清楚,在理论和方法学上作为抗疲劳功能因子还要做进一步研究.

在外周,如神经肌内接点,肌细胞膜、横管、肌质网、线粒体、横桥等都可能成为疲劳发生的部位,业界称其为外周疲劳的“位点”^[9]. 此外,线粒体是能量产生的重要场所,线粒体氧化磷酸化是由线粒体内膜呼吸链完成的. 因此氧化磷酸化能否正常进行,取决于一个关键因素就是线粒体内膜是否完整. 张勇^[10]等人研究证明,力竭性运动后心肌和骨骼肌线粒体内膜流动性下降;内膜分子动力学改变;呼吸链 ATP 酶活性显著降低;氧化磷酸化偶联程度降低. 现代运动医学研究也已证明,机体内源氧自由基对线粒体损伤的重要来源即形成电子漏,并且与线粒体质子转运活性降低,加大质子回漏有关. 张勇^[11]等研究结果表明,力竭性

运动诱导线粒体电子漏合成增多与电子传递—质子转移之间的偶联破坏有密切关系,其机制可能是主要影响质子跨膜转运而破坏电子传递—质子转移的偶联. 实验观察到,力竭运动后肝脏线粒体呼吸链复合体 I + III 和 II + III 电子传递与质子泵出比质(H^+/e) 均明显降低,表明线粒体 NADH 呼吸链和琥珀酸呼吸链的电子传递与质子泵出偶联程度均下降,影响氧化磷酸化,导致 ATP 合成减少. 相关的研究^[12]还证实酶复合体活性的改变会降低其质子泵功能,影响质子的跨膜转运. 有实验证明,线粒体 ATP 合成活性与线粒体内膜外表面质子浓度之间有更好的相关性;并且证明在 SMP(亚线粒体)中,ATP 合成与膜表面质子更为相关,进而说明表面质子是 ATP 合成的主要驱动力,故在其它条件没有改变的状况下,质子跨膜转运数目降低,将导致可转化为 ΔE_h 能值减少,而以热能形式散失的自由能增加,即“滑脱”或由于脱偶(redox slip)影响 ATP 的合成. 另有一些氧化磷酸化解偶联和抑制机制也已弄明白线粒体 H^+ ATP 酶($H^+-ATPase$) 是氧化磷酸化过程的关键酶. 明胶肽从改善主要能源物质的储备到有害代谢终产物生成的减少,整个能源物质生成环节都发挥了显著的功效,但具体抗疲劳作用位点尚不明确,对于线粒体能量生成的改观机制缺乏深入理解,抗疲劳作用机理还需要深入研究.

(3)补充明胶肽增强抗疲劳功效符合现代人的消费理念.

现代社会生活节奏日益加快、工作压力不断增大、竞争日趋激烈,亚健康人群越来越多. 由于疲劳机理的不明确性和复杂性,至今临床尚无有效的药物和疗法,因此相关人群只能选择调理的方式. 随着物质的丰富,消费已变得越来越个性化,低卡路里的方便食品的更加普及,减少卡路里、脂肪、碳水化合物和追求“抗老龄化”一样变得十分重要. 在一定程度上,明胶就属于这一类. 它是一种非常有价值的蛋白质,既不含胆固醇,也不含糖的特性,而且能够减少食物中的热量和促进软骨的新陈代谢,预防骨关节炎,可以低成本地解决许多问题.

蛋白质是人体必需的营养成分之一,FAO/WHO 规定每人每天应摄入蛋白质 70~75 g. 而

我国人民实际摄入量只有 65 g,尤其是动物源蛋白质摄入严重不足.因此开发食品蛋白资源,改善人民膳食结构,提高我国人民蛋白质摄入数量和质量是一项十分紧迫的任务.将难于被人体吸收的食品蛋白质水解成易于被吸收的多肽是完成上述任务的关键.从 1995 年至 2010 年,发展中国家对肉类的的需求增长了 40%以上.明胶作为高蛋白质物质,是肉类生产过程的副产品,而且可以几乎无限期的储藏,由于上述原因将使明胶工业变得越来越重要.明胶肽是明胶的水解产物,与大豆、乳蛋白肽相比缺乏色氨酸,其氨基酸组成有缺陷,但明胶所特有的氨基酸序列使胶原肽无苦味,因此必将使其获得广泛的应用.

参考文献

[1] 徐 明,蔡国梁,李若愚.运动性疲劳分子生物学机制的研究进展[J].成都体育学院学报,2005,31(4):91-94.
[2] 张宗国,任建生.不同运动类型疲劳恢复的中药补剂分型[J].武汉体育学院学报,2004,38(2):73-75.
[3] 郑哲君,李晓莉,王 朔.抗疲劳功能食品的研究进展[J].

食品科技,2006,2:4-7.
[4] 周雅婷.明胶的展望[J].明胶科学与技术,2012,31(4):213-217.
[5] 周雅婷译.明胶史[J].明胶科学与技术,2011,31(2):84-91.
[6] 黄明智,黄雅钦.明胶的疗效与保健功能及其发展前景[J].明胶科学与技术,2005,25(1):4-14.
[7] 赵桂华,尹淑霞,郝万东,等.食品蛋白质水解肽的研究概况[J].安徽农业科学,2009,37(34):17 162-17 163.
[8] 何来英,严卫星,楼密密,等.保健食品抗疲劳作用试验方法研究[J].中国食品卫生杂志,1997,9(4):1-6.
[9] 吕 荣,姜文凯.神经肌肉疲劳的生理学研究进展[J].体育与科学,2001,22(3):34-36.
[10] 张 勇,李静先,陈家琦,等.运动性疲劳状态下大鼠心肌线粒体内膜变化的研究[J].中国应用生理学杂志,1995,11(2):117-119.
[11] 张 勇,时庆德,文 立,等.运动性疲劳的线粒体膜分子机制研究_急性力竭运动中线粒体电子漏引起质子漏增加及其相互作用[J].中国运动医学杂志,1998,18(3):236-239.
[12] 徐建兴,张 勇.线粒体合成 ATP 的效率及其与运动疲劳的相关性[J].天津体育学院学报,2000,15(1):12-14.

(上接第 76 页)

3 结束语

果胶酶能够有效水解杏仁皮渣的细胞壁,促进维生素 E 高效释放而与溶剂直接接触,改善提取效果.以杏仁皮渣为原料,拓宽了利用杏仁资源的途径,通过单因素筛选确定果胶酶的添加量为 0.7%,通过正交实验优化,确定了各因素对提取效果的影响顺序依次为 pH > 料液比 > 酶解时间 > 酶解温度;酶法辅助的最佳酶解工艺为料液比 1 : 25,pH 3.5,温度为 55 ℃时水解 75 min.此时,维生素 E 的提取率可达 10.32 mg/g.

参考文献

[1] 王士钊.维生素·矿物质全典[M].北京:海潮出版社,2006:21-23.

[2] 小杰拉德·F.库姆斯.维生素营养与健康基础[M].北京:科学出版社,2009:222-239.
[3] 师景双,王成忠,赵乃峰.从小麦胚芽里提取天然维生素 E 的试验研究[J].粮食加工,2011,36(4):43-45.
[4] 张 宏,库尔班·吐松,阿依帕夏·亚森,等.玉米须天然维生素 E 的提取工艺研究[J].生物技术,2010,20(1):89-91.
[5] 刘玉菊,李红玉.天然维生素 E 提取工艺研究[J].黑龙江科技信息,2010,24(24):192.
[6] 崔志明.天然维生素 E 的提取[J].湖北化工,2003,20(3):39-40.
[7] 李淑芳,陈晓明,郭意如.杏仁的营养成分与功能因子[J].农产品加工,2004,(11):23-24.
[8] 李科友,史清华,朱海兰,等.苦杏仁主要营养成分研究[J].西北农业学报,2003,12(2):119-121.
[9] 贾友苏,张武平,刘宏儒.甜杏仁深加工技术及综合利用初探[J].农产品加工·学刊,2008,15(9):39-40.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0082-03

阿胶泡腾片制备工艺研究

毛跟年, 毛瑞娟, 邵静可, 宋怡敏
(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以发泡量、崩解时限、pH 值、感官评分为指标,对阿胶泡腾片制备工艺进行了研究. 比较泡腾崩解剂不同配比及用量对阿胶泡腾片发泡量、崩解时限及 pH 值的影响,确定了泡腾崩解剂最佳配比及用量;采用正交试验对配方进行了优化. 结果表明,制备阿胶泡腾片最优配方为阿胶 59.6%,乳糖 19.9%,柠檬酸 9.5%,碳酸氢钠 8.6%,蛋白糖 0.4%,PEG6000 2%,制备工艺采用酸碱分别制粒压片法.

关键词:阿胶; 泡腾崩解剂; 配方

中图法分类号:TS218 **文献标识码:** A

Study on preparation of E-jiao effervescent tablets

MAO Gen-nian, MAO Rui-juan, SHAO Jing-ke, SONG Yi-min
(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The technology of *Colla Corii Asini* effervescent tablets by foaming capacity, disintegration time, pH and sense grade was studied. Chosed the appropriate proportions and additive amounts of effervescent disintergeants by compared foaming capacity, disintegration time and pH. The optimum prapartion formula was sured by the orthogonal test . The result showed that the best formula of E-jiao effervescent tablets was *Colla Corii Asini* 59.6%, lactose 19.9%, citric acid 9.5%, sodium bicarbonate 8.6%, protein sugar 0.4% and PEG6000 2%, at the same time, the prapa-rtion process adopted acid-base respectively tableting process method.

Key words: Colla Corii Asini; effervescent disintegrants; formula

0 引言

阿胶(*Colla Corii Asini*)始载于《神农本草经》^[1],为马科动物驴(*Equus asinus* L.)的皮经去毛后熬制而成的胶块,又名驴皮胶、付致胶,其与人参、鹿茸并称“中药三宝”^[2]. 阿胶是由胶原蛋白等物质的水解产物组成,因此其主要成分是蛋白质^[3]. 阿胶补血健身效果明显,有补血“圣药”之称. 阿胶传统的服用方法是加水熬化或在蒸锅中加水烊化后趁热服用,极不方便. 因此,有必要开展阿胶

新剂型的研究开发. 阿胶泡腾片是将原料阿胶块粉碎后以现代特殊工艺制备而成的新剂型,既能保留原料阿胶的疗效,又具有适口性好、崩解迅速、剂量准确、携带方便等优点. 本文以 pH 值、崩解时限、发泡量等为指标,通过确定泡腾崩解剂配比、用量及最优制备处方,研究阿胶泡腾片的制备工艺.

1 材料与方法

- 1.1 材料
- 1.1.1 原料与试剂

* 收稿日期:2012-07-08
作者简介:毛跟年(1962—),男,陕西泾阳人,教授,研究方向:药物新材料研究与开发

阿胶块,山东史美生食品科技有限公司提供;蛋白糖,湖南省津市市甜菊糖有限公司提供;乳糖、柠檬酸、碳酸氢钠、聚乙烯吡咯烷酮 K30 (PVP K30)、无水乙醇、聚乙二醇 6000(PEG6000)均为分析纯试剂。

1.1.2 仪器设备

TDL-40B 型电子天平,上海精密科学仪器有限公司生产;DHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精密实验设备有限公司生产;pH 计,上海精密仪器科学有限公司生产;HH-1 型电热恒温水浴锅,北京科伟永兴仪器有限公司生产;单冲压片机,上海超乙制药机械设备有限公司生产。

1.2 方法

1.2.1 稀释剂、黏合剂、甜味剂及润滑剂的确定

根据原料阿胶具有强的吸湿性的特性,以及前期实验的结果,确定选用的稀释剂为乳糖、黏合剂为 5%PVP 乙醇溶液(乙醇质量分数为 75%)、甜味剂为蛋白糖、润滑剂为 PEG6000。

1.2.2 阿胶泡腾片制备方法

泡腾崩解剂选用酸碱系统。为避免系统遇水相互起反应,影响片剂稳定性,因此需要采用酸碱分别制粒后进行压片的方法进行压片。将阿胶块、乳糖粉碎过筛,混匀,分成两等份,其中一份加入柠檬酸,另一份加入碳酸氢钠及蛋白糖,两份均加入黏合剂 5%PVP 乙醇溶液(乙醇质量分数为 75%)制粒,再混匀、整粒,60℃ 烘制 3 h,得阿胶泡腾颗粒。向干燥后的阿胶泡腾颗粒中添加润滑剂 PEG6000,进行压片。

1.2.3 泡腾崩解剂的确定

1.2.3.1 柠檬酸与碳酸氢钠配比确定

取阿胶 15 g、乳糖 5 g、柠檬酸 0.6 g、碳酸氢钠 0.36 g~0.9 g、蛋白糖 0.06 g、占总质量 2%的 PEG6000,5%PVP 乙醇溶液(乙醇质量分数为 75%)适量,按“制备方法”压片,以崩解时限^[4]、pH 值及发泡量^[4]为考察指标,确定最优泡腾崩解剂配比。

1.2.3.2 柠檬酸与碳酸氢钠用量确定

各取阿胶 15 g、乳糖 5 g、不同添加量泡腾崩解剂(柠檬酸+碳酸氢钠)、蛋白糖 0.06 g、PEG6000 按 2%添加、适量 5%PVP 乙醇溶液(乙醇质量分数为 75%),按“制备方法”压片,以崩解时限、pH 值及发泡量为考察指标,确定泡腾崩解剂适宜用量。

1.2.4 最优配方确定

选择阿胶、乳糖、蛋白糖及 PEG6000 使用量进

行四因素三个水平(L₉(3⁴))正交试验,因素水平表见表 1。

表 1 配方优化因素水平表

水平	因素			
	阿胶/g	乳糖/g	蛋白糖/g	PEG6000/%
	A	B	C	D
1	5	5	0.06	2
2	10	10	0.08	2.5
3	15	15	0.10	3

试验以感官评分^[5]为考察指标。从颜色、气味、口味 3 方面对阿胶泡腾片进行评定。按优(10 分)~劣(0 分)进行评分。感官评审员来自学生,评审人数 10 人,进行评分,结果以 10 人评分的平均值表示。

2 结果与讨论

2.1 崩解剂配比对阿胶泡腾片性质的影响

选择不同配比的泡腾崩解剂,按“制备方法”制备阿胶泡腾片,同一配比重复制备 3 批,测定发泡量、崩解时限及 pH 值,计算 3 批测定结果的平均值。结果见表 2。

表 2 崩解剂配比对阿胶泡腾片性质影响

柠檬酸:碳酸氢钠/g	崩解时限/s	发泡量/mL	pH 值
0.60:0.36	226	6.25	4.74
0.60:0.42	202	6.25	4.81
0.60:0.48	197	6.25	4.89
0.60:0.54	111	6.35	4.91
0.60:0.60	92	6.25	5.36
0.60:0.66	113	6.30	5.83
0.60:0.72	255	6.25	5.89
0.60:0.78	273	6.20	6.13
0.60:0.84	285	6.20	6.29
0.60:0.90	316	6.20	6.35

从表 2 可以看出,除了配比 0.60:0.90 外,其他所有配比泡腾崩解剂崩解时限都小于 5 min,且随着泡腾崩解剂用量增加其崩解时限先减小后增大。当配比为 0.60:0.60 时,其崩解时限最小,其次是配比 0.6:0.54。当配比为 0.60:0.54 时,其发泡量最大,其次是配比 0.6:0.66。在崩解后溶液呈现的酸碱度方面,除了后三个配比外,其余配比泡腾崩解剂 pH 值都在 4~6 范围内,符合药典相关标准。综上所述,可以选用 0.6:0.54 作为柠檬酸与碳酸氢钠配比。

2.2 崩解剂用量对阿胶泡腾片性质的影响

选择不同添加量的泡腾崩解剂,按“制备方法”制备阿胶泡腾片,同一用量重复制备 3 批,测定发泡量、崩解时限及 pH 值,计算 3 批测定结果的平均值。结果见表 3。

由表 3 可以看出,不同用量的泡腾崩解剂制备的阿胶泡腾片,崩解时限均小于 3 min,且随着泡腾崩解剂用量增加其崩解时限逐渐减小.当柠檬酸+碳酸氢钠用量达到 2.40 g+2.16 g 以上时,崩解时限减小幅度开始趋缓.发泡量在不同用量的泡腾崩解剂之间并无明显差异.在崩解后溶液呈现的酸碱度方面,除了 0.15 g+0.135 g 及 19.20+17.82用量外,其他崩解液的 pH 值均在 4~6 范围内,符合药典相关标准.故柠檬酸+碳酸氢钠用量选择 2.40 g+2.16 g 较为合适.

表 3 崩解剂用量对阿胶泡腾片性质的影响

柠檬酸+碳酸氢钠/g	崩解时限/s	发泡量/mL	pH 值
0.15+0.135	175	6.25	3.10
0.30+0.27	148	6.20	4.78
0.60+0.54	140	6.20	4.91
1.20+1.08	135	6.20	5.11
2.40+2.16	67	6.25	4.22
4.80+4.32	64	6.20	4.98
9.60+8.64	60	6.20	5.60
19.20+17.82	57	6.20	6.12

2.3 阿胶泡腾片最佳配方确定

按照正交表和“制备方法”制备阿胶泡腾片,每组试验重复制备 3 次,从颜色、口味、气味等方面进行感官评分,结果以平均值表示.试验结果如表 4 所示.

对表 4 正交试验结果进行极差分析,由计算得到的极差 R 可知,各因素对阿胶泡腾片感官评分指标的影响顺序为 $A>C>D>B$,即各组分用量大小的顺序为阿胶>乳糖>蛋白糖>PEG6000.由 3 个均值大小可知,最优组合为 $A_3B_1C_1D_3$,即阿胶 15 g、乳糖 5 g、蛋白糖 0.10 g、PEG6000 按总质量的 2%添加.将最优配方中各组分按百分比计,则各组分分别为:阿胶 59.6%、乳糖 19.9%、柠檬酸 9.5%、碳酸氢钠 8.6%、蛋白糖 0.4%、PEG6000 为 2%.

表 4 不同配方感官评分

序号	A	B	C	D	评分
1	1	1	1	1	6.992
2	1	2	2	2	6.708
3	1	3	3	3	6.921
4	2	1	2	3	6.800
5	2	2	3	1	6.923
6	2	3	1	2	7.100
7	3	1	3	2	7.511
8	3	2	1	3	7.661
9	3	3	2	1	7.054
均值 1	6.874	7.101	7.251	6.990	
均值 2	6.941	7.097	6.854	7.106	
均值 3	7.409	7.025	7.118	7.127	
极差 R	0.535	0.076	0.397	0.137	

3 结束语

泡腾片是以适宜酸碱为崩解剂压制而成的片剂,具有释药速度快,携带、服用方便等特点.由于泡腾崩解剂主要由酸碱组成,遇水易发生中和反应,影响泡腾片稳定性.因此可以采用酸碱分别制粒并干燥后,再采用压片的方法制备阿胶泡腾片.

阿胶为我国传统中药,由于其理化特性和不良气味的制约,大大影响了阿胶的正常应用.本文采用现代制剂的制备工艺,成功研制出了阿胶泡腾片,其质量指标符合中华人民共和国药典的相关标准.并通过药效学对比试验证明,制备的阿胶泡腾片与原料阿胶具有相似的药效.

试验得到的阿胶泡腾片最优配方为:阿胶 59.6%、乳糖 19.9%、柠檬酸 9.5%、碳酸氢钠 8.6%、蛋白糖 0.4%、PEG6000 为 2%.在上述配方的基础上,添加适量 5%PVP 乙醇溶液(乙醇体积分数为 75%)即可压制出外观光滑、色泽均一、崩解迅速、酸甜适口、无不良气味的阿胶泡腾片.

参考文献

[1] 神农本草经[M]. 北京:商务印书馆,1955.
[2] 宋怡敏,毛跟年,郭 倩.速溶阿胶颗粒的制备工艺研究[J].陕西科技大学学报,2011,29(5):31-34.
[3] 刘文义,王莉丽.阿胶补益成分分析方法的研究进展[J].齐鲁药事,2009,28(11):682-684.
[4] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(二部)[S].北京:化学工业出版社,2010.
[5] 王 宁,陈雪峰,王锐平.茶饮料泡腾片的加工工艺[J].食品与发酵工业,2007,33(3):51-153.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0085-03

基于 RecurDyn 的同步带间歇传动的动态性能研究

葛正浩, 马志平, 张凯凯, 梁金生
(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:利用 RecurDyn 软件建立同步带传动间歇运动的虚拟样机,通过同步带传动虚拟样机模型的动态分析,获得带元位移、速度、加速度和带轮转速曲线等,为进一步研究同步带间歇传动提供了参考。

关键词:同步带; 动态分析; 间歇运动; RecurDyn

中图法分类号:TH113.1 **文献标识码:**A

Dynamic analysis of synchronous belt intermittent drive based on RecurDyn

GE Zheng-hao, MA Zhi-ping, ZHANG Kai-kai, LIANG Jin-sheng
(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The synchronous belt drive virtual prototype model is created by RecurDyn using software, and its dynamic characteristic is researched. Through the simulation analysis of virtual prototype model, a block of displacement, velocity, acceleration and contact force curve are obtained, which provides reference for the further research of synchronous belt intermittent drive.

Key words: synchronous belt; dynamic analysis; intermittent drive; RecurDyn

0 引言

传统的传动装置,一般为链传动或带传动,其中链传动由于多边形效应而使链条在链轮上产生不均匀起伏,造成主从动轮的非同步,从而影响了传动的精度;带传动由于在传动过程中存在着不可避免的弹性滑动,因此,当前现有的传动装置,一般不能提供精确的间歇、分度传动,且存在较大的噪声和不稳定性^[1]。

同步带传动中,同步带工作面有齿,带轮的轮缘表面有相应的齿槽,依靠带和带轮之间的啮合来

传递运动和动力,它无滑动,传动比准确且恒定,传动效率高,传动功率范围大,传动速度快,预紧力小,综合了摩擦型带传动和链传动的优点^[2]。本文根据此类问题设计了可以解决上述技术问题的高速同步带间歇传动装置,建立了虚拟样机,并利用 RecurDyn 对虚拟样机进行动态仿真,为论证该装置的可行性与实用性提供了参考。

1 同步带间歇传动装置的设计与建模

利用 RecurDyn 软件对该模型进行虚拟样机建模,如图 1 所示。

* 收稿日期:2012-07-19

作者简介:葛正浩(1964—),男,上海人,教授,博士,研究方向:机构学、CAD/CAE/CAM 及软件开发

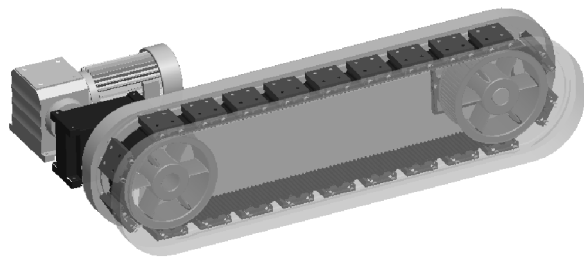


图 1 同步带间歇传动装置

该间歇传动装置包括安装在机架上的减速机, 凸轮分度装置及连接二者的联轴器, 主动轮, 同步带, 从动轮, 工位以及提供工作平台的支撑板等元件. 固定产品的工位底部通过伸出杆插入同步带背面内部, 通过同步带运动来带动其前移, 工位两端伸出杆上装有滚针轴承, 支撑板设置有与滚针轴承运动轨迹一致的开槽, 滚针轴承在开槽内滚动, 从而实现工位上产品的移动并能限制同步带的振动.

该机构中的减速机和凸轮分度装置可根据实际生产需要, 根据不同参数选择相应的现有产品, 以便满足不同的间歇传动需求. 主动轮和从动轮都是固定的, 依靠安装及带轮和同步带的相关参数的选择来保证运动精度. 实际使用中, 间歇运动的实现既可以采用凸轮间歇传动机构, 也可以使用伺服电机. 下文就同步带在间歇运动情况下的动态性能做系统研究.

2 同步带间歇运动下的同步带动态分析

在主动轮上设置简谐运动速度驱动函数: IF (mod(TIME, 3)-2; -sin(1/2 * pi * mod(TIME, 3)), 0, 0); 调用 RecurDyn/Solver 对模型进行仿真, 选定编号为 88 的带元为研究对象, 观察其从运动到与带轮啮合直至啮合结束整个过程中的动态特性. 主动轮的角速度曲线如图 2 所示.

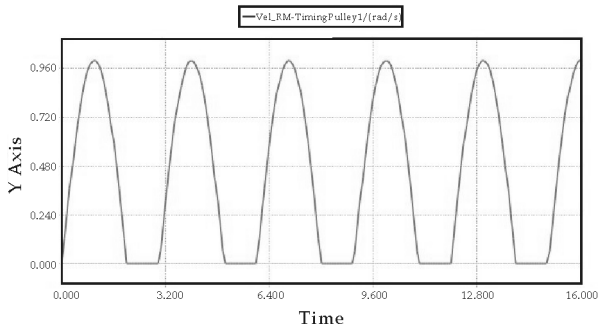


图 2 主动轮角速度曲线

从仿真动画中可以看到, 在主动轮的驱动下, 同步带速度缓慢增大, 在两带轮之间运动过程中, 同步带发生轻微振动, 也出现一定的垂度, 相比于突然启动, 稳定性要增强许多^[3].

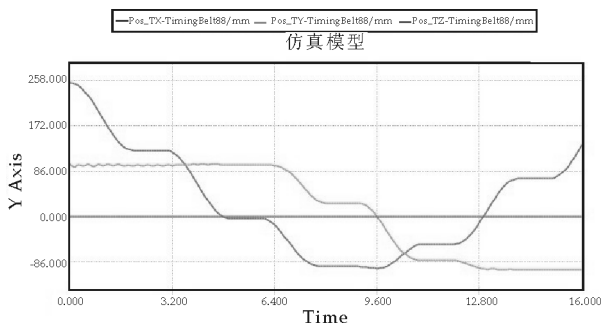
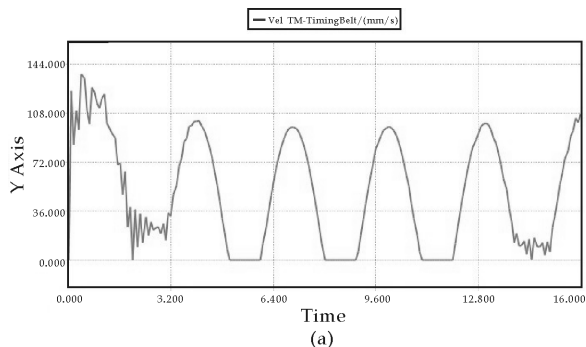


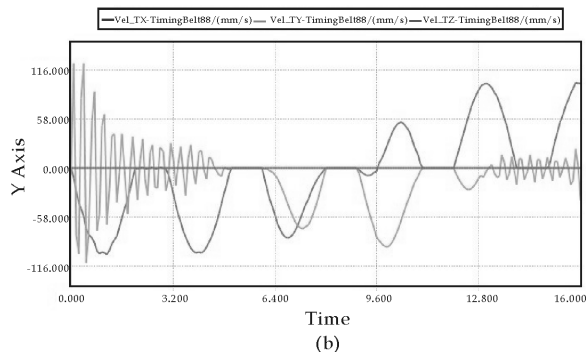
图 3 带元位移曲线

2.1 同步带带元位移曲线的分析

图 3 为 88 号带元质心在间歇传动情况下, 在坐标系中沿 x 、 y 、 z 方向上位移随时间变化曲线图. 可以看出, 带启动后, 经过大概 4.8 s 的运动, 在 x 方向位移到达 0 值时, 表示开始进入啮合阶段. 经过 1 s 的时间停留, 带元继续运动. 当 x 方向位移再次到达 0 值, 或 y 方向位移达到最小时, 带元运动至主动轮最下端. 由上图还可以看出, 88 号带元从静止到运动状态, 开始时虽然也出现了轻微的横向振动, 但此时的振动优越于突然恒定加速, 之后的运动平稳正常, 达到理想状态. 同时, 间歇传动的 z 向窜动更小, 这体现出间歇传动的启动方式远优越于突然启动方式^[4].



(a)



(b)

图 4 带元速度曲线

2.2 同步带带元速度曲线的分析

图 4 为 88 号带元整个运转过程中的速度变化曲线. (a) 为速度矢量图, (b) 为 3 个方向的速度

分量曲线.由整体矢量图可以看出,带元与主动轮运动规律基本保持一致.两图结合对照可以看出:在主动轮的带动下,带元 y 方向出现波动,这与之前位移曲线形成对应关系.直到与主动轮啮合后,速度达到稳定状态,与主动轮运动规律保持一致.从 x 方向速度曲线可以直观看,带元运动速度基本保持与主动轮曲线大体相同的形状,但是大小值在不断的变化,这充分说明带作为粘弹性体对速度的影响作用.整体上看, y 方向带元速度只是在带元与主动轮啮合之前,及在与从动轮啮合之前的松边运行阶段,速度波动较大,同步带的横向振动作用明显,在啮合过程中,速度曲线光滑,与主动轮曲线保持一致,说明这种启动方式在带齿之间形成的冲击较小,对速度波动影响不大.

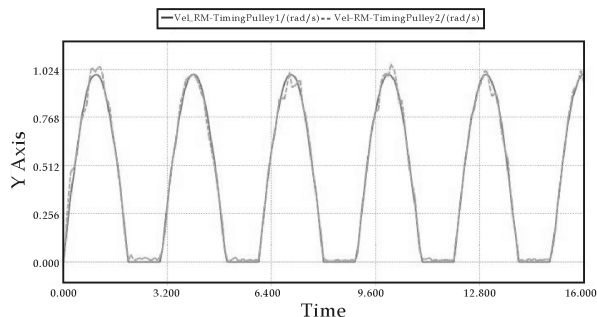


图 5 两带轮转速曲线

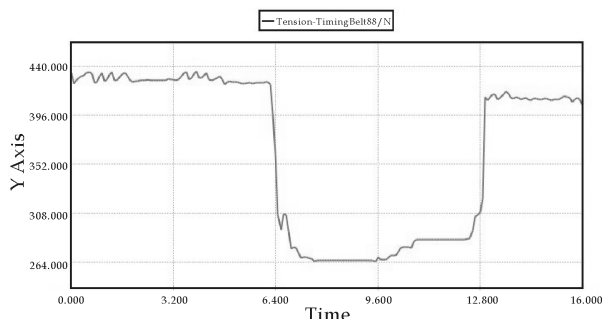


图 6 张紧力变化曲线

2.3 同步带带转速与带元张紧力曲线的分析

由图 5、图 6 可以看出,主动轮与从动轮的速度一致性大大高于突然启动,在主动轮速度变化阶段,从动轮速度出现波动,这是由于带的粘弹性引起的.带中的张紧力变化较为平稳,在主动轮速度变化时出现轻微波动,表现出来的也是一个相对稳定的预紧力状态.

2.4 同步带带元接触力曲线分析

图 7 为 88 号带元运动过程中接触力的合力和各方向分力变化曲线图.从图中可以看出,在 4.32 s 之前,带元未与主动轮和从动轮啮合,故接触力为零值.对应于其他曲线图,在 4.32 s 时,带元

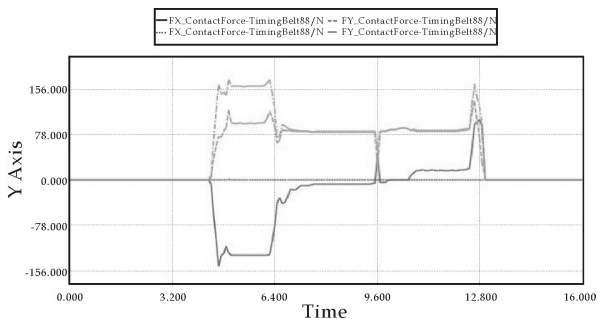


图 7 接触力曲线

与主动轮开始接触,进入啮合阶段,接触力开始出现.由于惯性作用,接触的瞬间,带元会受到较大的冲击力,在此力的作用下,带齿会瞬间处于非接触状态或者较小面积的接触状态,带会瞬间缩短产生接触力.在啮合停留阶段,接触力保持不变.带齿与带轮齿不同程度的接触面积,材料差异,带齿误差等因素,最终导致了接触力在数值上的大小波动.由图 7 还可以看出,接触力在整个啮合过程中有一个最大值,至于具体数值的大小,与定义的接触参数有关.在 12.96 s 时,带元与主动轮啮合完成,接触力又变为零值.

综合以上曲线图可以得出结论:上述对同步带间歇传动模型的仿真,结果与实际情况也比较一致.同步带传动系统的启动明显优于突然恒速启动,也充分证明了设计的同步带间歇传动装置在应用上的实用性.

3 结束语

利用 RecurDyn 对同步带间歇传动模型进行动态性能分析,结果与实际情况比较一致.同步带传动系统的启动明显优于突然恒速启动,也充分证明了同步带间歇传动装置在应用上的实用性.可按实际生产要求,选用不同的伺服电机或者凸轮分度装置,以此来实现不同的高速间歇传动.设计的同步带间歇传动装置具有同步传动、不跑偏、速度稳而快的特点,具有更加稳定的工况,可设计成系列化标准产品供用户选择使用.

参考文献

- [1] 葛正浩,张凯凯,梁金生,等.基于虚拟样机技术同步带传动的动态性能研究[J].机械传动,2011,35(3):64-66.
- [2] 焦晓娟,张潜渭,彭斌彬,等. RecurDyn 多体系统优化仿真技术[M].北京:清华大学出版社,2010:57-58.
- [3] 乔燕熊,刘衍平.基于 RecurDyn 的带式输送机启动阶段的动态分析[J].起重运输机械,2010,25(4):52-55.
- [4] 杨玉萍,钱永明,沈世德.同步带传动纵向振动的分析[J].机械传动,2002,26(4):38-40.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0088-04

皮带传动拉力变化的微分方程及应用

王允地¹, 王稳地², 张航伟¹, 王良文³

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西南大学 数学学院, 重庆 400715; 3. 郑州轻工业学院 机电工程学院, 河南 郑州 450002)

摘要:建立了考虑各种因素的皮带微段综合微分方程,导出了包含惯性力的皮带拉力变化公式,给出了极限有效圆周力、初拉力和理论传递功率算式,研究了各种不同情况下三角带实际传递功率随带速变化的修正式.以标准 A 型三角带为例,对修正式得出的传递功率计算值与实测值进行了比较,绘出了单根 A 型和 C 型标准三角带的传递功率线图,使标准三角带的设计过程均按公式进行成为可能.

关键词:皮带传动; 拉力; 微分方程; 传递功率; 修正公式; 设计线图

中图法分类号:TH132.3 **文献标识码:**A

The differential equation of tension changes in the belt drive and its application

WANG Yun-di¹, WANG Wen-di², ZHANG Hang-wei¹, WANG Liang-wen³

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shannxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China; 2. College of Mathematics, Southwest University, Chongqing 400715, China; 3. Mechanical and Electrical Engineering Institute, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The belt segment differential equation considering various factors is established. The belt tension change formulas including inertial force are derived. The formulas of limit effective force, initial tension and theory transfer power are given. The correction formulas of actual transfer power variation with the belt speed are researched on in different situations. With standard A type triangle belt as example, the transfer power values obtained with the correction formulas are compared with the measured values. The transfer power line graphs of A type and C type standard triangle belt are drawn. Make the standard triangle belt design process according to the formulas as possible.

Key words: belt drive; tension force; differential equation; transfer power; correction formula; design diagram

0 引言

文献[1]推导了不考虑皮带惯性力的拉力变化微分方程,文献[2]推导了只考虑皮带惯性力的拉

力分布方程.本文把皮带微段的惯性力、压力、摩擦力和拉力综合起来考虑,建立皮带微段受力微分方程,导出了皮带拉力随包角的直接变化公式.

以此为基础,又给出了极限有效圆周力、初拉

* 收稿日期:2012-05-31
作者简介:王允地(1961—),男,陕西周至人,硕士,副教授,研究方向:机械学

力及传递功率的理论值. 结合皮带实际运行的疲劳循环应力、磨损和微振动等破坏因素, 研究了给定标准三角带型号、带长、全包角及带轮直径后皮带实际传递功率随带速的变化规律. 且讨论了三个计算实例.

1 皮带微段受力微分方程

如图 1 所示, 对于皮带与小带轮处于临界摩擦的状态, 以 R 表示小带轮半径, α 表示皮带全包角, q 表示皮带线密度, v 表示带速, f 表示皮带与带轮间的摩擦系数, F_1 表示紧边拉力, F_2 表示松边拉力, θ 表示研究点包角, F 表示研究点拉力, 而以 $d\theta$ 表示研究段包角微分.

皮带微段离心力 dG 等于微段质量与微段向心加速度的乘积, 即

$$dG = qRd\theta \frac{v^2}{R} = qv^2 d\theta \quad (1)$$

带轮对皮带微段的压力 dN 则为

$$dN = Fd\theta - dG = (F - qv^2) d\theta \quad (2)$$

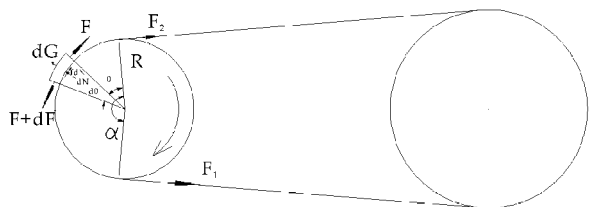


图 1 皮带微段受力图

微段拉力微分 dF 则是摩擦系数 f 与微段压力 dN 的乘积

$$dF = fdN = f(F - qv^2) d\theta \quad (3)$$

由此得到拉力 F 对包角 θ 的导数为

$$\frac{dF}{d\theta} = f(F - qv^2) \quad (4)$$

2 皮带拉力随包角的变化公式

由于 qv^2 为常量, 因此有

$$\frac{dF}{d\theta} = \frac{d(F - qv^2)}{d\theta} = f(F - qv^2) \quad (5)$$

从而由初始条件

$$\theta = 0, F = F_2 \quad (6)$$

得

$$F - qv^2 = (F_2 - qv^2) e^{f\theta} \quad (7)$$

再由边界条件

$$\theta = \alpha, F = F_1 \quad (8)$$

得

$$F_1 - qv^2 = (F_2 - qv^2) e^{f\alpha} \quad (9)$$

3 有效圆周力及初拉力

极限有效圆周力 F_e 为按以上方法算出的紧、松边拉力之差, 即

$$\begin{aligned} F_e &= F_1 - F_2 = (e^{f\alpha} - 1)(F_2 - qv^2) \\ &= (1 - e^{-f\alpha})(F_1 - qv^2) \end{aligned} \quad (10)$$

而皮带初拉力 F_0 与工作时的紧松边拉力 F_1 、 F_2 的关系仍为

$$F_1 + F_2 = 2F_0 \quad (11)$$

因此由(10)式推得初拉力与极限有效圆周力间的关系为

$$F_e = 2(F_0 - qv^2) \frac{e^{f\alpha} - 1}{e^{f\alpha} + 1} \quad (12)$$

及

$$F_0 = \frac{F_e}{2} \frac{e^{f\alpha} + 1}{e^{f\alpha} - 1} + qv^2 \quad (13)$$

4 传递功率

4.1 理论值

仅从短时稳态受力上看, 皮带拖动负载运行时, 只有紧边拉力 F_1 受到一定限制. 皮带能传递的功率 P 等于极限有效圆周力 F_e 与带速 v 的乘积, 即

$$P = F_e V = (1 - e^{-f\alpha})(F_1 - qv^2)v \quad (14)$$

4.2 带速较小时的修正值

测试及计算的最小带速为 V_0 , 而 P_0 为对应的传递功率. 随着带速 v 的增加, 使用周期内皮带应力循环次数增加, 因弹性滑动和绕入绕出而引起的磨损程度加剧, 皮带能承受的紧边拉力 F_1 下降, 应给其后除以 $\left(\frac{V}{V_0}\right)^\epsilon$ 做修正; 另外, 皮带微幅振动也会随带速 v 增加, 致使传递功率下降, 应给式中 qv^2 后乘以 $\left(\frac{V}{V_0}\right)^\tau$ 做进一步修正. 修正后能传递的功率为

$$\begin{aligned} P &= (1 - e^{-f\alpha})F_1 V_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{(1-\epsilon)} \\ &\quad - (1 - e^{-f\alpha})qV_0^3 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{(3+\tau)} \end{aligned} \quad (15)$$

令

$$P^* = (1 - e^{-f\alpha})F_1 V_0 \quad (16)$$

且已知 v 等于 V_0 时, 能传递的功率为 P_0 , 故有

$$P_0 = P^* - (1 - e^{-f\alpha})qV_0^3 \quad (17)$$

从中解出

$$P^* = P_0 + (1 - e^{-f\alpha})qV_0^3 \quad (18)$$

这样,便得到带速较小时,单根皮带所能传递的功率随带速 v 的变化公式为

$$P = P^* \left(\frac{V}{V_0} \right)^{(1-\epsilon)} - (1 - e^{-f\epsilon}) qV_0^3 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{(3+\tau)} \tag{19}$$

4.3 超过临界带速时的修正值

当带速 v 超过某一临界值 V_l 后,皮带使用期内的应力循环次数大量增加,接近于持久极限次数,上式中的 $(1-\epsilon)$ 不再为常数,而是按幂函数规律逐渐上升.若已知该临界带速 V_l 对应的 $(1-\epsilon_l)$ 及最大带速 V_m 对应的 $(1-\epsilon_m)$ 值,且对比中间数据取定指数 δ ,单根皮带所能传递的功率的公式(19)中的 $(1-\epsilon)$ 随带速 V 变化的修正式为

$$1 - \epsilon = 1 - \epsilon_l + (\epsilon_l - \epsilon_m) \left(\frac{V - V_l}{V_m - V_l} \right)^\delta \tag{20}$$

5 标准 V 型带计算实例

5.1 A 型三角带计算实例

文献[3]已经给出了带长为 1 700 mm 的标准 A 型三角带,在小带轮直径为 100 mm,皮带全包角 α 为 π 的情况下,单根皮带所能传递功率 P 随带速 v 变化的实测数表,如表 1 所示.其中的带速 v 从 1 m/s 到 30 m/s,共给出了 17 组数据,最小带速 V_0 即为 1 m/s.

标准 A 型三角带的线密度 q 等于 0.1 kg/m,与金属接触的摩擦系数 f 为 0.4,安装在带轮上的

当量摩擦系数 f_v 为 1.2.从表 1 看出,最小带速 V_0 等于 1 m/s 时,单根带能传递的功率 P_0 为 250 W.以当量摩擦系数 f_v 代替 f ,并将该组数据代入公式(18),得 $P^* = 250.097\ 7\ \text{W}$;而 $(1 - e^{-f\epsilon})qV_0^3 = 0.097\ 7\ \text{W}$.

经与 v 大于 1 m/s 后的数据分析对比,取 ϵ 等于 0.15, τ 等于 0.1, V_l 等于 15 m/s,由(19)式得出 $v \leq 15\ \text{m/s}$ 时,单根带传递功率 P 的算式为

$$P = 250.097\ 7\ v^{0.85} - 0.097\ 7\ v^{3.1} \tag{21}$$

再由 V_l 等于 15 m/s 时的实测功率 2 070 W 及 V_m 等于 30 m/s 时的实测功率 1 960 W,从(19)式推得 $\epsilon_l = 0.15, \epsilon_m = 0.083$,并对比中间数据取(20)式中的 $\delta = 1.2$.据此得到 $v \geq 15\ \text{m/s}$ 时,单根带传递功率 P 的算式为

$$P = 250.097\ 7\ v^{(1-\epsilon)} - 0.097\ 7\ v^{3.1} \tag{22}$$

其中

$$1 - \epsilon = 0.85 + 0.067 \left(\frac{V - 15}{15} \right)^{1.2} \tag{23}$$

根据(21)及(22)式算出的带长 1 700 mm、带轮直径 100 mm、全包角 α 为 π 的单根 A 型标准三角带传递功率值在表 1 的下边一行.绘出的带速 v 、功率 P 曲线如图 2 所示.

就一般情况而言,适当初取 τ 及 V_l ,从实测表中查出对应的功率 P_l ,代入(19)式,便可反求出 ϵ_l ,使区间内的计算值与实测值尽可能接近.类似的也可由(19)式反求出 ϵ_m ,并对比中间数据由(20)式选取 δ 值.

表 1 A 型三角带传递功率实测值与计算值表

型号	带速/(m/s)	1	2	4	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25	27	28	30
A	实测功率/kW	0.25	0.45	0.8	0.95	1.23	1.49	1.72	1.91	2.07	2.2	2.28	2.33	2.34	2.29	2.2	2.14	1.96
A	计算功率/kW	0.25	0.45	0.81	0.97	1.27	1.53	1.75	1.94	2.07	2.19	2.28	2.33	2.34	2.30	2.2	2.13	1.95

从表 1 看出,按本文公式得出的计算功率与实测功率相差不大.

5.2 包角为 π 的 C 型三角带

根据文献[3]给出的带长为 3 775 mm,包角为 π ,带轮直径分别为 200 mm、224 mm、250 mm 及 280 mm 的 C 型三角带的传递功率数表,按本文方法绘出的传递功率 P 随带速 v 的四条变化曲线如图 3 所示.

5.3 包角为 $2\pi/3$ 的 C 型三角带

对于小带轮包角 α 小于 π 的情形,随着包角的减小,实际拉力变化的不均匀性增加,弹性滑动也增加,应将(15)式及(19)式中的 α 换成 π ,再乘以包角系数 $k\alpha$ 进行修正.根据文献[3]给出的包角系

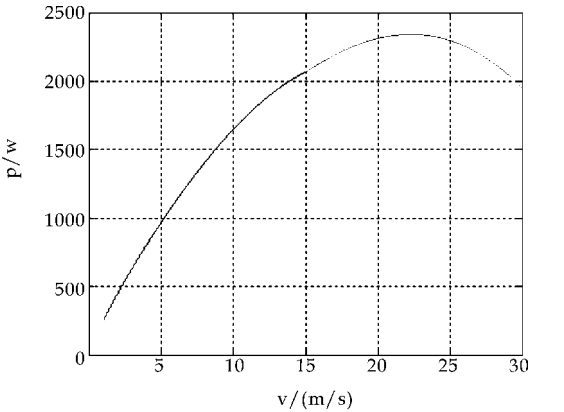


图 2 A 型带传递功率 P 随带速 v 的变化线图

数表,我们推出 $k\alpha$ 的计算公式为

$$k\alpha = (1 - e^{-f\epsilon}) / (1 - e^{-f\pi})$$

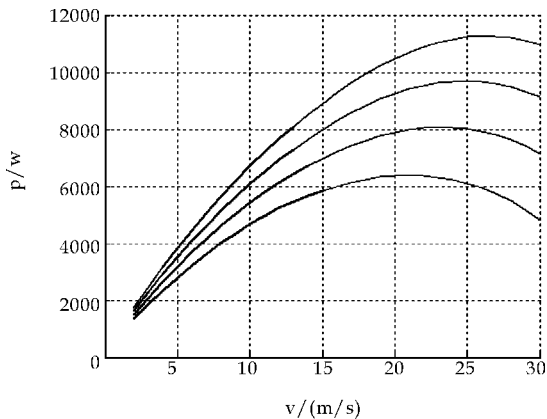


图 3 包角为 π 的 C 型带传递功率 P 随带速 v 的变化线图

$$-0.12\left(\frac{\pi-\alpha}{\pi/3}\right)^{1.1} \tag{24}$$

据此绘出带长为 3 775 mm,包角为 $2\pi/3$,带轮直径分别为 200 mm、224 mm、250 mm 及 280 mm 的 C 型三角带的传递功率 P 随带速 v 的四条变化曲线如图 4 所示。

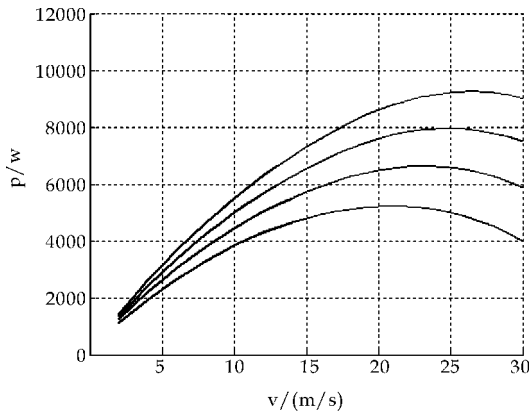


图 4 包角为 $2\pi/3$ 的 C 型带传递功率 P 随带速 v 的变化线图

另外,当带的长度改变时,应给算出的功率值再乘以长度系数 k_l 做修正,其值可在文献[3]的表 6—5 中查出。而小带轮包角 α 小于 π 时,大带轮包角会随之增大,大带轮直径和机构传动比 i 也随之增加,皮带绕在大带轮部分的弯曲应力将随之下降低,单根带能传递的功率则产生一部分增量 ΔP ,其值可按文献[6]中的公式 4—55 算出。

对于标准三角带预紧力 F_0 的控制问题,可按文献[1]给出的表 8—11 进行。

包角为 π 的标准带能传递的功率随带轮直径及转速的变化数表见文献[4]和[5]。皮带动力学问题的详细分析见文献[7]和[8]。

6 结论

(1)由微分方程和拉力公式得知,皮带传动的紧松边拉力、极限有效圆周力及预紧力之间的关系由小带轮包角、皮带与带轮间摩擦系数、皮带节面线速度及皮带线密度所决定。带轮直径也对能传递的功率有影响。

(2)现有文献给出的长度特定而包角为 π 的单根标准三角带传递功率随带速的变化数表中,有一个最小带速 V_0 及最大带速 V_m ,且在两者之间存在着一个临界带速 V_l 。带速在 V_0 及 V_l 之间变化时,传递功率修正式中的两个修正指数均为常量;带速在 V_l 及 V_m 之间变化时,传递功率修正式中前边一项中的修正指数则随带速的变化而变化。传递功率曲线还在 V_l 及 V_m 之间取极大值。

(3)包角系数修正式中的修正指数一直为 1.1。

(4)对于标准窄 V 带传动,可按本文方法类似地加以研究。

参考文献

- [1] 濮良贵,纪明刚. 机械设计[M]. 北京:高等教育出版社,1996:144-170.
- [2] 王宁侠,魏引焕. 机械设计基础[M]. 北京:机械工业出版社,2005:95-110.
- [3] 尚久浩. 轻工机械设计基础[M]. 北京:中国轻工业出版社,1994:102-131.
- [4] 尚久浩,郑甲红. 机械设计基础[M]. 西安:西北大学出版社,2001:89-105.
- [5] 陈晓南,杨培林. 机械设计基础[M]. 北京:科学出版社,2007:295-311.
- [6] 陈秀宁. 机械基础[M]. 杭州:浙江大学出版社,1999:135-146.
- [7] R. L. Norton 著,陈立周译. 机械设计:机器和机构综合与分析[M]. 北京:机械工业出版社,2003:235-256.
- [8] 吴宗泽. 高等机械设计[M]. 北京:清华大学出版社,1991:225-229.



* 文章编号:1000-5811(2012)05-0092-04

基于 Pro/E 的 SLS 快速成型机铺粉装置的参数化设计

党新安, 刘 野, 杨立军

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:利用三维制图软件 Pro/E 中的功能模块 Pro/Program, 对 SLS 快速成型机的铺粉装置进行参数化设计, 可以简化铺粉装置的开发设计过程. 利用参数关联和传递的驱动机制, 对铺粉装置模型中的原始结构设计的参数进行重新赋值, 可以自动生成满足设计要求的三维造型, 为新兴的直接金属烧结快速成型技术的开发设计提供了便捷.

关键词:Pro/Program; 参数化设计; 铺粉装置

中图法分类号:TH126.2 **文献标识码:**A

Parameterized design of the spreading powder device of SLS rapid prototyping machine based on Pro/E

DANG Xin-an, LIU Ye, YANG Li-jun

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

Abstract: Parameterized design is implemented on the spreading powder device of SLS rapid prototyping machine by use of function module Pro/Program in Pro/E. Then the process of design will be simplified. By use of the system of relation and driving of the parameter, the new value will be input instead of the parameter of the original structure design. The required three-dimensional modeling will be completed automatically. This kind of parameter design do good to the development of the new rapid prototyping technology.

Key words: Pro/Program; parameterized design; spreading powder device

0 引言

Pro/Program 功能是产品设计的一项重要工具^[1,2], 利用这一功能可以实现产品设计的要求, 通过此程序功能可以方便地控制特征的出现与否、特征的尺寸以及特征的个数等操作, 从而得到不同尺寸形状的元素. 目前, 对于 Pro/E 参数化的研究

与应用较少, 主要是针对单个零部件的研究. 直接金属烧结快速成型技术是近几年刚刚兴起的一项成型技术, 因其具有可生产结构复杂、不需要成型模具以及生产周期短等特点, 而具有广阔的发展前景. 利用 Pro/Program 功能对直接金属烧结快速成型技术进行参数化设计, 可提高其设计灵活性, 有助于改善其结构, 提高产品的生产质量.

* 收稿日期: 2012-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(50972086); 陕西省教育厅科研计划项目(11JK0861)

作者简介: 党新安(1958—), 男, 陕西咸阳人, 教授, 研究方向: 激光烧结、真空干燥

1 Pro/Program 功能参数化造型的主要步骤

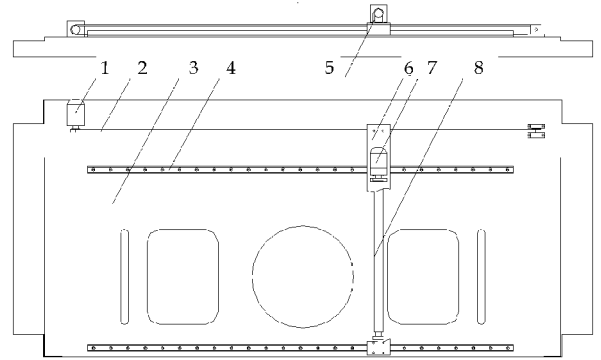
Pro/Program 功能参数化造型的主要步骤^[3]如下:

(1)对主要的零部件进行三维造型,并对主要的元件进行参数化设计,其中主要是确定各尺寸参数与驱动尺寸之间的关系,并利用编辑设计功能建立起尺寸关联。

(2)完成所有零部件的三维造型,以及主要零部件的参数化设计之后,在组件模式下完成装配体的装配,并使装配体在 Pro/Program 中的“程序”功能下确定各个独立可变参数。

(3)根据装配体的结构组成,根据各主要零部件之间的装配关系,获得各零部件之间的参数协调关系,然后利用“编辑程序”功能中的 execute 语句,根据协调关系,对各主要零部件的驱动尺寸参数之间进行耦合。

(4)对装配体的驱动参数进行重新赋值,各零部件根据参数值间的耦合关系,以及自身的关系约束,将新的参数值转化为自身的相应的参数值,重新造型。



1. 电机 2. 皮带 3. 粉床 4. 轨道 5. 皮带 6. 支撑板 7. 电机 8. 铺粉滚
图 1 铺粉装置整体结构效果图

2 直接金属烧结快速成型机^[4]的铺粉装置的主要结构

在工况下的铺粉装置^[5]整体结构效果图如图 1 所示。铺粉运动是通过铺粉滚沿着轨道的直线运动以及铺粉滚自身的转动来实现的。支撑板 6 固定在皮带 2 上,通过电机 1 的正转与反转来实现轨道上的往复直线运动,电机 7 固定在支撑板上,并通过皮带 5 带动铺粉滚,实现铺粉滚^[6]的自身转动。

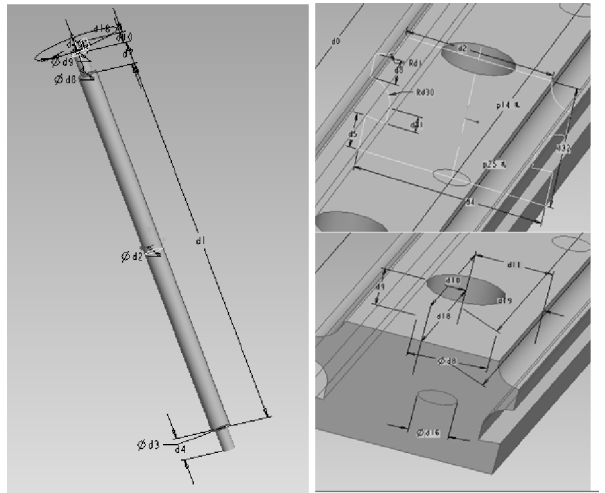
3 主要零部件的程序设计

通过使用 Pro/Program 的“程序”中编辑设计功能对主要的零部件进行程序设计,Pro/Program

程序类似于 VB 语言,当生成零部件或者是装配体时主要有如下内容:①在 INPUT 与 END INPUT 之间输入提示信息,提示输入相关参数;②在 RELATIONS 与 END RELATIONS 之间输入参数之间的关系式,进行尺寸关联;③在每个 ADD FEATURE 与 END ADD 之间代表着一个特征,包含该特征的建立过程以及参数设置。当零件模型建立后,系统就会记录整个模型的建立过程,可以通过编辑设计来编辑产生新的程序内容,从而形成新的零件模型。

根据上述内容,对铺粉装置的主要零部件:铺粉滚、支撑板、轨道、轨道配合、同步带、带轮以及带轮支撑等均进行了参数化设计,由于篇幅有限,这里主要以铺粉滚和轨道为例,详细介绍对两者的参数化设计的主要程序内容。

参数显示下的铺粉滚实体模型如图 2(a)所示。通过 Pro/Program 的“程序”中“编辑设计”功能对实体模型进行程序化设计。铺粉滚直接与材料粉末接触的部分是,图示中的 d1 段,由 d1 段完成铺粉过程,所以对铺粉滚的主要加工设计段也是 d1 段,所以以 d1、d2 作为驱动尺寸,其余各段尺寸均是根据比例的关系进行加工制造,相关程序内容如下。



(a) 铺粉滚的实体模型 (b) 轨道的实体模型

图 2 参数显示下的实体模型

铺粉滚的参数化设计程序内容为:

```
INPUT
roller_length number
roller_diameter number
END INPUT

RELATIONS
```

```
d1=roller_length
d2=roller_diameter
d3=2 * d2/3
d4=30 * d1/498
d7=d4
d8=d3
d9=d2
d10=14 * d1/498
d18=360
d19=12 * d1/498
d20=(d10-d19)/2
d21=13 * d2/30
END RELATIONS
```

参数显示下的轨道实体模型如图 2(b)所示。轨道是由截面拉伸特征和阵列孔特征组成,为了将尺寸参数表示清楚,并未给出整体立体图,而是截面特征和阵列孔的特征图。通过 Pro/Program 的“程序”中“编辑设计”功能对实体模型进行程序化设计,同样根据轨道的设计加工方法,确定驱动尺寸。程序中出现了“yes_no”的参数语言,主要是针对阵列孔的参数化设计,并利用“if”语句,通过关联尺寸 d12、d23 加以控制。相关程序内容为:

```
INPUT
rack_length number
rack_height number
rack_width number
xz_control0 yes_no
xz_control1 yes_no
END INPUT

RELATIONS
d0= rack_length d
32= rack_height
d4= rack_width
d2=18 * d4/2
.....
d11=d2/2
d16=d8/2
d19=d1
if xz_control0==yes
d12=6
d18=d10
endif(语句用于控制阵列孔之间的距离)
END RELATIONS
```

完成零部件的程序编辑后,关闭程序,保存设计程序,重新输入参数,检验程序,更改尺寸值,观察零件模型的变化情况。完成单个零部件的重点在于:一是根据烧结机生产产品的特征,以及各零部件之间的装配关系,确定其主要加工设计段,进而确定哪些尺寸是驱动尺寸,哪些尺寸是关联尺寸;二是要确定尺寸之间的关系。

4 铺粉装置装配体的程序设计

按照上述步骤,以及各个零件之间的协调关系^[7],将各个装配关系中可变参数的参数值转化为各个零件的可变参数值,即根据装配关系,确定各个零部件之间的参数之间的关系,然后利用装配体和零部件之间的联通桥梁 EXECUTE 语句,在装配体程序中去执行各个零部件的参数驱动的命令。铺粉装置的装配体的程序设计内容如下(由于零部件较多,程序设计内容也较多,仍然只列出铺粉滚和轨道的 EXECUTE 语句):

```
INPUT
length0 number
diameter0 number
thinkness1 number
thinkness2 number
diameter2 number
width3 number
height3 number
length4 number
thinkness5 number
small_radius5 number
large_radius5 number
length6 number
width7 number
END INPUT

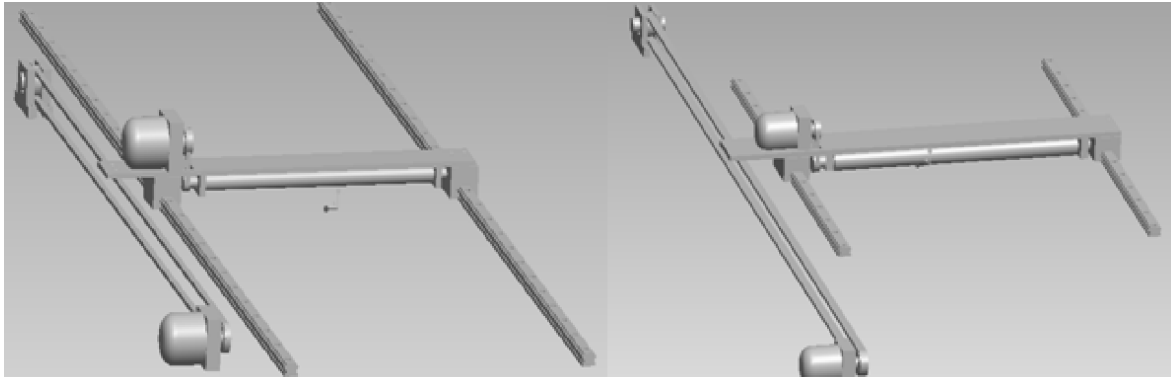
RELATIONS
d26:6=diameter0 * 13/15
d14:18=small_radius5 * 2+4
END RELATIONS

execute part pufengunfubencanshuhuahou
roller_diameter=diameter0
roller_length=length0 end execute
.....,
(execute 语句将各零部件的参数与组件下的驱动参数进行耦合.)
```

```
execute part guidaocanshuhuahou
rack_length=length4
rack_heigh=heigh3 * 63/15
rack_width=width3 * 23/48
end execute
.....
```

对于直接金属烧结快速成型技术,在烧结过程中,直接与金属粉末接触的是铺粉滚,因此铺粉滚的加工精度、装配精度是成型制件的质量与精度的

重要影响参数,所以,必须选择铺粉滚的尺寸参数作为在装配体下程序设计中主要的驱动参数,进而根据装配关系确定其他零部件参数的关联关系以及可独立出的参数.正如:程序中 EXECUTE 语句程序设计编辑完成后,保存设计好的程序,对应装配体驱动参数,重新赋值,观察铺粉装置装配体的变化情况,铺粉装置参数化驱动后效果对比图 3 如下.



(a) 参数化驱动前 (b) 参数化驱动后

图 3 铺粉装置参数化驱动前后效果对比图

5 结论

本文重点阐述了 Pro/E 中的 Pro/Program 功能模块参数化方法,有效地利用参数化的设计方法,可以缩短产品的开发设计周期,降低了设计成本,提高产品的质量和利用率.同时简单介绍了直接金属烧结快速成型机铺粉装置的结构,并将二者相结合,有助于这种新兴的成型技术的开发与研究,以及快速成型机铺粉装置的产业化系列化发展,为直接金属烧结快速成型技术在各行各业的应用奠定了一定的基础.

参考文献

[1] 张 锋. 基于 Pro/E 二次开发的机械产品的三维参数化设

计[J]. 机械设计及制造,2007,38(5):38-39.
[2] 黄永玉,张建业. 基于 Pro/E 关系式的参数化设计[J]. 农业装备与车辆工程,2009,41(5):29-30.
[3] 黄圣杰,王俊详. Pro/E2001 高级开发实例[M]. 北京: 电子工业出版社,2002:27-28.
[4] 张剑峰,张建华,赵剑峰. 激光快速成形制造技术的应用研究进展[J]. 航空制造技术,2002,7(12):34-37.
[5] 杨军惠,党新安,杨立军. 选择性激光烧结快速成型机铺粉装置设计[J]. 机床与液压,2010,23(8):11-13.
[6] 白俊生,唐亚新,余承业. 激光烧结粉末快速成形铺粉辊筒运动参数的分析研究[J]. 航空精密制造技术,1997, 33(4):15-18.
[7] Wang Zhihui,Chen Jing,Sun Yaomin. Parameterized designing of gears' threedimensional model based on Pro/E [J]. Journal of Wuhan University of Technology,2006,28(2):903-907.



* 文章编号:1000-5811(2012)05-0096-04

高速立式加工中心工作台的 有限元分析和拓扑优化

林 欢, 高东强, 张 菲, 弋江淼

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:在 SolidWorks 中分别对高速立式加工中心工作台的 4 种方案(即普筋工作台、普筋加强筋工作台、斜筋工作台、斜筋加强筋工作台)进行实体建模. 建模以后, 首先对 4 种方案做有限元分析和刚度分析, 比较得出普筋加强筋为最优方案. 然后, 以提高固有频率为目标做模态分析, 得到工作台系统的模态频率与振型. 最后, 根据静动力学的分析结果, 以提高普筋加强筋工作台系统的固有频率为目标, 对该工作台进行拓扑优化. 因为拓扑优化的结果不是很明显, 所以验证所选的工作台结构合理.

关键词:高速加工中心; 工作台; 拓扑优化

中图分类号:TH122

文献标识码:A

The finite element and topological optimization of high-speed vertical machining center worktable

LIN Huan, GAO Dong-qiang, ZHANG Fei, YI Jiang-miao

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

Abstract: In this paper, four schemes of high-speed vertical machining center worktable has been entity modeling in SolidWorks. After modeling, first of all, in order to select the optimal scheme of four plans, do static analysis. Then, in order to improve the inherent frequency, do modal analysis. Finally, the workbench has been topological optimization. Because of the result of the topological optimization is not obvious, so choose workbench is verified by reasonable structure.

Key words: high-speed machining center; worktable; topological optimization

0 引言

加工中心主要用于加工箱体类的零件. 高速加工中心的主轴转速大于 10 000 r/min, X 轴、Y 轴和 Z 轴的移动速度大于 60 m/min, 并且加速度大于 9.8 m/s^2 . 相较于普通的数控机床, 高速加工中心具有速度快、控制系统灵敏、制造水平高的优势. 加工中心的工作台要承受静载荷以及在加工时产生的切削负载, 因此要求工作台必须要有足够的刚度.

1 高速加工中心工作台的实体建模

高速加工中心的工作台系统包括工作台, 丝杠母座, 丝杠, 导轨和滑块. 根据市场上现有的工作台系统特征, 结合经验设计出 4 种不同布筋形式的工作台系统模型^[1]. 在 SolidWorks 中分别对这 4 种方案进行实体建模.

方案 1: 普筋工作台(图 1). 采用“口”字形肋条, 结构简单, 容易制造, 常用于床身窄壁上.

方案 2: 普筋加强筋工作台(图 2). 采用呈三角

* 收稿日期: 2012-08-25

作者简介: 林 欢(1988—), 女, 湖南株洲人, 在读硕士研究生, 研究方向: 数控、逆向工程、高速加工

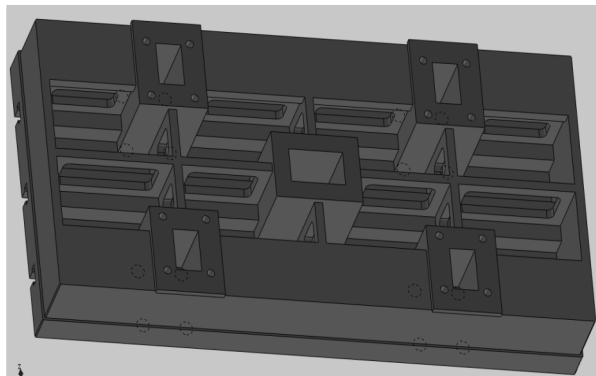


图 1 普筋工作台

形分布肋条,能够保证足够的强度,多用于矩形截面的床身宽壁处。

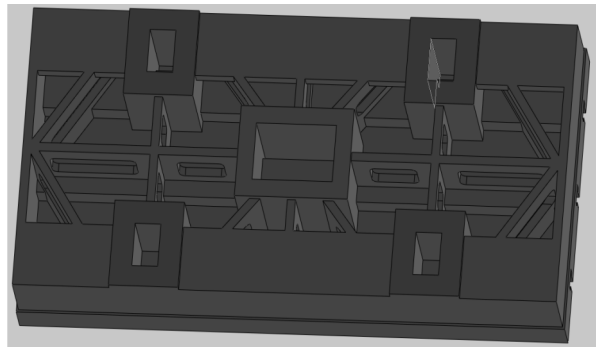


图 2 普筋加强筋工作台

方案 3:斜筋工作台(图 3)。采用纵横肋条直角相交,容易制造,常用于承载较小的床身壁上。

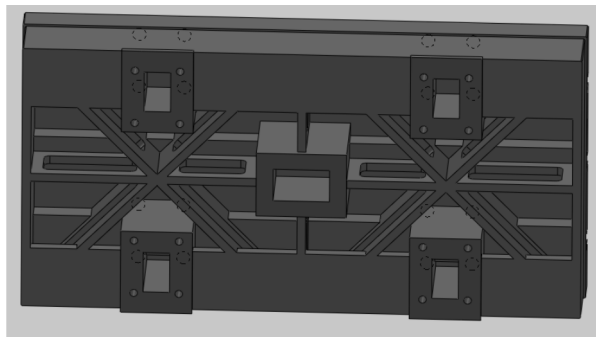


图 3 斜筋工作台

方案 4:斜筋加强筋工作台(图 4)。采用“米”字形,各方面能均匀收缩,内应力小。

2 高速加工中心工作台系统的静动态特性分析

2.1 静力学分析

对多普筋工作台系统进行有限元分析, F_x 、 F_y 、 F_z 方向的力对应的受力方向上的位移云图见图 5、图 6、图 7,工作台系统的位移变形值见表 1、表 2。

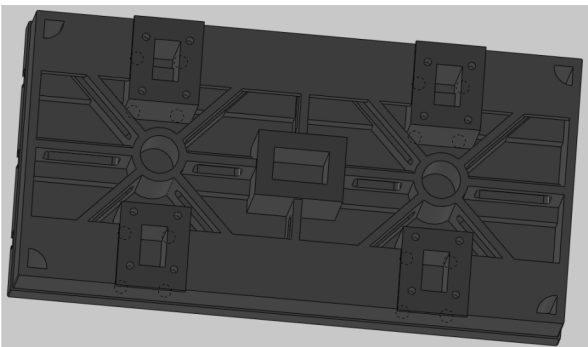


图 4 斜筋加强筋工作台

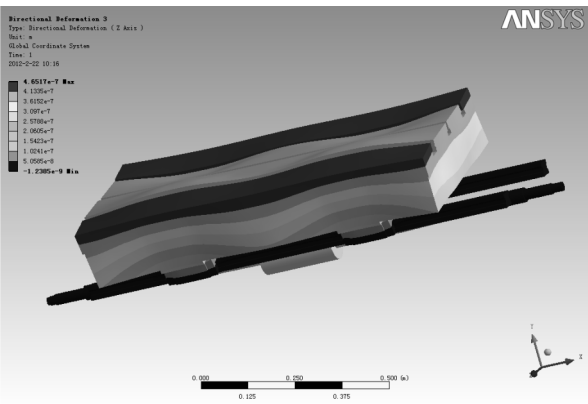


图 5 $F_x=457\text{ N}$ 时 x 向的位移云图

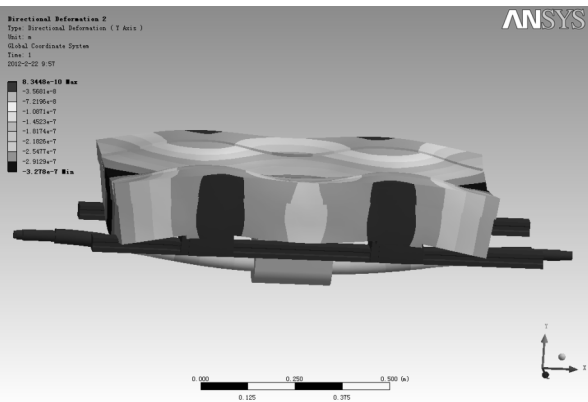


图 6 $F_y=1\,620\text{ N}$ 时 y 向的位移云图

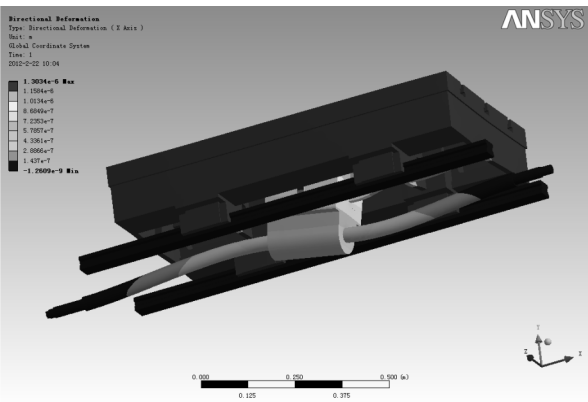


图 7 $F_z=783\text{ N}$ 时 z 向的位移云图

表 1 普筋、斜筋工作台系统分别受力 F_x 、 F_y 、 F_z 时对应的三个方向上位移变形值

	普筋工作台			斜筋工作台		
	$F_x = 457\text{ N}$	$F_y = 1\ 620\text{ N}$	$F_z = 783\text{ N}$	$F_x = 457\text{ N}$	$F_y = 1\ 620\text{ N}$	$F_z = 783\text{ N}$
x 向位移(10^{-7} m)	13.034	-0.576 36	-0.395 38	12.999	0.700 59	0.887 79
y 向位移(10^{-7} m)	-5.006 5	-3.278	2.131 4	-5.039 8	-4.042 7	2.427 4
z 向位移(10^{-7} m)	-62.553	-0.587 82	4.651 7	0.639 54	-0.255 9	5.581 5
综合位移(10^{-7} m)	13.035	3.313 4	4.982 2	12.999	4.084 3	5.993 4

表 2 普筋加强筋、斜筋加强筋工作台系统分别受力 F_x 、 F_y 、 F_z 时对应的三个方向上变形位移值

	普筋加强筋工作台			斜筋加强筋工作台		
	$F_x = 457\text{ N}$	$F_y = 1\ 620\text{ N}$	$F_z = 783\text{ N}$	$F_x = 457\text{ N}$	$F_y = 1\ 620\text{ N}$	$F_z = 783\text{ N}$
x 向位移(10^{-7} m)	5.703 8	1.239 8	0.359 29	182.09	-0.595 89	-0.864 3
y 向位移(10^{-7} m)	-4.250 5	4.827 9	-1.830 6	-11.167	-3.592 7	2.289 9
z 向位移(10^{-7} m)	2.741 1	0.919 69	3.446 1	8.233 6	-0.647 28	5.665 9
综合位移(10^{-7} m)	6.305 9	4.894 1	3.818 8	182.09	3.631 4	6.047 9

根据刚度的计算公式

$$K = F/\Delta \tag{1}$$

式中： K —刚度， Δ —位移， F —力。计算出几种方案在 x 、 y 、 z 向的刚度，见表 3。

表 3 工作台系统的计算刚度

	斜筋加强筋	普筋加强筋	普筋	斜筋
x 向刚度(107N/m)	2.5	80.1	35.1	35.16
y 向刚度(107N/m)	40.9	107.5	91.28	90.7
z 向刚度(107N/m)	55	166.7	168.33	140.3

通过对 4 种工作台结构：普筋工作台系统、斜筋工作台系统、普筋加强筋工作台系统和斜筋加强筋工作台系统做静力分析，并分别对 X 、 Y 、 Z 方向上的静刚度进行计算和比较得出以下结论：

x 向：②>④>③>①

y 向：②>③>④>①

z 向：③>②>④>①

其中：①代表斜筋加强筋工作台系统的静刚度 ②代表普筋加强筋工作台系统的静刚度 ③代表普筋工作台系统的静刚度 ④代表斜筋工作台系统的静刚度。

由以上比较可以看出，普筋加强筋工作台系统在 x 、 y 方向上的刚度均大于其他结构，在 z 方向上稍比普筋工作台系统小，所以 4 种方案中普筋加强筋工作台系统具有较好的静态特性，并依此为对象进行下面的研究工作。

2.2 模态分析

对高速立式加工中心工作台系统进行自由模态求解分析，此时工作台系统的模态为约束模态，提取其前 15 阶模态数据，根据振型图查看工作台系统的振动特征和受力的薄弱区域，为高速立式加工中心抗振特性研究提供了必要的依据。

工作台系统的模态频率与振型描述见表 4。

表 4 工作台系统的模态频率与振型描述

阶次	频率/Hz	振型
1	527.62	丝杠发生三阶弯曲变形，工作台变形甚微
2	600.6	丝杆发生弯曲扭转，工作台发生轻微弯曲
3	604.04	丝杠发生严重弯曲扭转，工作台无变形
4	611.98	丝杠发生严重弯曲扭转，工作台无变形
5	615.15	丝杠一端发生严重弯曲变形，工作台无变形
6	616.01	丝杠发生严重弯曲变形，工作台无变形
7	654.01	丝杠发生弯曲扭转变形，工作台发生轻微扭转
8	706.3	工作台两端发生翘曲变形，丝杠变形微小
9	879.73	工作台中间发生弯曲变形，丝杠发生三阶弯曲
10	927.08	工作台两端发生变形，丝杠变形甚微
11	966.92	工作台发生轻微弯曲扭转，丝杠变形甚微
12	1 209.6	工作台发生轻微弯曲扭转，丝杠
13	1 224.6	工作台发生一阶弯曲扭转，
14	167.1	工作台和丝杠均无变形
15	1 367.3	丝杠发生严重弯曲扭转变形，丝杠母座也发生向一端倾斜，工作台变形较小

从工作台系统的动态描述可知，工作台系统中的丝杠和筋板刚度较小。据此为指导，对工作台系统进行结构改进，进而提高工作台系统的刚度^[2]。

3 高速加工中心工作台系统的拓扑优化

本文做的是工作台基于模态分析的最大动刚度优化设计，以结构的固有频率作为拓扑优化的目标函数(TOFREQ, TOVAR)，以体积作为约束条件。

从分析结果中分别提取了拓扑优化的节点伪密度分布图(图 8)、拓扑目标函数随迭代变化的曲线图(图 9)和拓扑约束 VOLUME 随迭代变化的曲线图(图 10)^[3]。

在拓扑优化密度云图中，伪密度为 1 的材料部分由红色表示，伪密度为 0 的材料部分由蓝色表示，其余部分的伪密度值按照伪密度值对比标尺。在拓扑优化概念中，往往要求保留的是伪密度为 1 的部分，因为这部分对零件性能影响较大；要求去

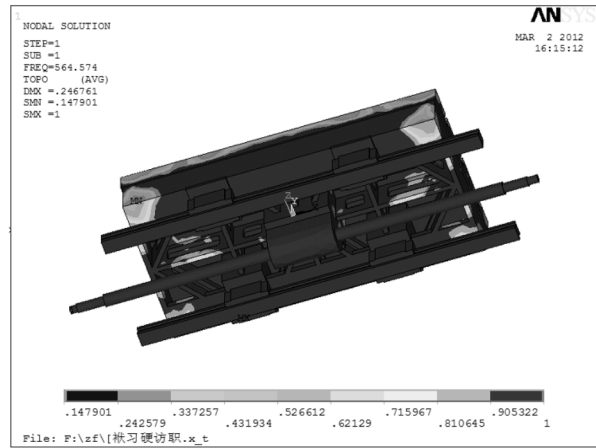
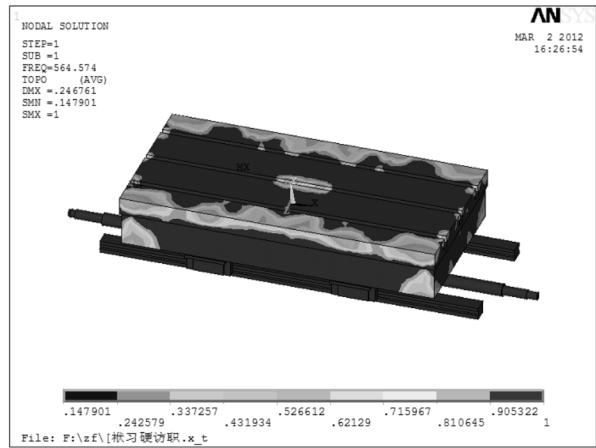


图 8 拓扑优化的节点伪密度分布图

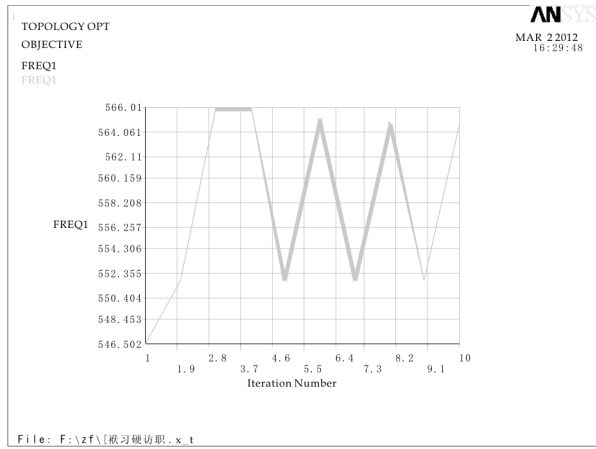


图 9 拓扑目标函数随迭代变化的曲线图

除的是伪密度为 0 的部分,因为这部分对零件性能影响较小,其他部分根据结构的具体情况进行布置.根据工作台系统的拓扑优化伪密度云图可以看出,如果以提高固有频率为目标,该工作台结构没有多余需去除的部分,只需对工作台的外壳和筋板厚度稍微加厚,但这一改动会影响工作台的整个结构布局,所以该工作台的结构比较完善,需要更改的结构很少,几乎可以忽略.基于此,决定保留原普筋加强筋工作台结构^[4].

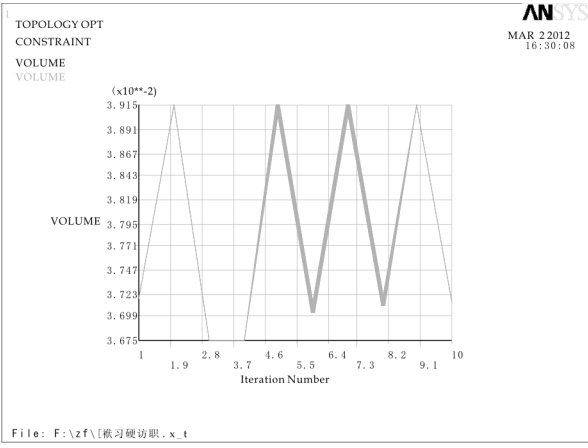


图 10 拓扑约束 VOLUME 随迭代变化的曲线图

4 结束语

本文以研究设计具有更高静动态性能的工作台系统为目标,首先根据市场上现有的工作台模型并结合实际经验,设计了 4 种不同布筋形式的工作台结构,通过静力学分析比较 4 种方案的优劣,选取具有较优静力学特性的工作台系统的方案——普筋加强筋工作台系统;在此基础上对普筋加强筋工作台系统进行动力学特性分析,提取它的固有频率和振型;根据静动力学的分析结果,以提高普筋加强筋工作台系统的固有频率为目标,对该工作台进行拓扑优化.因为拓扑优化的结果不是很明显,所以验证所选的工作台结构合理.

参考文献

[1] 李修平. 基于 ANSYS 的高速加工中心有限元分析[D]. 武汉:华中科技大学,2005.
[2] 刘超峰,张 淳,张功学. 基于 ANSYS 高速立式加工中心主轴箱有限元分析及优化[J]. 组合机床与自动化加工技术,2010,16(7):26-28,34.
[3] 刘 伟,朱壮瑞,张建润,等. XH6650 高速加工中心立柱拓扑优化[J]. 机床与液压,2008,36(4):236-237.
[4] NielsL. Pedersen. Topology optimization of laminated plates with prestress[J]. Computers and Structures, 2002,(8):559-570.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0100-04

基于 VTK 的陶瓷材料显微结构的三维可视化研究

杨 云, 岳 柱

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:在陶瓷材料微观结构的研究中,传统方法通过在显微镜下观察样本的二维截面图像来进行研究,难以直观地认识三维显微结构.本文提出了一种对显微结构进行三维可视化的研究方法.在 VC++6.0 平台下,结合三维可视化工具 VTK,显示了显微结构的形态和空间分布,并进行平移、旋转和缩放等实时交互操作.通过建立坐标系,对三维空间物体的长度进行测量.实验结果表明:此方法能直观、准确地反映陶瓷材料的显微结构,并能获取尺寸大小等定量信息.

关键词:传递函数; 三维可视化; 实时交互; 三维空间测量
中图法分类号:TP399 **文献标识码:**A

Study on the three-dimensional visualization of ceramic microstructure by VTK

YANG Yun, YUE Zhu

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

Abstract: In the research of ceramic microstructure, traditional method studying microstructure by observing two-dimensional sections of a sample under microscope is difficult to intuitively understand the three-dimensional microstructure. This paper presents a method to study the ceramic microstructure by three-dimensional visualization. The microstructure was visualized using VC++6.0 with visualization toolkit VTK. Microstructural morphology and spatial distribution was revealed. Real-time interaction such as translation, rotation and scaling operation was conducted. The length of three-dimensional object was measured after the establishment of coordinate system. Experimental results show that this method can be used to observe ceramic microstructure and obtain quantitative information such as size.

Key words: transfer function; visualization; real-time interaction; three-dimensional measurement

0 引言

在材料科学与工程领域,材料的行为和性能不仅

依赖于化学成分,而且还受到其微观结构的影响.大部分工程材料都是由许多不同形状和尺寸的单胞、组织、颗粒和气孔组成,通过各种不同类型的界

* 收稿日期:2012-07-02
基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(2010JK419);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ10-01);陕西科技大学研究生创新基金项目
作者简介:杨 云(1965—),女,山东青岛人,教授,博士,研究方向:智能信息处理、数据挖掘

面共同连接在一个连续的三维实体上. 由于大部分材料是不透明的, 因此这些材料的几何特征通常不能直接从块体样品中获得, 传统的方法通过在显微镜下获取样品的二维截面图像来对材料的微观结构进行研究^[1,2], 但是实际中所有试样几乎都是三维结构, 平面图形通常不能充分地显示其复杂的三维细节, 难以直观、准确地反映真实的显微结构. 因此, 对材料的显微结构进行三维可视化有着实际的需求和意义^[3,4].

本文提出了一种基于三维可视化工具 VTK (Visualization Toolkit) 的对于陶瓷材料显微结构进行三维可视化的方法. 应用 VTK 进行了显微结构的三维重建, 通过简单的鼠标操作, 可以对重建后的三维物体进行平移、旋转和缩放等实时交互操作, 并对三维空间任意组织的长度进行测量.

1 技术流程

陶瓷材料显微结构三维可视化研究的技术流程如图 1 所示, 流程图中的关键步骤说明如下:

1.1 三维体数据生成

将原始的二维切片数据从存储设备中读入内存, 并生成三维体数据, 不同格式的数据集需要采用不同的读取方法.

1.2 数据预处理

用户根据需要进行对原始数据集进行的预处理操作主要包括数字滤波等操作.

1.3 属性映射

通过传递函数, 对体数据进行分类, 将三维数据场的数据信息映射成为绘制时的光学属性, 包括对不同的组成物质赋予不同的颜色值和不透明度值.

1.4 体绘制

沿着视线方向由图像平面的每个像素点发出一条射线穿过三维数据场, 沿着该射线选择等距采样点, 然后将射线上的所有采样点的颜色值及不透明度值加以合成, 从而得到屏幕像素点的光学属性值. 基于体绘制技术的光线投射算法进行显微结构的三维体重建.

1.5 绘制结果显示

根据由光照模型计算的参数值, 以及颜色值和不透明度值等光学属性, 在绘制结果视图区域显示出重建后的绘制结果.

1.6 交互操作

对于重建后显示于视图区域的绘制结果, 通过旋转、平移和放缩等实时的交互式操作, 进行多视角和从整体到局部的详细定性查看. 通过三维空间的长度测量, 进行定量分析操作.

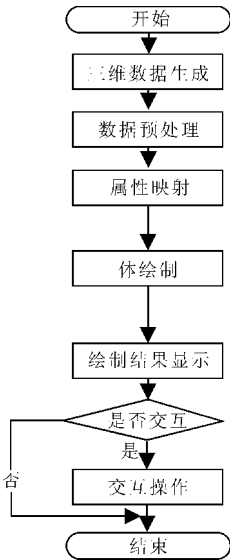


图 1 陶瓷材料显微结构三维可视化技术流程图

2 三维可视化工具 VTK

VTK (Visualization Toolkit) 由 Kitware 公司发布, 是一款用于二次开发的可视化工具包, 基本上可以作为可视化领域的规范^[5,6]. VTK 是一套开源的可视化类库, 该类库构造在 C++ 语言之上, 融合了三维计算机图形学、图像处理和可视化 3 大技术, 在科学研究和工程领域得到了广泛的应用, 用于可视化应用程序构造与运行的支撑环境, 已成为一种流行的可视化应用程序开发平台. VTK 具有自身鲜明的特点, 例如: 封装了目前许多优秀的三维数据场可视化算法, 可方便地对数据集进行各种变换和操作、模块化设计等.

3 图像预处理

3.1 图像读取

图像来源为显微镜下拍摄的陶瓷材料显微结构图像, 如图 2 所示. 根据输入图像数据类型不同, 如 bmp、jpg、tiff 格式, 在 VTK 中应用不同的 vtk-ImageReader 类来进行读取. 本文采用类 vtk-BMPReader 读取显微图像序列. 在读入数据之后, 接下来进行的是数据转换, 包括对输入图像进行平移和缩放, 转换输入数据类型以及匹配输出数据类型. 在 VTK 中通过类 vtkImageShiftScale 和类 vtkImageCast 完成这个功能. 方法 SetShift() 进行图

像的平移, SetOutputScalarTypeTo() 转换输出数据的类型。

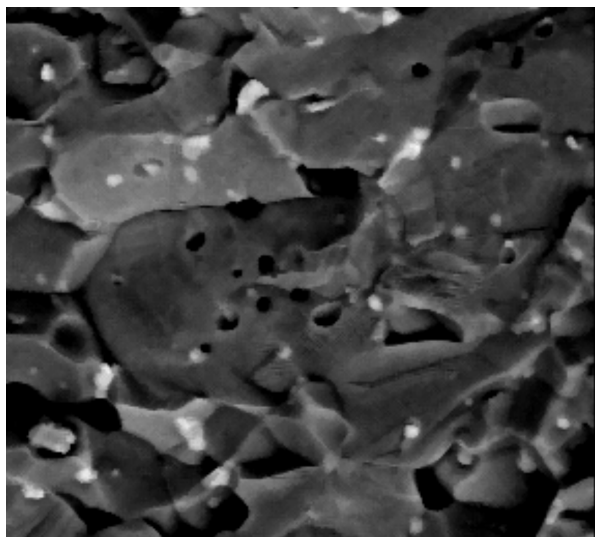


图 2 显微结构图像

3.2 图像滤波

尽管拍摄方法的精度在不断提高,但是断层图像在拍摄过程中不可避免的要受到各种因素的影响,进而引入噪声造成图像质量的退化。为了去除噪声的干扰,就要对图像进行平滑处理,消除各种噪声。为了抑制噪声,通常需要选用低通滤波,但边缘轮廓含有高频信息,消除噪声的同时,会使边界变得模糊。而为了提高轮廓清晰度,需要用高通滤波,但噪声也被加强了。而中值滤波在过滤噪声的同时,很好地保护了边缘轮廓信息。在 VTK 中通过类 vtkImageMedian3D 实现中值滤波功能,并由方法 SetKernelSize() 设置滤波窗口的大小。

4 三维可视化

4.1 三维可视化的体绘制法

三维数据场可视化的成像方法主要有面绘制和体绘制两种方法。面绘制法由三维数据场构造出中间几何图元,以等值面的方式对物体表面进行拟合而忽略物体的内部信息,绘制速度较快。但是这种方法构造出的可视化图形不能反映整个原始数据场的全貌和数据场中各种因素的相互关系,使研究人员难以把握数据场的全局状况。而体绘制法尽可能准确地反映整个原始数据场的全部细节,图像质量较高,可以将数据场中的各种分类物质在一张可视图中显示,揭示它们的相互关系。体绘制法的对象不再是点、线、面等传统图形学元素表示形体的方法所组成的三维实体,而是由体素作为基本单元,数据场是由大量的体素组成。由于放弃了等值

面等几何表示方法,因此,体绘制常被称为直接体绘制。

体绘制的思想是模拟光线穿越半透明物质,给数据场中的体素赋予一定的颜色和不透明度,根据光线穿越半透明物质时的光学原理,一些光线被吸收,而另一些光线则通过,直接从三维数据场中绘制出各类物质的分布情况。根据材料的属性,在这的情况下就是每一个三维位置的体素的密度值,一些体素比其它体素能够允许更多的光线通过。下面式(1)的体绘制方程沿着光线上的每一个点进行积分^[7]:

$$I = \int_0^D c(s(x(\lambda))) \exp(-\int_0^\lambda \tau(s(x(\lambda'))) d\lambda') d\lambda \quad (1)$$

其中, $x(\lambda)$ 表示沿着光线距离观察点为 λ 的点, $s(x)$ 为密度函数, $c(s)$ 是颜色映射所赋予的颜色值。 $\tau(s)$ 是体数据场中各类物质的光吸收系数。 D 是光线离开体数据场时所走过的最大距离。

对于每条光线,都要计算(或近似地)体绘制积分来得到不透明度值和颜色值。为了做到这一点,每条光线以长度 $d = D/n$ 被分为 n 等份,分段的透明度值 a_i 和颜色值 c_i 可由式(2)、(3)表示^[8,9]:

$$a_i \approx 1 - \exp(-\tau(s(x(id)))d) \quad (2)$$

$$c_i \approx c(s(x(id)))d \quad (3)$$

光线积分可用式(4)近似表示,用来计算每一个像素点的光强度:

$$I = \sum_{i=0}^n c_i \prod_{j=0}^{i-1} (1 - a_j) \quad (4)$$

4.2 体绘制传递函数的实现

在体绘制中传递函数的作用是将体数据映射为不透明度和颜色值等光学属性,最终将这些属性合成到屏幕像素点中。不透明度传递函数根据体素的分类对每一类体素赋予不同的不透明度值。三维数据场中体素最终的可见程度取决于传递函数分配的不透明度值。为了突出数据场中重要的组织,传递函数给它们分配较高的不透明度值,而对其它区域分配较低的不透明度值。对于颜色映射,由于体素的颜色值是人为赋予的,因而最终的三维图像呈现出的颜色是伪彩色。

在 VTK 中通过类 vtkPieceWiseFunction 定义分段线性映射函数,由方法 AddPoint() 和 AddSegment() 添加数值点,实现不透明度传递函数的设置,利用分段线性差值进行曲线逼近来实现复杂传递函数的设计。图 3 所示为采用分段线性插值的不透明度传递函数。

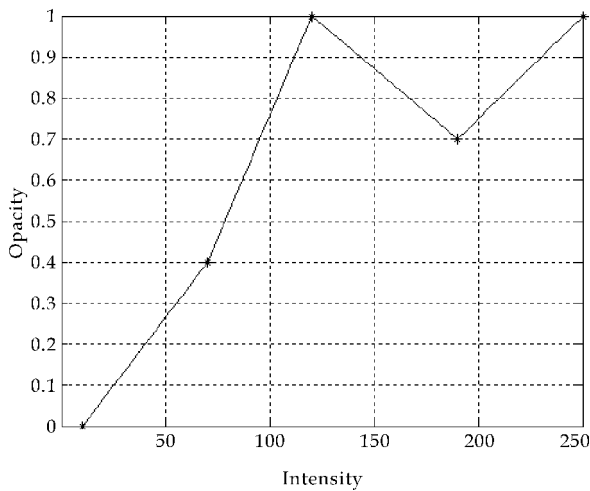


图 3 不透明度传递函数

颜色传递函数主要是确定各种体素的颜色值,在 VTK 中通过类 `vtkColorTransferFunction` 来完成这个功能,由方法 `AddRGBPoint()` 实现颜色点的添加。

4.3 光照模型及体绘制器的属性设置

在确定了传递函数之后,接下来要将其载入到体属性中,并设置光照模型的参数。在 VTK 中通过类 `vtkVolumeProperty` 实现这个功能。方法 `SetColor()` 和 `SetScalarOpacity()` 分别载入前面设置的颜色和不透明度属性, `SetInterpolationTypeToLinear()` 设置差值方式为线性差值, `SetShade()` 应用或取消光照模型, `SetAmbient()` 设置环境光参数, `SetDiffuse()` 设置漫反射参数, `SetSpecular()` 设置镜面反射参数, `SetSpecularPower()` 设置镜面反射指数。

4.4 体绘制光线投射法的实现

体绘制算法包括有光线投射法、足迹法、错切-变形法等^[10,11]。本文采用较为常用的光线投射法。光线投射算法根据视觉成像原理,从屏幕上的每一像素点出发,根据设定的视点方向,发出一条射线,这条射线穿过三维数据场的体素矩阵,沿这条射线选择 k 个等距采样点,由距离某一采样点最近的 8 个体素的颜色值及不透明度值做三次线性插值,求出采样点的颜色值及不透明度值。在求出该条射线上所有采样点的颜色值及不透明度值以后,可以采用由后到前或由前到后的两种不同的方法将每一采样点的颜色及不透明度进行组合,从而计算出屏幕上该像素点处的颜色值。

在 VTK 中通过类 `vtkVolumeRayCastFunction` 定义光线投射函数。类 `vtkVolumeRayCastMapper` 的方法 `SetVolumeRayCastFunction()` 载

入体绘制光线投射函数, `SetGradientEstimator()` 进行梯度估算。类 `vtkVolume` 的方法 `SetMapper()` 设置光线投射映射对象, `SetProperty()` 设置体属性对象。

在配置为 Celeron2.0Ghz CPU, 1.0G 内存的微机上, VC++6.0 开发平台下, 用 VTK5.2 视线里基于体绘制光线投射法的三维可视化, 结果如图 4 所示。

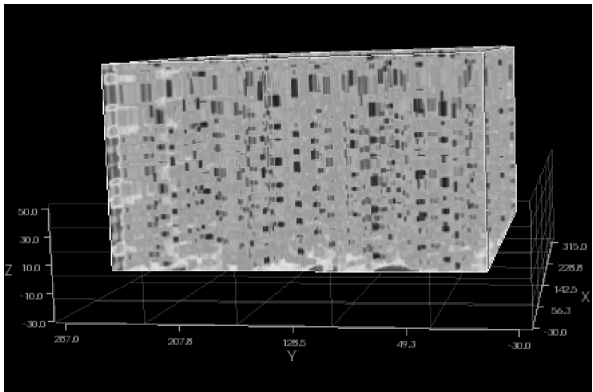


图 4 基于光线投射法三维可视化结果

4.5 三维空间交互操作

在 VTK 中创建一个绘制对象后, 由类 `vtkRenderWindow` 的方法 `AddRenderer()` 将绘制对象加入绘制窗口, 然后通过类 `vtkRenderWindow` 将窗口对象加入交互器, `SetDesiredUpdateRate()` 设置动态更新速率, `Initialize()` 进行交互初始化, `Start()` 使得交互开始。

5 三维空间测量

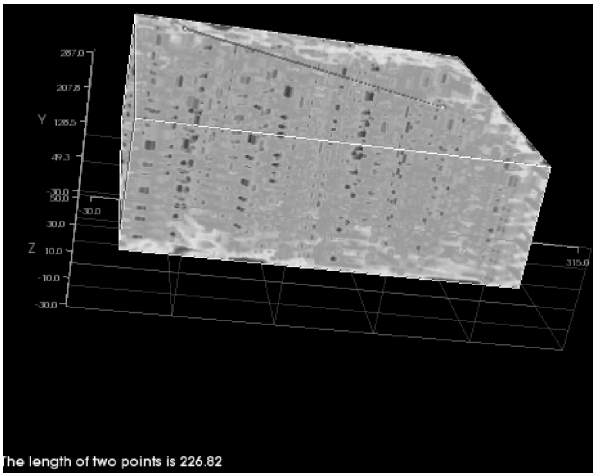


图 5 三维空间长度测量

首先建立三维空间坐标系, 在 VTK 中应用类 `vtkCubeAxesActor2D` 实现坐标系的添加, 由方法 `SetBounds()` 设置坐标系的边界, `SetCamera()` 设

(下转第 108 页)



* 文章编号:1000-5811(2012)05-0104-05

一种具有半波对称特性的电网谐波检测方法研究

刘 嫣

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对一类电力系统的测试信号具有半波对称特性,提出了一种改进 FFT 算法.该算法在传统 FFT 算法的基础上省去了偶次谐波分量的计算,只分析奇次谐波,计算量是传统 FFT 的一半,大大提高了谐波的分析速度.在此基础上,为解决因非同步采样所导致的频率泄露问题,通过引入基于该改进算法的自适应频率跟踪流程,从而实现对这类电网谐波快速、精确的分析. MATLAB 仿真结果表明,该算法响应速度快、实时性好、测量精度高,可有效地抑制电网频率和相位的突变影响,是一种工程实用方法.

关键词:半波对称; FFT 算法; 改进 FFT 算法; 自适应频率跟踪; 谐波分析

中图法分类号: TM731

文献标识码: A

A class of half-wave symmetry characteristics of the grid harmonic detection method research

LIU Yan

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

Abstract: An improved FFT algorithm considering the half-wave symmetric characteristic of the power system signals is presented based on the conventional FFT method. The new FFT algorithm analyzes only the odd harmonics in its calculation and omits the need for calculation of the even harmonics. So the calculation of the algorithm just has a half amount of the traditional FFT. It can improve the speed of the analysis of harmonic. On the base of this, an adaptive frequency tracking algorithm and processes were proposed to achieve accurate frequency tracking and harmonic analysis, in order to solve the problem of non-synchronous sampling. MATLAB simulation and experimental results show that the new algorithm and processes increase the speed and accuracy of responsible, effectively suppresses the sudden change impacts of frequency and phase of the grid. So it is a practical engineering method over the conventional method.

Key words: the half-wave symmetric; FFT algorithm; the improved FFT algorithm; adaptive frequency tracking; harmonic analysis

0 引言

未来电力系统要求满足高质量的用电需求,随着供电系统不断增加的供电容量及非线性负荷,使得电力系统中的谐波问题日益严重,谐波污染已成为降低电网电能质量的主要原因.因此,谐波测量和分析已成为研究电能质量问题中的一个重要分支.

目前,快速傅里叶变换(FFT)已成为谐波分析的经典工具^[1].然而,FFT 是一种全波分析算法,需要同时对信号进行偶次分量和奇次分量的计算,但针对一类电网谐波具有半波对称特性(通常双向对称的非线性元件所产生的电压和电流具有半波对称性质,即在谐波分析时只含有奇次谐波,因此可以忽略偶次谐波),这种全波分析将会造成运算时间的浪费以及实时性差的缺点;其次,FFT 要求信号被同步采样,否则会产生比较严重的频谱泄露误差,造成谐波分析有很大偏差,但在实际应用中,由于电网频率的漂移,同步采样难以实现.

因此,针对谐波半波对称的特点以及非同步采样问题,本文提出了一种改进的 FFT 算法,并在该算法的基础上引入自适应频率跟踪流程,实现了对电网频率及谐波含量的精确、快速的分析.

1 改进 FFT 算法

由于 DFT 运算量大,为提高运算速度,实际工程通常采用按频率抽取(DIF)的基 2FFT 算法,其算法思想是将 DFT 运算不断地分解,直到 2 点 DFT 运算为止. N 点 DFT 变为 $N/2$ 点 DFT 算法工作原理如图 1 所示,

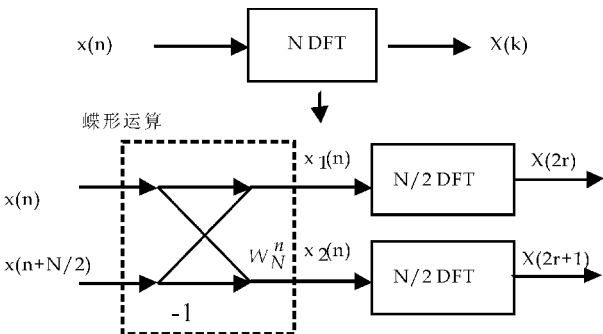


图 1 按频率抽取的基 2FFT 运算流程

从图 1 中可以看出, N 点序列 $x(n)$ 在进行蝶形运算后,分解成 2 个长度为 $N/2$ 点的新序列 $x_1(n)$ 和 $x_2(n)$,再经过 $N/2$ 点 DFT 运算后,计算出偶次谐波分量 $X(2r)$ 及奇次谐波分量 $X(2r+1)$.

计算公式为:

$$\begin{aligned} X(2r) &= \sum_{n=0}^{N/2-1} x_1(n) W_{N/2}^{nr} \\ X(2r+1) &= \sum_{n=0}^{N/2-1} x_2(n) W_{N/2}^{nr} \\ x_1(n) &= x(n) + x(n+N/2) \\ x_2(n) &= [x(n) - x(n+N/2)] W_N^n \end{aligned} \quad (1)$$

其中: $0 \leq n \leq N/2-1, 0 \leq r \leq N/2-1$.

按照这样的分解思路不断地分别将奇、偶次频谱在每一级再次按照奇、偶展开,直到分解到 2 点 DFT 为止,求出其 N 点 $X(k)$ 需要 $N/2 \times \log_2 N$ 次复乘运算量, $N \times \log_2 N$ 次复加运算量.

但针对具有半波对称性质的电网信号^[2],传统的 FFT 算法对这类信号进行分析时将会造成运算量的浪费.因此,本文对传统的 FFT 算法进行改进,其 N 点 DFT 变为 $N/2$ 点 DFT 算法工作原理如图 2 所示.

蝶形运算

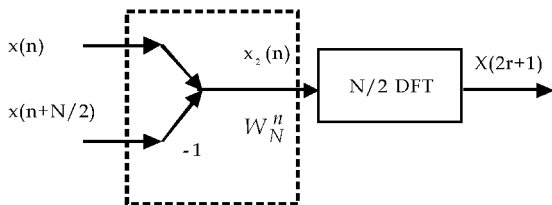


图 2 改进 FFT 算法流程

从图 2 中可以看出,改进 FFT 算法的核心是改进的蝶形运算,仅分解出长度为 $N/2$ 点的新序列 $x_2(n)$,再经过 $N/2$ 点 DFT 运算后,计算出奇次谐波分量 $X(2r+1)$.为了实现 2 点 DFT 运算,因此改进的 FFT 算法仍需要对 $X(2r+1)$ 不断进行分解,将 $x_2(n)$ 在进行蝶形运算后,分解成 2 个长度为 $N/4$ 点的新序列 $x_3(n)$ 和 $x_4(n)$,再经过 $N/4$ 点 DFT 运算后,分解成奇偶两部分 $X(4l)$ 、 $X(4l+1)$,其公式如 2 所示.

由此可以看出,改进后的 FFT 算法的分解思路是不断地将奇次频谱 $X(2r+1)$ 在以后的每一级都按照奇、偶分开,直到分解至 2 点 DFT 为止,无需考虑偶次频谱 $X(2r)$ 的分解,因此求出其 N 点 $X(k)$ 需要 $N/4 \times \log_2 N$ 次复乘运算量, $N/2 \times \log_2 N$ 次复加运算量,运算量降低为传统 FFT 算法的一半,提高了检测的实时性.

$$\begin{aligned} X(4l) &= \sum_{n=0}^{N/4-1} x_3(n) W_{N/4}^{nl} \\ X(4l+1) &= \sum_{n=0}^{N/4-1} x_4(n) W_{N/4}^{nl} \end{aligned}$$

$$x_3(n) = x(n) + x(n + N/4)$$
$$x_4(n) = [x(n) - x(n + N/4)]W_{N/2}^n \quad (2)$$

其中： $0 \leq n \leq N/4 - 1, 0 \leq l \leq N/4 - 1$.

2 自适应频率跟踪算法^[3]

设电力系统的电压模型为：

$$U = U_k \sum_{k=0}^{N-1} \sin(2k\pi ft + \theta_k)$$
$$f' = \frac{1}{2\pi} \frac{d\theta(t)}{dt} \quad (3)$$

式中， U_k 为各次谐波分量的幅值， θ_k 为各次谐波的相角， N 为每周期的采样点数， f 为当前电网频率， f' 为电网频率随时间波动的改变量（相位对时间的导数，相当于离散采样信号相邻相位点的差分运算）。

若当电网频率在 t_m 时刻的瞬时频率为 f_m ，在 t_{m+1} 时刻发生频率波动，根据瞬时频率计算公式，则电网新频率与原频率之间的关系为：

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta t} = \frac{\theta(t_{m+1}) - \theta(t_m)}{t_{m+1} - t_m} = 2\pi \Delta f = 2\pi f_{m+1} - 2\pi f_m$$
$$\Delta \theta = \frac{2\pi f_{m+1} - 2\pi f_m}{N f_m}$$
$$f_{m+1} = \left(1 + \frac{\Delta \theta \times N}{2\pi}\right) f_m \quad (4)$$

新采样频率为：

$$f_s = N f_{m+1} \quad (5)$$

设第 m 个窗口 N 点等间隔采样离散信号为 $x(m), x(m+1), \dots, x(m+N-1)$ ，当采样点向前移动一位，但窗口长度不变，其信号为 $x(m+1), x(m+2), \dots, x(m+N)$ ，则其加窗后的 DFT 变换分别为

$$X_m(k) = \frac{2}{N} \sum_{n=0}^{N-1} x(n) e^{-j\frac{2\pi}{N}nk} \quad (6)$$

$$X_{m+1}(k) = \frac{2}{N} \sum_{n=1}^{N-1} x(n) e^{-j\frac{2\pi}{N}(n-1)k}$$
$$= X_m(k) e^{j\frac{2\pi}{N}k} + \frac{2}{N} (x(N) - x(0)) e^{j\frac{2\pi}{N}k} \quad (7)$$

t_m, t_{m+1} 俩时刻的相位差为

$$\Delta \theta = \arg[X_{m+1}(k)] - \arg[X_m(k)] \quad (8)$$

当 $x(N) = x(0)$ 时，说明 $f_m = f_{m+1}$ ，即瞬时频率未改变，则由公式(6)、(7)、(8) 可知， $\Delta \theta = 0$ ；当 $x(N) \neq x(0)$ ，瞬时频率改变 $f_m \neq f_{m+1}$ ， $\Delta \theta \neq 0$ 。

因此，可以通过加窗 DFT 运算计算出相位差，根据公式(4)跟踪到电网实时变化的频率，并根据公式(5)不断地调整采样频率，以实现同步采样，提

高谐波分析精度。

3 基于改进 FFT 算法的自适应频率跟踪及谐波检测流程

为了精确实现电网频率跟踪及谐波分析，本文引入了基于改进 FFT 的自适应频率跟踪及谐波检测算法流程，如图 3 所示。

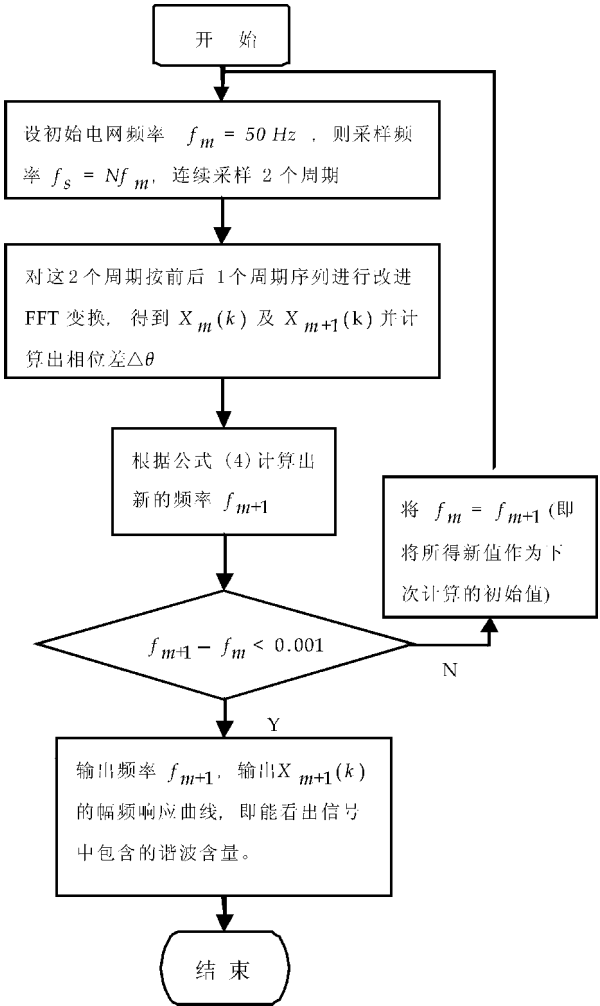


图 3 基于半波对称 FFT 算法的频率跟踪及谐波分析流程

通常电网频率波动相对较慢，但考虑到频率发生突变这种情况，因此选择一次采集 2 个周期的信号，并分别对前 1 个周期和后 1 个周期做改进的 FFT 运算^[4]。

4 仿真实验

设电力系统的电网数据测试信号为：

$$U = \sin(2\pi f_1 t) + \frac{1}{3} \sin(2\pi f_3 t)$$
$$+ \frac{1}{5} \sin(2\pi f_5 t) + \frac{1}{10} \sin(2\pi f_7 t) + \frac{1}{20} \sin(2\pi f_{11} t)$$
$$+ \frac{1}{40} \sin(2\pi f_{23} t)$$

利用该测试信号,通过设定突变的电网变化情况^[5],将本文所提出的改进算法和流程在 MATLAB 软件中进行验证,并和传统的 FFT 算法进行对比,以验证改进后算法性能。

4.1 电网频率突变

设测试信号频率在 $t=0.02$ 时发生突变,由原工频 50 Hz 突变到 46 Hz,频率跟踪波形如图 4 所示。

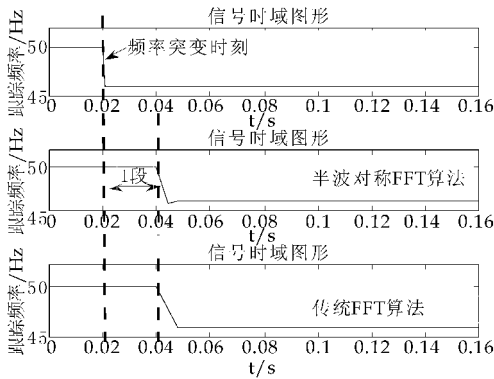


图 4 基波频率突变后频率跟踪波形

在 $t=0.02$ 到 $t=0.04$ 这个时间段(图中 1 段),系统仍然按照原测试频率进行采样,采集 N 个点,从图中可以看出,通过改进后的算法,在 $t=0.048$ 处跟踪到突变频率,精度达到 0.1%,而传统的 FFT 算法在 $t=0.056$ 处才跟踪上,因此,从运算量和频率跟踪时间上,改进的 FFT 算法优于传统 FFT 算法。

当频率跟踪上时,对测试信号进行谐波分析如图 5 所示,从图中可以看出各次谐波能够精确分析出,谐波含有率符合给定的电网测试信号,具体数据如表 1 所示。

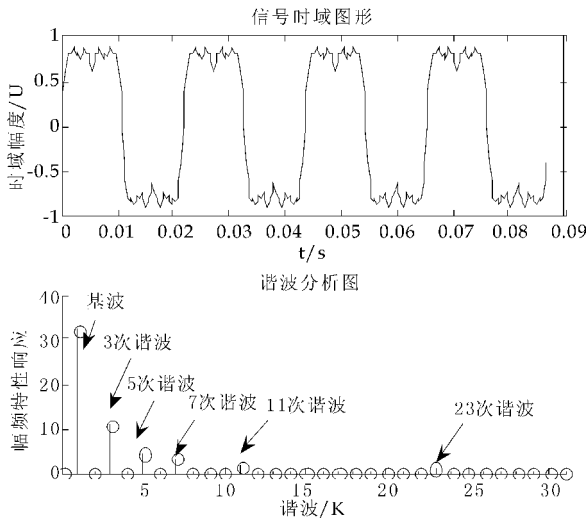


图 5 频率跟踪后谐波分析图

表 1 电网频率突变后的谐波分析数据

谐波频率(电网跟踪频率 为 45.999Hz)	谐波分析		
	理想谐波 频率/Hz	实际谐波 频率/Hz	各次谐波 含有率/%
3 次谐波	138	137.997	33.333%
5 次谐波	230	229.995	20%
7 次谐波	322	321.993	10%
11 次谐波	506	505.989	5%
23 次谐波	1058	1057.997	2.5%

4.2 电网相位突变

设测试信号频率在 $t=0.02$ 时不仅发生频率突变,基波相位同时突变 45° ,此时测试频率畸变程度更为严重,频率跟踪波形如图 6 所示。

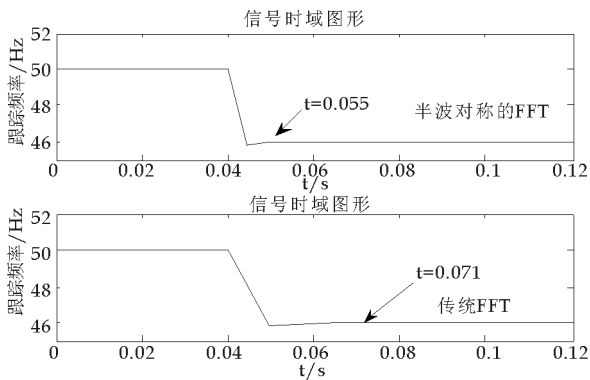


图 6 基波频率相位突变后频率跟踪波形

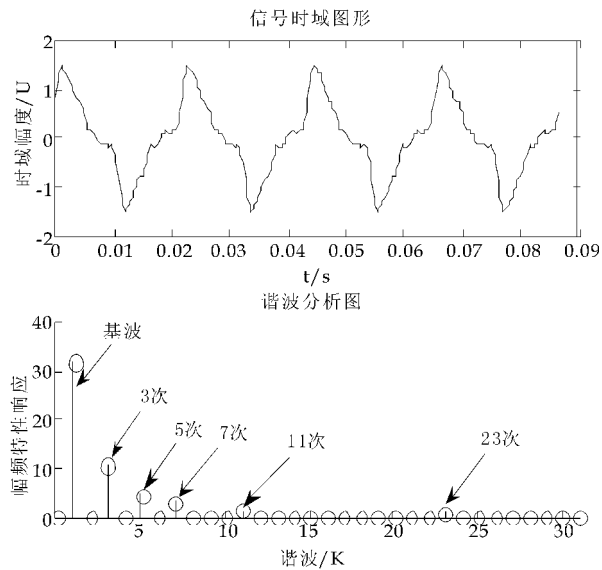


图 7 频率跟踪后谐波分析图

从图中可以看出受相位突变影响,改进算法在 $t=0.055$ 时刻跟踪上,而传统的 FFT 在 $t=0.071$ 时刻才逐渐跟踪上.谐波分析图形如图 7 所示,具体数据如表 2 所示,可以看出频率跟踪上后谐波分析不受相位影响。

表 2 电网频率及相位突变后的谐波分析数据

谐波频率(电 网跟踪频率 为 46.001Hz)	谐波分析		
	理想谐波 频率/Hz	实际谐波 频率/Hz	各次谐波 含有率/%
3 次谐波	138	138.003	33.333%
5 次谐波	230	230.005	20%
7 次谐波	322	322.007	10%
11 次谐波	506	506.011	5%
23 次谐波	1058	1058.023	2.5%

5 结论

本文根据一类电网信号具有半波对称及频率波动的特性,提出了一种用于实现频率快速跟踪以实现同步采样及谐波测量的改进 FFT 算法,该算法的运算量是传统 FFT 算法的一半,因此大大降低了运行时间,并提出了用于实现该改进算法的具体流程。

通过在 MATLAB 软件下对该算法的编写、调

用及仿真实验可以验证,本文所提出的算法及流程在电网频率及相位突变的情况下,均可以实现频率跟踪及谐波检测,并且提高了响应速度和精度,且算法复杂度较低,可以满足电力系统的实时应用要求。

参考文献

[1] 肖雁鸿. 电力系统谐波测量方法综述[J]. 电网技术,2002,26(6):61-64.
[2] 张 斌,张东来. 电力系统自适应基波提取与频率跟踪算法[J]. 中国电机工程学报,2011,31(25):81-89.
[3] 杨 川,徐 云. 一种解决谐波分析非整周期采样问题的新方法[J]. 仪器仪表学报,2003,24(3):295-297.
[4] 张红川,蔡 维. 一种电能质量分析仪谐波无缝采样分析[J]. 电力系统自动化,2011,35(15):73-77.
[5] Wright P S. A method for the calibration of harmonic analyzers analyzer using signals containing fluctuating harmonics in support of IEC 61000-3-2[J]. IEE Proceeding: Electric Power Applications,2005,152(3):103-109.

(上接第 103 页)

置相机镜头,GetProperty()→SetColor()设置坐标值颜色,SetNumberOfLabels()设置坐标轴上的标注个数.在此基础上,还可以为坐标空间添加网络,以增强显示效果。

完成三维空间坐标系的建立之后,接下来就是进行三维空间长度的测量.设三维空间点 p_1 的坐标为 (x_1, y_1, z_1) ,点 p_2 的坐标为 (x_2, y_2, z_2) ,则应用式(5)计算出所要测量的显微组织长度。

$$l = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

程序运行结果如图 5 所示,在空间中选取两点 p_1 和 p_2 ,并显示计算所得两点距离 l 。

6 结束语

通过提供三维结构直观的图形信息,有助于发现陶瓷材料性能和其显微结构之间的关系,弥补了传统方法通过二维截面图像来研究显微结构的不足.下一步工作的重点是在三维空间长度测量的基础上,选取适当的模型估算显微组织的体积,进而计算出单位体积内的颗粒体积分数等重要参数。

参考文献

[2] A. Tewari, A. M. Gokhale. Estimation of three-dimensional grain size distribution from microstructural serial sections[J]. Mater Charact,2001,46(12):329-335.
[3] K. Thompson, K. Willson, W. L. Zhang. Quantitative computer reconstruction of particulate materials from micromotomography images[J]. Powder Technology,2006,163(2):169-182.
[4] S. Ghosh, Y. Bhandari, M. Groeber. CAD-based reconstruction of 3D polycrystalline alloy microstructures from FIB generated serial sections[J]. Computer-Aided Design,2008,40(7):293-310.
[5] J. F. Lu, Z. G. Pan, H. Lin. Birtual learning environment for medical education based on VRML and VTK[J]. Computers & Graphics,2005,29(7):283-288.
[6] P. Dias, J. Madera, B. Santos. Teaching 3D modeling and visualization using VTK[J]. Computers & Graphics,2008,32(11):363-370.
[7] J. Kajiya, B. Herzen. Ray tracing volume densities[A]. in Proc. of SIGGRAPH, ACM Press,1984:165-174.
[8] N. Max. Optical models for direct volume rendering[J]. IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics,1995,9(3):99-108.
[9] H. Kye, B. S. Shin, Y. G. Shin. Interactive classification for pri-integrated volume rendering of high-precision volume data[J]. Graphical Models,2008,70(1):125-132.
[10] P. Sabella. A rendering algorithm for visualizing 3D scalar fields[J]. Computer Graphics,1988,22(4):51-58.
[11] X. Mao. Splatting of non-rectilinear volumes through stochastic resampling[J]. IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics,1996,2(2):156-170.

[1] A. Tewari, A. M. Gokhale. Application of three-dimensional digital image processing for reconstruction of microstructural volume from serial sections[J]. Materials Characterization,2000,44(5):259-269.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0109-04

智能传感器信息流的图形化仿真方法

黄国健, 王新华, 林创鲁

(广州市特种机电设备检测研究院研发中心, 广东 广州 510180)

摘 要:在设计阶段对整个智能传感器功能构架、信号流走向、网络传输相结合进行仿真和分析,可有效预测、评估智能传感器整体工作性能.在通用型网络化智能传感器系统部署模型的基础上,利用虚拟仪器 LabVIEW 中 ARM Module 和 DSP Module 等图形化仿真方式,以数据平均传输速率 \bar{v} 、平均传输延时 t_{de} 等作为主要性能评价指标,从传感器模型的硬件架构、信号流走向、网络传输等方面综合对要开发的智能传感器进行仿真优化分析.实验可得,变送器的采样率越高,带宽 BW 越大;STIM 的 CPU 位数增大, BW 增大,但 BW 提升效果不太明显;双通道同时读写时比单通道读写时 BW 高,NACK 翻转位数越高 BW 越大,缓冲区增大 BW 减小;NCAP 的 CPU 位数越高, BW 越大(传感器校正效率提高);优先传输的通信模式相对于无优先传输模式下的 BW 要大.

关键词:智能传感器;虚拟仪器;图形化仿真;信息流

中图法分类号:TP212

文献标识码:A

Information flow graphical simulation methods for smart sensors

HUANG Guo-jian, WANG Xin-hua, LIN Chuang-lu

(Guangzhou Academy of Special Equipment Inspection & Testing, Guangzhou 510180, China)

Abstract: The overall performance of a smart sensor could be effectively predict and assess through simulation and analysis within its function architecture, signal flow direction, network transmission etc at the design stage. This paper used virtual instrument LabVIEW built a smart sensor graphical emulation model. The hardware architecture, the signal flow direction and the network transmission of the model were comprehensive simulation and analysis with the performance evaluation indicators of the average data transfer rate \bar{v} , average transmission delay time t_{de} and packet loss rate. Results show that, The higher the sampling rate of the transmitter, the BW the greater; the STIM CPU-digit increases, the BW increases; dual-channel simultaneous read and write has better performance than single-channel; the buffer increases the BW decreases; the NCAP CPU-digit higher the BW bigger; the BW increases in priority transmission mode.

Key words: smart sensors; virtual instrument; graphical simulation; information flow

* 收稿日期:2012-06-09

基金项目:国家质检公益性行业科研专项(201010031-02);国家质检总局科研专项(2012QK069);珠江科技新星专项(2013075)
作者简介:黄国健(1981-),男,广东清远人,博士,研究方向:特种机电设备安全健康监测、智能传感技术及应用

0 引言

一般智能传感器主要由传感器、微处理器及相关电路组成,其结构框图如图 1 所示^[1]. 其中,传感器部分将被测的物理、化学量等转换成相应电信号,然后送到信号调理电路中,经滤波、放大、AD 转换后送到微处理器. 微处理器对接收的信号进行计算、存储、数据分析和处理后,一方面通过反馈回路对传感器与信号调理电路进行调节以实现测量过程的调节和控制,另一方面将处理后的结果传送到输出接口,经过接口电路处理后按照输出格式和界面定制输出数字化测量结果.

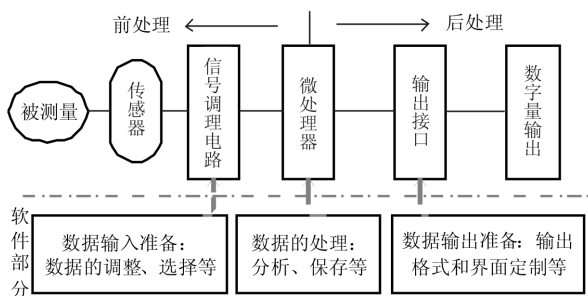


图 1 智能传感器基本结构框图

对传感器进行面向对象的建模是智能传感器开发的重要手段^[2,3],而为验证传感器模型的正确性,可对要开发的智能传感器的硬件构架、信号流向、网络传输等进行仿真,从而预测、评估传感器整体或某一部分的工作性能. 目前在设计阶段对 IEEE 1451 智能传感器进行仿真研究主要集中在利用 LabVIEW 对 IEEE 1451 智能传感器接口模块 (Smart Transducer Interface Module, STIM) 功能、性能,以及利用 C#、Visual J++ 等编写的网络分析软件对网络适配处理器模块 (Network Capable Application Processor, NCAP) 网络通信性能进行仿真与分析. 如 Ramos, H. M. G 等 (2004) 利用 LabVIEW 对基于微处理器的 STIM 模块进行数字传感通道性能测试,为验证智能传感器功能构架的合理性提供仿真数据^[4]; Gurkan, D 等 (2007) 建立一套基于 IEEE 1451 标准的智能传感器测试平台,用于对智能传感器 STIM 模块的即插即用性能和网络连接方面进行仿真^[5]; 李冶等 (2006) 重点对基于 IEEE 1451 标准的 NCAP 数据传输模式进行仿真,采用优化后的传输策略,可使传输速率达到 8 Mbit/s 以上^[6]; Wobschall, D 等 (2009) 采用 IEEE 1451.0 标准构建了一个多路串行通信 NCAP 测试系统,并应用于测试 TCP/IP

协议簇下传感信息通信情况^[7]. 若配合在设计阶段对整个传感器功能架构、信号流走向、网络传输相结合进行仿真分析,那将更具有实际指导价值.

本文将在通用型网络化智能传感器系统部署模型的基础上^[3],利用虚拟仪器 LabVIEW 中 ARM Module 和 DSP Module 等图形化仿真方式,以数据平均传输速率、平均传输延时 t_{de} 等作为主要性能评价指标,从传感器模型的硬件架构、信号流走向、网络传输等方面综合对要开发的智能传感器进行仿真分析.

1 IEEE 1451 网络化智能传感器信号流模型

基于 IEEE 1451 标准的网络化智能传感器技术代表了下一代智能传感技术发展方向, IEEE 1451 标准将智能传感器从结构上分为 NCAP、STIM 两部分. 要对智能传感器图形化仿真,必须建立基于 IEEE 1451 网络化智能传感器的信号流模型,使仿真目标更加明确.

图 2 为基于 IEEE 1451 智能传感器通用结构的信号流模型图^[8],信号流走向主要有:①关联的传感器采集数据,发送数据至 STIM 模块,继续通过变送器独立接口 (Transducer Independent Interface, TII) 发送传感数据至 NCAP 模块,继而向远程网络发送过程;②远程控制终端通过网络向 NCAP 发送指令,继续通过 TII 模块向 STIM 模块下达,并最终传送至关联执行器过程. 其中涉及模块包括:智能变送器接口模块 STIM、网络适配器 NCAP 以及实现它们通信的变送器独立接口 TII.

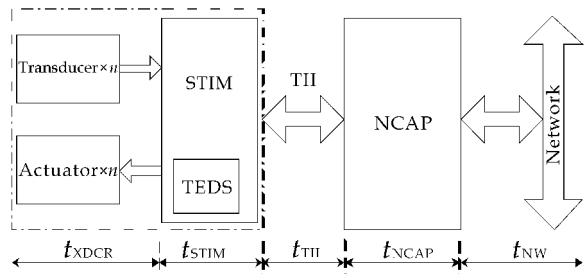


图 2 IEEE 1451 智能传感器通用结构的信号流模型

设传感器开始采样数据,至数据到达远程目的端(或远端控制器发送命令,至执行器执行完命令)所需时间为传输时间 (Transfer Time, t_{tran}),转换器转换时间为 $t_{T/A}$, STIM 处理数据时间为 t_{STIM} , TII 传输数据时间为 t_{TII} , NCAP 处理数据时间为 t_{NCAP} , 网络传输时间为 t_{NW} , 那么整个传感器系统采样频率为:

$$F_s = \frac{1}{t_{\text{tran}}} = \frac{1}{t_{\text{T/A}} + t_{\text{STIM}} + t_{\text{TII}} + t_{\text{NCAP}} + t_{\text{NW}}} \quad (1)$$

由 Nyquist 采样定理,整个传感器带宽为:

$$BW \leq \frac{1}{2t_{\text{tran}}} \quad (2)$$

由于 $t_{\text{T/A}}$ 与变送器硬件本身直接相关, t_{STIM} 、 t_{NCAP} 受 STIM、NCAP 的微处理器速度、算法效率直接影响, TII 模型传输机制及硬件速度决定了 t_{TII} 大小, 网络协议、数据量又决定了 t_{NW} , 因此, 对智能传感器仿真优化, 必须基于整个信息流模型. 下面将讨论利用虚拟仪器工具 LabVIEW 对智能传感器进行图形化仿真.

2 基于 LabVIEW 的传感器硬件模型图形化

每一个 STIM 最多可与 255 个传感器通道相连接, STIM 包括实现数字处理单元、存储 TEDS、与 NCAP 通信等操作. 可建立基于 LabVIEW 的 STIM 图形化模型 VI(图 3), 图中采用 Multisim 软件数据作为连接传感器输入信号. 从 STIM 图形化模型图可以看出, 它包括读取 Multisim 数据通信、STIM 处理核心、数据存储、与 NCAP 的数据传输等几个模块, 这些模块可按各自功能实现智能传感器在 STIM 中的各种功能仿真.

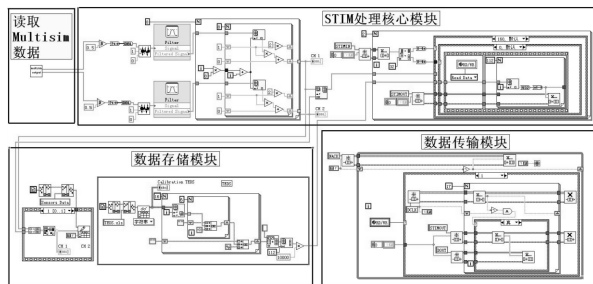


图 3 基于 LabVIEW 的 STIM 图形化模型

IEEE 1451 标准定义的 NCAP 是介于 STIM 和现场网络之间的控制模块. 其主要作用是对来自 STIM 或客户端原始数据进行校正、补偿, 并实现与外部网络的通信. 建立基于 LabVIEW ARM Module 构建的 NCAP 图形化模型 VI 如图 4 所示. 从 NCAP 图形化模型图可以看出, 它包括与 STIM 的通信模块、数据处理模块、数据储存模块、网络通信模块等子模块, 这些模块可按各自功能实现智能传感器的各种功能仿真.

图 5 是基于 LabVIEW 的 STIM 与 NCAP 的数据传输模块图 VI, 该模块根据 TII 协议实现 STIM 模块与 NCAP 模块的双向数据通信, 既可从地址逻辑子模块读入包括传感数据、TEDS 数据等数据, 向 NCAP 发送; 也可以从 NCAP 读取指令

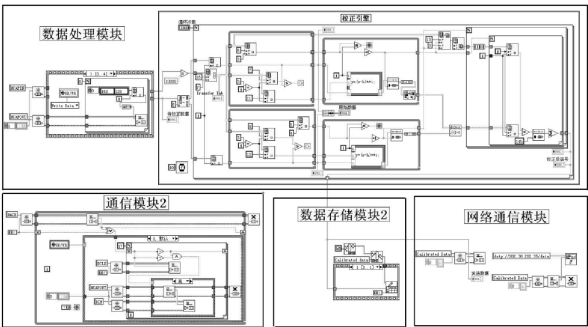


图 4 基于 LabVIEW 的 NCAP 图形化模型图和 TEDS 配置信息等, 向 STIM 传输.

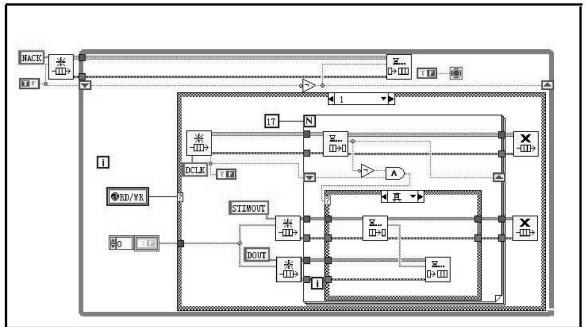


图 5 基于 LabVIEW 的 STIM 与 NCAP 数据传输模块

3 智能传感器整体信号流分析与优化

由公式(1)和(2), 影响传感器整体带宽 BW 各项数据处理时间中, $t_{\text{T/A}}$ 与变送器硬件本身直接相关, t_{STIM} 、 t_{NCAP} 受 STIM、NCAP 的微处理器速度、算法效率直接影响, t_{TII} 由 TII 模型传输机制及硬件速度共同决定, t_{NW} 则与网络协议、数据量有关. 下面基于整个信息流模型, 从总体上对智能传感器进行仿真优化. 本节整合智能传感器系统仿真平台, 试图通过一系列正交试验, 分析、优化整个智能传感器系 BW. BW 与 $t_{\text{T/A}}$ 、 t_{STIM} 、 t_{NCAP} 、 t_{TII} 、 t_{NW} 有关, 因此变送器采样率、STIM、TII、NCAP 和网络传输等作为实验因素(分别对应 A、B、C、D、E 因素). 表 1 为综合实验所涉及的因素和水平表.

表 1 综合实验所涉及的因素和水平表							
因素	采样率	STIM CPU		TII	NCAP CPU	通信 模式	
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C3</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
	/Hz	/Bits		/Bits		/Bits	
水平 1	500	8	单通道	8	64	8	优先 传输
水平 2	800	16	双通道	16	256	16	无优先 传输
水平 3	1 000	32	—	32	1024	32	—

因为 TII 因素有三种情况, 可细分成 3 个子因素, 这样就变成是 7 因素实验问题. 由于 C1 和 E

为 2 水平,其余因素均为 3 水平,这将没有合适的混合水平正交表可选.一种处理办法是使因素 C_1 、 E 拟为 3 水平,从而选择正交表 $L_{18}(3^7)$ 安排实验,总评价指标为智能传感器总带宽 BW .

实验通过整合各个 VI,连接整个 IEEE 1451 智能传感器,在 $L_{18}(3^7)$ 的 18 种参数设置下,分别将 1 024 bytes 数据模拟从变送器输入、STIM 预处理、TII 传输、NCAP 处理、到最终远程网络通信各环节,同时记录每个环节所耗时间,最后通过公式(2)得到每种参数下整个智能传感器的 BW ,并对数据进行分析.表 2 为根据正交实验仿真得到的智能传感器信号流测试数据及分析表. K_i 表示因素 i 各水平所对应的试验指标之和, ω_i 表示因素 i 各水平所对应的误差, R 为极差.

表 2 $L_{18}(3^7)$ 智能传感器信号流测试数据及分析表

试验号	试验结果/ms					传感器总带宽/Hz
	$t_{T/A}$	t_{STIM}	t_{TII}	t_{NCAP}	t_{NW}	
1	2	2.4	1.1	2.6	0.3	58.9
2	2	2.4	0.8	1.9	0.4	67.1
3	2	2.3	1.2	1.5	0.3	68.3
4	1.25	1.8	1.2	1.5	0.9	74.5
5	1.25	1.8	0.7	2.6	0.8	69.4
6	1.25	1.8	1.1	1.8	0.9	72.2
7	1	1.6	0.9	1.8	1.6	70.1
8	1	1.6	1.1	1.5	1.6	71.6
9	1	1.5	1.0	1.6	1.7	72.2
10	2	2.4	0.7	1.8	0.3	68.4
11	2	2.4	1.3	1.5	0.4	65.8
12	2	2.3	0.8	2.6	0.3	62.1
13	1.25	1.7	0.6	1.5	0.9	82.8
14	1.25	1.8	0.9	2.5	0.9	66.2
15	1.25	1.8	1.2	1.8	0.8	71.2
16	1	1.6	0.8	2.5	1.7	64.3
17	1	1.6	1.0	1.9	1.7	68.7
18	1	1.5	0.9	1.6	1.6	73.4
K_1	390.6	419.1	384.4	393.1	613.5	
K_2	436.3	408.8	416.2	417.7	633.8	$T = \sum_{i=1}^9 BW_i$
K_3	420.3	419.4	446.7	436.4	—	$= 1\,247.3$
ω_1	-4.2	0.6	-5.2	-3.7	-1.1	
ω_2	3.4	-1.2	0.1	0.3	1.1	$\overline{BW} = T/18$
ω_3	0.761	0.596	5.155	3.453	—	$= 69.3$
R	7.6	1.8	10.4	7.2	2.3	
主次	C-A-D-E-B					$\text{Max}(BW_i)$
优选	$A_2B_1(C_1C_2C_3C_1)D_3E_2$					$= 82.8$

从表 2 可看出:①试验 13 号 $A_2B_1(C_2C_3C_1)D_3E_2$ 的 BW 最大,表明在该实验条件相对较佳,水平数较佳;②TII 采用不同水平时,其极差 R_j 较大、点散布广,这意味着该因素对 BW 的影响较大,是主要因素;其它极差值 $R_A = 7.6$ 、 $R_D = 7.2$ 、 $R_E = 2.2$ 、 $R_B = 1.7$,各影响因素的主次关系为“C

-A-D-E-B”.

对各个因素与带宽效应趋势进一步分析,可得变送器的采样率越高, BW 越大;STIM 的 CPU 位数增大, BW 增大,但 BW 提升效果不太明显(一般 STIM 并不需要进行过于复杂的运算);双通道同时读写时比单通道读写 BW 高, NACK 翻转位数越高 BW 越大,缓冲区增大 BW 减小;NCAP 的 CPU 位数越高, BW 越大(传感器校正效率提高);优先传输的通信模式相对于无优先传输模式下的 BW 要大.这些趋势分析表明, $A_3B_3(C_1C_2C_3C_1)D_3E_1$ 为理论上趋势优化组合.

综合以上分析,要提高智能传感器的 BW ,可以有如下几个途径:①采取有效的改进 TII 的方式;②选用采样率高的变送器,提高 NCAP 的 CPU 运算能力,研究高效的校正算法;③网络通信协议、STIM 的硬件也是需要考虑的措施之一.

4 结论

(1)建立了基于 IEEE 1451 标准的智能传感器信号流模型,从而推导传感器整体带宽 BW 公式,其中 $t_{T/A}$ 与变送器硬件本身直接相关, t_{STIM} 、 t_{NCAP} 分别受 STIM、NCAP 的微处理器速度、算法效率直接影响, t_{TII} 大小由 TII 模型传输机制及硬件速度决定, t_{NW} 则受网络协议、数据量影响.

(2)基于 LabVIEW DSP Module、LabVIEW ARM Module 研究 STIM 及 NCAP 图形化方法,实现 IEEE 1451 标准智能传感器信号流模型的图形化,该图形化模型可实现变送器的即插即用连接、传感信号获取、储存以及标准化接口通信等功能.

(3)针对影响传感器 BW 的各个因素,结合 IEEE 1451 标准智能传感器信号流图形化模型,采用试验次较少的正交试验思路,得到各影响因素的主次关系和趋势优化组合 $A_3B_3(C_1C_2C_3C_1)D_3E_1$,表明在各试验条件中,关联高采样率为 1 000 Hz 的变送器、STIM 和 NCAP 采用高运 32 位 CPU、TII 采用双通道同步读写等条件下,智能传感器 BW 较高.

参考文献

[1] 林玉池,曾周末.现代传感技术与系统[M].北京:机械工业出版社,2009.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0113-05

四次 C-Bézier 曲线的拼接技术研究

龙艳婷

(西安技师学院 高压电器系, 陕西 西安 710077)

摘 要:为了解决造型设计中复杂曲线难以用单一曲线来表示的问题,研究了一种带形状参数的四次 C-Bézier 曲线的光滑拼接技术.在对四次 C-Bézier 曲线基函数及其端点性质分析的基础上,给出了两相邻四次 C-Bézier 曲线间 G^1 、 G^2 和 C^1 、 C^2 的光滑拼接的充要条件,同时还给出了两相邻四次 C-Bézier 曲线间光滑拼接的基本步骤和几何造型实例.实例结果表明,所提方法简单有效、易实现,极大地增强了四次 C-Bézier 曲线表达复杂曲线的能力,可广泛地应用于各种 CG/CAD/CAID/CAM 造型系统中.

关键词:四次 C-Bézier 曲线; 形状参数; 拼接条件

中图法分类号:TP391.4 **文献标识码:**A

Continuity conditions for quartic C-Bézier curves with shape parameter

LONG Yan-ting

(Department of Electrical Engineering, Xi'an Technician College, Xi'an 710077, China)

Abstract: To tackle the problem that the engineering complex curves can not be constructed by using a single curve, the continuity conditions of quartic C-Bézier curves with shape parameter are investigated. Based on the analysis of the basis functions and terminal properties, the necessary and sufficient conditions of G^1 and G^2 continuity, and C^1 and C^2 continuity between two adjacent quartic C-Bézier curves are proposed. In addition, some applications in quartic C-Bézier curves design are discussed. The modeling examples show that the proposed method is simple, effective and easy to implement, which greatly enhances the ability to constructing complex curve by using quartic C-Bézier curves. Hence, the continuity conditions of the quartic C-Bézier curves could be widely applied to the complex curves and surfaces modeling system.

Key words:quartic C-Bézier curves; shape parameter; continuity conditions

0 引言

自由曲线曲面造型一直是 CAGD(computer aided geometric design)中重要的研究内容,先后经历了参数样条、Coons 曲面、Bézier 和 B 样条曲线曲面,直至 NURBS,已经取得了十分丰富的研

究成果.然而,Bézier 与 B 样条方法虽能简洁地描述自由曲线曲面,却只能采用近似的方法处理工程中常用的二次曲线曲面;NURBS 方法可以用统一的形式表示自由曲线曲面与二次曲线曲面,但由于采用了有理性的描述方式,使得它在造型设计中存在计算复杂等问题,且其权因子、参数化、曲线曲面连

* 收稿日期:2012-08-21
基金项目:陕西省自然科学基金项目(2011JM1006);陕西省教育厅科研计划项目(11JK1052)
作者简介:龙艳婷(1980—),女,陕西渭南人,讲师,研究方向:图形图像处理技术

续性等问题至今也没完全解决^[1],从而使 NURBS 在工程曲线曲面中的应用优势难以得到充分发挥.

由于生产实践的需要,人们仍不断地探索着各种新曲线曲面的构造方法. C-Bézier 曲线作为一种较新颖的曲线构造方法^[2-4],在保留传统 Bézier 和 有理 Bézier 曲线许多优点的基础上,能够方便、精确地构造二次曲线. 与 NURBS 曲线相比, C-Bézier 曲线具有算法简单、存储空间小、运算速度快、参数选择容易等特点,因此研究 C-Bézier 曲线的相关理论具有重要的理论和实际应用价值^[5, 6].

近年来,针对 C-Bézier 曲线,人们进行了大量的相关研究. 如:文献[5]研究了三次 C-Bézier 曲线的形状修改问题,通过修改形状参数和控制顶点分别给出了 2 种调整三次 C-Bézier 曲线形状的有效方法;文献[6]给出了三次 C-Bézier 曲线的分割算法及 G^1 拼接条件,极大地增强了该曲线表达复杂曲线的能力;文献[7]则基于弹性均匀细梁的应力能和扰动能的光顺优化,提出了一种三次 C-Bézier 曲线的光顺逼近算法;为了进一步增强三次 C-Bézier 曲线的形状控制能力,文献[8]对其进行了形状分析. 上述的研究工作主要是针对三次 C-Bézier 曲线展开的,而对四次 C-Bézier 曲线^[9]的相关理论与算法却一直缺乏研究.

为此,本文基于文献[9]中所提出的四次 C-Bézier 曲线的基本理论,给出了该曲线 G^1 、 G^2 和 C^1 、 C^2 光滑拼接的充要条件,以解决四次 C-Bézier 曲线造型中复杂曲线难以用单一曲线来表示的问题.

1 四次 C-Bézier 曲线的定义

定义 1 对任意的 $t \in [0, \alpha]$, $\alpha \in [0, 2\pi]$, 称

$$\left. \begin{aligned} b_0(t) &= b_4(\alpha - t) \\ b_1(t) &= b_3(\alpha - t) \\ b_2(t) &= 1 - \sum_{i \neq 2} b_i(t) \\ b_3(t) &= (Z_3(t) - b_4(t)) \left(\frac{S}{\alpha c - 2s} \right)^2 \\ b_4(t) &= \frac{u_4(t)}{u_4(\alpha)} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

为空间 $\varphi = \text{span}\{\sin t, \cos t, t^2, t, 1\}$ 上的正规 B 基^[9]. 式中,

$$u_4(t) = t^2 - 2\cos C(t),$$

$$S = \sin C(\alpha) = \alpha - \sin \alpha,$$

$$C = \cos C(\alpha) = 1 - \cos \alpha, s = \sin \frac{\alpha}{2},$$

$$c = \cos \frac{\alpha}{2},$$

$$\sin C(t) = t - \sin t, \cos C(t) = 1 - \cos t,$$

$$Z_3(t) = \sin C(t)/S.$$

不难证明,式(1)中的正规 B 基具有与四次 Bézier 基函数类似的性质,如好的端点性质、权性、正性以及极限性质等.

定义 2 给定 5 个控制顶点 $P_i \in \mathbf{R}^n$ ($n=2, 3$; $i=0, 1, \dots, 4$), 对 $0 \leq t \leq \alpha$, 定义曲线:

$$P(t; \alpha) = \sum_{i=0}^4 P_i b_i(t; \alpha) \quad (2)$$

称式(2)所定义的曲线为四次 C-Bézier 曲线^[9]. 式中, $b_i(t; \alpha)$ ($i=0, 1, \dots, 4$) 为式(1)所定义的正规 B 基, $\alpha \in [0, 2\pi]$ 为形状控制参数. 显然,当参数 $\alpha \rightarrow 0$ 时,四次 C-Bézier 曲线逼近于四次 Bézier 曲线. 图 1 给出了一簇当参数取不同值时的 C-Bézier 曲线,图 1 中的曲线从上到下对应的参数 α 依次取值为 $2, \pi, 6, 2\pi$.

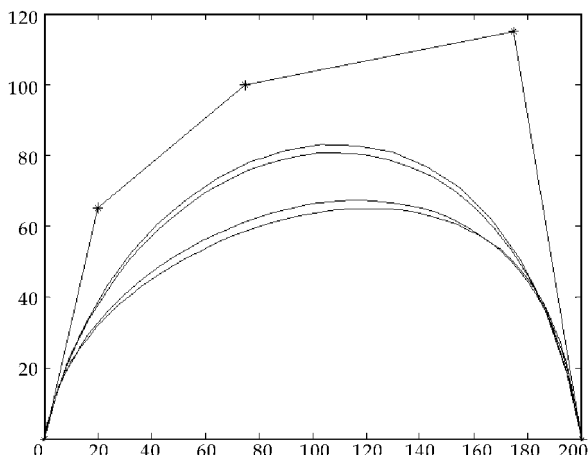


图 1 α 取不同值的四次 C-Bézier 曲线

由式(1)和式(2)不难推出四次 C-Bézier 曲线具有凸包性、离散性质、变差缩减性、几何不变性以及如下端点性质:

$$\left. \begin{aligned} P(0; \alpha) &= P_0 \\ P(\alpha; \alpha) &= P_4 \\ P'(0; \alpha) &= K(P_1 - P_0) \\ P'(\alpha; \alpha) &= K(P_4 - P_3) \\ P''(0; \alpha) &= L(P_0 - P_2) + RW(P_1 - P_2) \\ P''(\alpha; \alpha) &= L(P_4 - P_2) + RW(P_3 - P_2) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中,

$$K = \frac{2S}{u_4(\alpha)}, R = \left(\frac{S}{\alpha c - 2s} \right)^2,$$

$$W = \frac{\alpha - S}{S} - L, L = \frac{2C}{u_4(\alpha)}$$

2 四次 C-Bézier 曲线的 G^1 、 C^1 光滑拼接

在实际应用中,利用四次 C-Bézier 曲线进行造型设计时,常会遇到复杂曲线的造型问题,而复杂的曲线往往又难以用单一的曲线来表示,因此要解决的一个关键问题是如何实现单一曲线间的光滑拼接,这是四次 C-Bézier 曲线能方便、灵活应用于复杂曲线造型的关键。

为了讨论方便,不妨假设待拼接的两条四次 C-Bézier 曲线为 $P(t;\alpha_1)$ 和 $Q(t;\alpha_2)$,其控制顶点分别为 $P_i(i=0,1,\dots,4)$ 和 $Q_i(i=0,1,\dots,4)$. 下面给出曲线 $P(t;\alpha_1)$ 和 $Q(t;\alpha_2)$ 间的拼接条件。

定理 1 相邻四次 C-Bézier 曲线 $P(t;\alpha_1)$ 和 $Q(t;\alpha_2)$ 间 G^1 光滑拼接的充要条件为

$$\left. \begin{aligned} Q_0 = P_4 &= \frac{K_2}{\lambda K_1 + K_2} Q_1 + \frac{\lambda K_1}{\lambda K_1 + K_2} P_3 \\ K_1 &= \frac{2(\alpha_1 - \sin \alpha_1)}{\alpha_1^2 - 2(1 - \cos \alpha_1)} \\ K_2 &= \frac{2(\alpha_2 - \sin \alpha_2)}{\alpha_2^2 - 2(1 - \cos \alpha_2)} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中, $\lambda > 0$ 为常数。

证明 为了使得曲线能达到 G^1 连续,首先要求曲线 $P(t;\alpha_1)$ 的末端和曲线 $Q(t;\alpha_2)$ 的首端满足位置连续(即 G^0 连续),从而有

$$P_4 = P(\alpha_1; \alpha_1) = Q(0; \alpha_2) = Q_0 \quad (5)$$

其次,还要满足两相邻曲线在连接处切矢的方向相同,即

$$Q'(0; \alpha_2) = \lambda P'(\alpha_1; \alpha_1), \lambda > 0 \quad (6)$$

根据四次 C-Bézier 曲线的端点性质式(3)有

$$\left. \begin{aligned} P'(\alpha_1; \alpha_1) &= K_1(P_4 - P_3) \\ Q'(0; \alpha_2) &= K_2(Q_1 - Q_0) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

式中,

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{2(\alpha_1 - \sin \alpha_1)}{\alpha_1^2 - 2(1 - \cos \alpha_1)} \\ K_2 &= \frac{2(\alpha_2 - \sin \alpha_2)}{\alpha_2^2 - 2(1 - \cos \alpha_2)} \end{aligned}$$

将式(7)代入到式(6),再结合式(5)即可证明式(4)成立。

当两相邻四次 C-Bézier 曲线满足定理 1 中的条件时,曲线在公共点处达到了 G^1 连续,其几何意义表示为:当两条相邻四次 C-Bézier 曲线拼接时,其控制顶点 $P_3, P_4 (= Q_0)$ 和 Q_1 必须共线、且有序排列。四次 C-Bézier 曲线的 G^1 连续同三次 Bézier 曲线十分类似,且其几何直观性都很强。若将式(4)中的 λ 值取为 1,则可得如下定理。

定理 2 相邻四次 C-Bézier 曲线 $P(t;\alpha_1)$ 和

$Q(t;\alpha_2)$ 间 C^1 光滑拼接的充要条件为

$$\left. \begin{aligned} Q_0 = P_4 &= \frac{K_2}{K_1 + K_2} Q_1 + \frac{K_1}{K_1 + K_2} P_3 \\ K_1 &= \frac{2(\alpha_1 - \sin \alpha_1)}{\alpha_1^2 - 2(1 - \cos \alpha_1)} \\ K_2 &= \frac{2(\alpha_2 - \sin \alpha_2)}{\alpha_2^2 - 2(1 - \cos \alpha_2)} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

显然,两条满足 C^1 连续的四次 C-Bézier 曲线在拼接点处的切矢是相等的。由式(4)和式(8)可知,除靠近拼接点处的 2 个控制顶点对曲线的 G^1 和 C^1 连续性有影响外,两条曲线各自的形状参数 α_1, α_2 对曲线的 G^1 和 C^1 连续性也具有灵活的调节作用。此外,在保持两条四次 C-Bézier 曲线间 G^1 或 C^1 连续性不变的情况下,还可以通过修改形状参数来灵活地调整曲线的形状。

3 四次 C-Bézier 曲线的 G^2 、 C^2 拼接

两相邻曲线在拼接点处满足 G^2 连续的充要条件是^[10]: (1) 满足 G^1 连续条件; (2) 两曲线在拼接点处的曲率相等; (3) 两曲线在拼接点处的副法向量方向相同。下面,利用这一充要条件来推导四次 C-Bézier 曲线 G^2 、 C^2 光滑拼接的条件。

定理 3 相邻四次 C-Bézier 曲线 $P(t;\alpha_1)$ 和 $Q(t;\alpha_2)$ 间 G^2 光滑拼接的充要条件为

$$\left. \begin{aligned} Q_0 = P_4 &= \frac{K_2}{\lambda K_1 + K_2} Q_1 + \frac{\lambda K_1}{\lambda K_1 + K_2} P_3; \\ L_1(P_4 - P_2) + R_1 W_1(P_3 - P_2) &= \\ \lambda^{-2} [L_2(Q_0 - Q_2) + R_2 W_2(Q_1 - Q_2)] &= \\ + d K_2(Q_1 - Q_0); \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

式中,

$$K_1 = \frac{2(\alpha_1 - \sin \alpha_1)}{\alpha_1^2 - 2(1 - \cos \alpha_1)}, K_2 = \frac{2(\alpha_2 - \sin \alpha_2)}{\alpha_2^2 - 2(1 - \cos \alpha_2)}$$

$$L_1 = \frac{2(1 - \cos \alpha_1)}{\alpha_1^2 - 2(1 - \cos \alpha_1)}, L_2 = \frac{2(1 - \cos \alpha_2)}{\alpha_2^2 - 2(1 - \cos \alpha_2)}$$

$$W_1 = \frac{\sin \alpha_1}{\alpha_1 - \sin \alpha_1} - L_1, W_2 = \frac{\sin \alpha_2}{\alpha_2 - \sin \alpha_2} - L_2$$

$$R_1 = \left(\frac{\alpha_1 - \sin \alpha_1}{\alpha_1 \cos(0.5\alpha_2) - 2\sin(0.5\alpha_1)} \right)^2$$

$$R_2 = \left(\frac{\alpha_2 - \sin \alpha_2}{\alpha_2 \cos(0.5\alpha_2) - 2\sin(0.5\alpha_2)} \right)^2$$

$\lambda > 0, d$ 为任意常数。

证明 由条件(1)有

$$\left\{ \begin{aligned} P_4 = P(\alpha_1; \alpha_1) &= Q(0; \alpha_2) = Q_0 \\ Q'(0; \alpha_2) &= \lambda P'(\alpha_1; \alpha_1), \lambda > 0 \end{aligned} \right. \quad (10)$$

且 $P(t;\alpha_1)$ 在 $t=\alpha_1$ 处的副法向量 D_1 和 $Q(t;\alpha_2)$ 在 $t=0$ 处的副法向量 D_2 分别为

$$D_1 = P'(\alpha_1; \alpha_1) \times P''(\alpha_1; \alpha_1)$$

$$D_2 = Q'(0; \alpha_2) \times Q''(0; \alpha_2)$$

由式(10)和条件(3)可知: $P'(\alpha_1; \alpha_1), P''(\alpha_1; \alpha_1), Q'(0; \alpha_2), Q''(0; \alpha_2)$ 4 个向量共面, 且由式(10)可得

$$P''(\alpha_1; \alpha_1) = cQ''(0; \alpha_2) + dQ'(0; \alpha_2)$$

式中, $c > 0, d$ 为任意常数.

再依据条件(2)可得

$$\frac{|Q'(0; \alpha_2) \times Q''(0; \alpha_2)|}{|Q'(0; \alpha_2)|^3} = \frac{\lambda |P'(\alpha_1; \alpha_1) \times P''(\alpha_1; \alpha_1)|}{c\lambda^3 |P'(\alpha_1; \alpha_1)|^3}$$

$$= \frac{|P'(\alpha_1; \alpha_1) \times P''(\alpha_1; \alpha_1)|}{|P'(\alpha_1; \alpha_1)|^3}$$

故有 $c = \lambda^{-2}$, 从而有

$$P''(\alpha_1; \alpha_1) = \lambda^{-2}Q''(0; \alpha_2) + dQ'(0; \alpha_2) \quad (11)$$

式中, $\lambda > 0, d$ 为任意常数.

根据曲线端点性质式(3)有

$$\left. \begin{aligned} P'(\alpha_1; \alpha_1) &= L_1(P_4 - P_2) + R_1W_1(P_3 - P_2) \\ Q''(0; \alpha_2) &= L_2(Q_0 - Q_2) + R_2W_2(Q_1 - Q_2) \\ Q'(0; \alpha_2) &= K_2(Q_1 - Q_0) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

最后将式(12)代入式(11), 再结合式(4)即可证得式(9)成立.

此外, 在满足式(8)的情况下, 两相邻四次 C-Bézier 曲线要达到 C^2 连续则还需满足其二阶导数相等, 即 $P''(\alpha_1; \alpha_1) = Q''(0; \alpha_2)$, 再根据曲线的端点性质即可得如下定理.

定理 4 相邻四次 C-Bézier 曲线 $P(t; \alpha_1)$ 和 $Q(t; \alpha_2)$ 间 C^2 光滑拼接的充要条件为

$$\left. \begin{aligned} Q_0 &= P_4 \\ &= \frac{K_2}{K_1 + K_2}Q_1 + \frac{K_1}{K_1 + K_2}P_3; \\ L_1(P_4 - P_2) + R_1W_1(P_3 - P_2) &= \\ L_2(Q_0 - Q_2) + R_2W_2(Q_1 - Q_2); \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

式中, $K_1, K_2; L_1, L_2; R_1, R_2; W_1, W_2$ 的取值如式(9)中所定义.

4 曲线拼接步骤与实例

4.1 曲线拼接的步骤

利用四次 C-Bézier 曲线优良的形状可调性及其该曲线的光滑拼接技术, 可以方便设计各种造型复杂的组合曲线. 由定理 1 中的结论可知, 实现两相邻四次 C-Bézier 曲线 $P(t; \alpha_1)$ 和 $Q(t; \alpha_2)$ 间 G^1 光滑拼接的基本步骤为:

Step1. 给定初始曲线 $P(t; \alpha_1)$ 的形状参数 α_1 以及它的控制顶点 $P_i (i=0, 1, \dots, 4)$;

Step2. 令 $Q_0 = P_4$, 使得曲线 $P(t; \alpha_1)$ 和 $Q(t; \alpha_2)$ 达到位置连续(即 G^0 连续);

Step3. 自由给定参数 α_2 和 λ , 再按照式(4)可计算出曲线 $Q(t; \alpha_2)$ 的控制顶点 Q_1 ;

Step4. 最后自由给定曲线 $Q(t; \alpha_2)$ 剩余的 3 个控制顶点 Q_2, Q_3 和 Q_4 , 即可实现两相邻四次 C-Bézier 曲线间的 G^1 光滑拼接.

类似的, 由定理 3 中的结论可知, 实现两相邻四次 C-Bézier 曲线 $P(t; \alpha_1)$ 和 $Q(t; \alpha_2)$ 间 G^2 光滑拼接的基本步骤为:

Step1. 给定初始曲线 $P(t; \alpha_1)$ 的形状参数 α_1 以及它的控制顶点 $P_i (i=0, 1, \dots, 4)$;

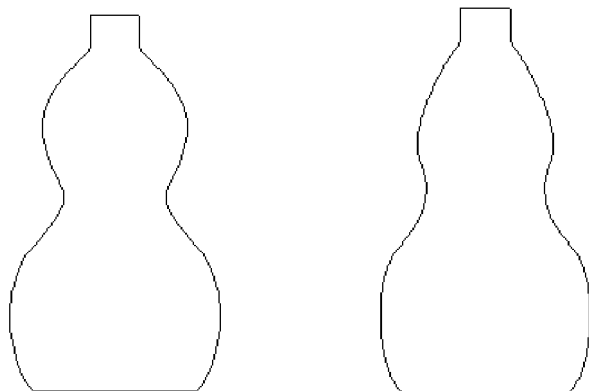
Step2. 令 $Q_0 = P_4$, 使得曲线 $P(t; \alpha_1)$ 和 $Q(t; \alpha_2)$ 达到位置连续(即 G^0 连续);

Step3. 自由给定参数 α_2 和 λ , 再按照式(4)可计算出曲线 $Q(t; \alpha_2)$ 的控制顶点 Q_1 ;

Step4. 其次先自由给定参数 d , 然后根据式(9)中的第 2 个等式计算出曲线 $Q(t; \alpha_2)$ 的控制顶点 Q_2 ;

Step5. 最后, 自由给定曲线 $Q(t; \alpha_2)$ 的控制顶点 Q_3 和 Q_4 , 即可实现两曲线的 G^2 光滑拼接.

显然, 在上述曲线 G^1 (或 G^2) 光滑拼接的基本步骤中, 若令 $\lambda=1$ (或 $\lambda=1, d=0$) 即可得到两相邻四次 C-Bézier 曲线 C^1 (或 C^2) 光滑拼接的基本步骤.



(a) 拼接生成的葫芦

(b) 修改参数后的葫芦

图 2 葫芦图形设计实例

4.2 曲线拼接的实例

图 2 给出了一个利用四次 C-Bézier 曲线的拼接技术生成葫芦图形的实例. 其中, 图 2 中葫芦图形的左右两边曲线都是由 3 条四次 C-Bézier 曲线段以 G^1 光滑拼接而成. 从拼接的步骤和所给实例可以看出, 拼接后的组合曲线不仅可以通过调整参数的取值来灵活修改自身的局部形状, 而且并不影

响到拼接后曲线的光滑程度。

图 3 给出了一组李宁商标曲线图形的造型实例. 图 3(a)~(f)中商标图形的上、下两条曲线都是由两条四次 C-Bézier 曲线段拼接而成. 显然, 还可以灵活地通过修改形状参数来改变商标图形的局部形状, 从而可设计出各种造型的李宁商标图形以及实现李宁商标图形的变形动画。

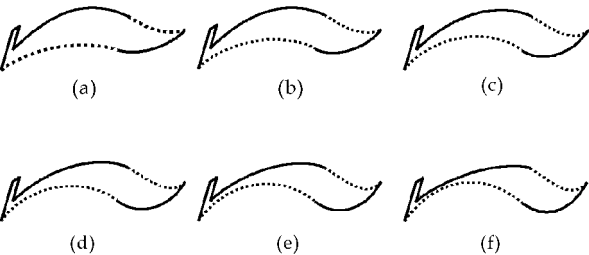


图 3 李宁商标图形的变形

图 4 给出了一个用四次 C-Bézier 曲线拼接技术生成的花瓶图形. 图 4 中, 花瓶的瓶身是用 1 段四次 C-Bézier 曲线表示的半圆弧; 而花瓶的瓶颈、瓶底则是 2 段不同的四次 C-Bézier 曲线段, 它们与瓶身曲线光滑拼接, 如图 4(a)所示。

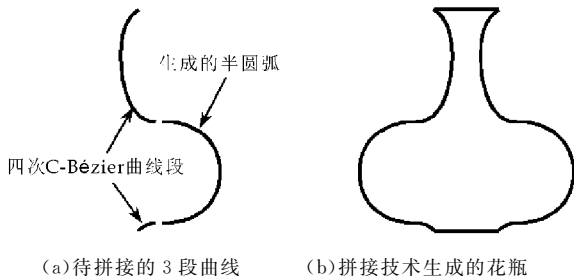


图 4 花瓶图形设计实例

此外结合拼接技术, 利用四次 C-Bézier 曲线还可以构造工程中各种常用的造型曲面, 如旋转曲面、扫掠面、直纹面和平移面等. 图 5 给出了一个旋转花瓶曲面造型实例, 其中旋转花瓶曲面的母线 (如图 5(a)所示) 是由 3 条四次 C-Bézier 曲线以 G^1 光滑拼接而成。

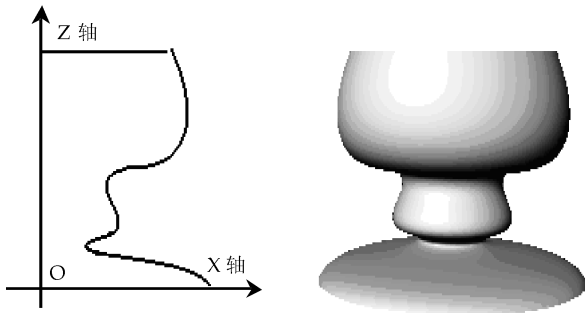


图 5 设计旋转花瓶曲面

5 结束语

为了解决四次 C-Bézier 曲线造型中复杂组合曲线的设计问题, 给出了两相邻四次 C-Bézier 曲线间 G^1 、 C^1 和 G^2 、 C^2 光滑拼接的充要条件. 理论分析与造型实例表明, 四次 C-Bézier 曲线不仅能够精确地构造二次曲线和具有灵活的形状可调性, 而且其光滑拼接的条件也具有简单、直观的特点, 可以用来设计多种不同的复杂曲线, 所以在工程曲线曲面设计中有着广泛的应用前景。

参考文献

[1] Piegl L, Tiller W. The NUBRS book, 2nd edition[M]. New York: Sp ringer, 1997.

[2] Zhang Jiwen. C-Curves; an extension of cubic curves[J]. Computer Aided Geometric Design, 1996, 13(3): 199-217.

[3] Zhang Jiwen. Two different forms of C-B-splines[J]. Computer Aided Geometric Design, 1997, 14(1): 31-41.

[4] Zhang Jiwen. C-Bézier curves and surfaces[J]. Graphical Models and Image Processing, 1999, 61(1): 2-15.

[5] 樊建华, 张纪文, 郭义杰. C-Bézier 曲线的形状修改[J]. 软件学报, 2002, 13(11): 2 194-2 199.

[6] 樊建华, 郭义杰, 林 兴. C-Bézier 曲线分割算法及 G^1 拼接条件[J]. 计算机辅助设计与图形学报, 2002, 14(5): 421-424.

[7] 杨雅迪, 秦新强, 胡钢等. C-Bézier 曲线的光顺逼近算法[J]. 计算机应用, 2008, 28(12): 3 132-3 134.

[8] 叶正麟, 吴荣军. 平面 C-Bézier 曲线的奇拐点分析[J]. 计算数学, 2005, 27(1): 63-70.

[9] 陈秦玉, 杨勋年, 汪国昭. 四次 C-曲线的性质及其应用[J]. 高校应用数学学报 A 辑, 2003, 18(1): 45-50.

[10] 胡 钢, 秦新强, 韩西安, 等. 拟三次 Bézier 曲线曲面的拼接技术[J]. 西安交通大学学报, 2010, 44(11): 46-50, 60.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0118-05

基于 PLC 的太阳能光伏聚光发电随动系统的研究

郑晓斌, 沈培辉

(福建船政交通职业学院 机械工程系, 福建 福州 350007)

摘 要: 太阳能随动系统的追踪策略采用粗追踪和精确追踪两种相结合的模式. 将全年每半个
月的太阳理论位置为标准值, 通过可编程序控制器查表的方式实现对太阳光线方位角与高度
角的粗追踪; 再采用导纳增量法实现对光伏聚光系统的输出最大功率点的精确追踪; 同时也对
光强智能传感器硬件合理设计以及电机拖动模块进行了探讨, 使得系统具有较高的追踪精度
和发电效率等诸多优点.

关键词: 光伏聚光; 太阳能随动系统; 可编程序控制器; 光强智能传感器

中图法分类号: TP212 **文献标识码:** A

Research on PLC-based solar PV condenser with tracking system

ZHENG Xiao-bin, SHEN Pei-hui

(Department of Mechanical Engineering, Fujian Chuanzheng Communications College, Fuzhou 350007, Chi-
na)

Abstract: Solar dynamic system with the tracking strategy using coarse tracking and precise
tracking of two combination mode. The annual every half month solar theory position as the
standard value, through a programmable controller look-up table method to achieve the rays
of the sun azimuth and elevation angle of the coarse tracking; then the incremental conduct-
ance method for photovoltaic concentrator system output maximum power point tracking
precision; and also on the intensity of the hardware design of intelligent sensor as well as the
motor drive module are discussed, the system has a high tracking precision and power effi-
ciency and many other advantages.

Key words: PV condenser; automatic tracking system; programmable logic control; intelli-
gent light intensity sensor

0 引言

随着世界能源消耗的不断增加, 天然气、石油、
煤等传统不可再生能源日益枯竭, 开发新能源是全
世界正共同面临的课题. 太阳能光伏聚光发电具有
资源丰富、无污染等独特的优势, 是可持续发展理
想特征的可再生能源技术之一, 得到了广泛的应
用^[1]. 因此, 如何实现对太阳的精确定位与追踪, 最
大限度地提升发电效率, 成为当今世界关注的热
点^[2].

* 收稿日期: 2012-08-15
基金项目: 福建省教育厅资助项目(JA11299)
作者简介: 郑晓斌(1982—), 男, 福建福州人, 讲师, 研究方向: 自动化控制技术、机电一体化技术应用

1 自动追踪策略

太阳光自动追踪系统通常可分为传感器控制和程序控制两种. 传感器追踪为被动追踪, 是利用光电传感器检测太阳光是否偏离电池板法线, 当太阳光偏离电池板法线时, 传感器发出偏差信号, 经放大、运算后控制执行机构, 使追踪装置重新对准太阳光. 这种追踪方式的优点是灵敏度高; 缺点是受天气影响大, 尤其在多云或阴天时无法对准太阳, 以及楼宇窗户的反光干扰而引起执行机构的误动作, 同时也经常会在稳定点附近来回振荡运行, 造成不必要的能量耗损. 程序控制方法是根据太阳的实际运行轨迹, 计算出太阳在一天中的位置, 并通过电机驱动装置运动到目标位置. 该方法可克服传感器控制的缺点, 但精度不高自身存在累积误差^[3].

由于太阳光线的入射角是随着季节和日照时间的不同而时刻变化的, 因此本系统的机械结构采用二维极轴追踪, 实现高度角一方位角的全程式追踪; 自动追踪策略采用的是程序与传感器混合控制的方法. 首先进行粗追踪, 通过计算太阳的位置, 分别驱动高度角轴电机与方位角轴电机运动. 在整个粗追踪过程中传感器不断检测光线强度是否达到传感器追踪阈值; 若满足则追踪装置进入传感器精确追踪; 否则仍处于粗追踪状态.

若晴天出现短时间云遮, 追踪装置根据粗追踪程序计算结果运行, 云过后且检测光线强度达到阈值后, 再利用传感器精确追踪. 在阴雨或者大风天气, 可直接发出停止追踪命令, 太阳能电池板自动运行到复位状态. 这种控制方法结合了程序控制与传感器控制的优点: 粗定位由程序控制, 不存在追踪死区, 追踪范围广; 精确追踪采用传感器检测, 无累积误差, 系统能够稳定、可靠地对光线进行精确追踪, 从而提高了太阳能装置的效率^[4].

2 太阳光自动追踪系统总体方案

2.1 系统结构组成

太阳光自动追踪系统控制系统由三菱 FX2N-24MT 系列 PLC 主机模块、FX2N-4AD 模块、光强智能传感器模块、风力检测传感器模块、触摸屏人机界面显示模块以及电机拖动模块等组成. 本文只对其中的自动追踪模式进行了重点研究, 其整体控制系统框图如图 1 所示.

2.2 光强智能传感器硬件设计

本追踪系统由粗追踪和精确追踪两种模式构成. 在正常工作情况下时(晴天、无雨、风速小于 13 m/s²), 先进行粗追踪阶段, 其依据程序控制算法方法进行调节. 只有先完成粗追踪阶段后, 系统才会自动进入精确追踪阶段.

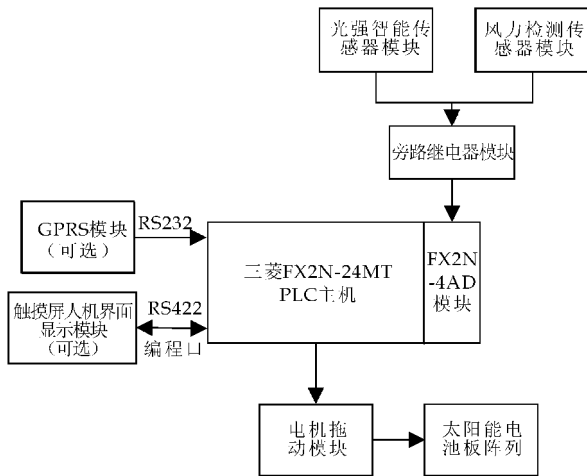


图 1 太阳光自动追踪系统控制系统框图

光强智能传感器模块主要由四块完全相同的小尺寸单晶硅太阳能电池板与矩形柱按照一定的角度连接成“人”字型, 在矩形柱的顶端安装有光线雨量传感器, 光强智能传感器模块外形图如图 2 所示. 该装置主要起光敏器件的作用, 判断太阳光线追踪传感器模块的法线是否正对太阳^[5]. 太阳光垂直照射传感器模块时, 东西两个方向上的电池板得到的太阳光的能流密度完全相等, 产生的光电流大小相等, 此时控制它们方位角的电动机不工作. 若太阳光入射角与传感器模块非垂直时, 两块电池板就会产生光电流强度差, 利用这一信号驱动电动机转动, 直到两块电池板产生的光电流强度差为最小允许阈值为止, 此时传感器模块的法线指向太阳.

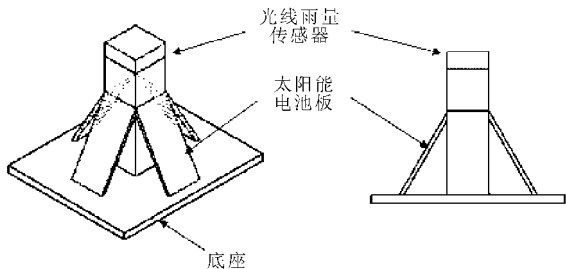


图 2 光强智能传感器模块外形图

2.3 电机拖动模块设计

太阳能电池板有两个自由度, 控制机构对高度角和方位角两个方向进行调整. 当电池板转到尽头时, 由于跟踪装置装了限位传感器, 到限位触点时自动切断输出, 电机停止工作. 电机拖动模块采用

的是步距角为 1.8 度的二相/四相混合步进电机,并配置合适的蜗轮蜗杆减速机,由于蜗杆轴向力较大,机构具有自锁性,可实现反向自锁,即只能由蜗杆带动蜗轮,而不能由蜗轮带动蜗杆,因此在大风工况下时,太阳能电池板不会反向拖动步进电机。

3 系统的实现

自动追踪控制器采用三菱系列的可编程逻辑控制器 FX2N-24MT,其可采用梯形图、步进指令以及应用指令进行软件编程设计.系统软件包括有追踪系统主程序、粗追踪子程序、精确追踪子程序等。

3.1 追踪系统主程序

主程序主要功能是初始化太阳能追踪系统各相关功能模块,定时巡回检测各个传感器模块信号,判断当前太阳能电池板的工作状况,进而驱动步进电机拖动太阳能电池板到最佳工作位置,其主程序流程图如图 3 所示。

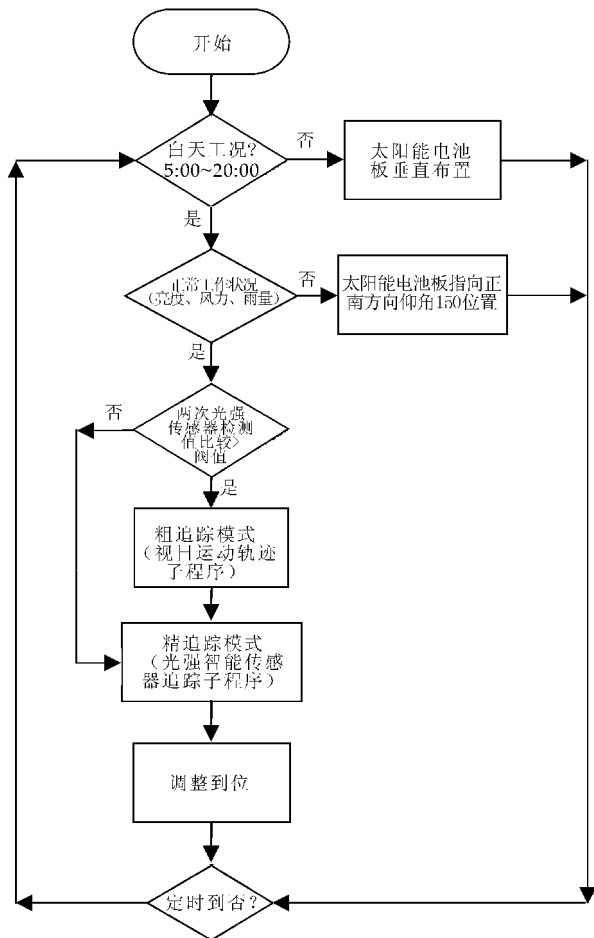


图 3 太阳光自动追踪系统主程序流程图

自动追踪控制器系统通过 PLC 内部时钟 (D8013~D8018 寄存器的值),自动判断时间,在

夜间时太阳能电池板停留在垂直位置,保证电池板上的凝结水可以流下;通过光强智能传感器模块顶部的光线雨量传感器进行判断如果是阴雨天时,电池板将固定指向正南方向仰角 150 度,从而减少系统不必要的驱动和能量损耗。

通过光线雨量传感器、风力传感器等装置对恶劣天气进行判断,当遇到雨天或者风速过大时,自动追踪控制器系统将停止工作,电池板保持前一次的方位角与高度角不变.通过程序控制自动判断系统是否满足运行条件(亮度、风力、雨量三要素),若满足相关要求,系统才会自动继续工作。

3.2 粗追踪功能的实现

粗追踪子程序的设计要以太阳模型为依据.地球绕太阳公转的椭圆形轨道,近日点是 1 月 3 日,远日点是 7 月 4 日.根据天体运动学,可通过以下公式计算得到太阳的理论位置。

高度角 α :太阳光线与地平面的夹角

$$\sin \alpha = \sin \phi \sin \delta + \cos \phi \cos \delta \cos \omega \quad (1)$$

方位角 γ :太阳光线在地平面的投影与南北方向线之间的夹角

$$\gamma = \cos \delta \cos \omega / \cos \alpha \quad (2)$$

式(1)、(2)中: ϕ 为当地的纬度角, δ 为赤纬角, ω 为时角。

也就是说,在任意时刻太阳对于地球上的任意一点都是在水平和垂直两个方向上运动的,其位置由当地纬度角 ϕ 、赤纬角 δ 以及时角 ω 三个参数确定。

纬度角 ϕ :指某点与地球球心的连线和地球赤道面所成的线面角,由地理位置唯一确定。

赤纬角 δ :太阳光线与地球赤道面的夹角,仅与日期有关,第 n 天的赤纬角可表示为:

$$\delta = 23.45 \sin [360 \times (284 + n) / 365] \quad (3)$$

时角 ω :可近似通过时间来获得,其误差可忽略。

$$\omega = 15(12 - t) \quad (4)$$

通过以上公式的计算分析,可以发现每半个月中太阳运行时间仅相差几分钟(即赤纬角 δ 值变化较小).因此可将近日点日期为起点,远日点日期为终点,把全年时间分成 24 个段,再以每一段时间里中间那一天为标准作为这一段时间的太阳跟踪参数^[6].例如,自动追踪控制器系统白天正常工况 15 h,系统每 15 min 调整一次位置,这样就只需要 PLC 占用 $24 \times 15 \times 4 \times 2 = 2880$ 个内部寄存器,该算法需事先根据当地纬度值,并完成相关的数学公式的运算,将得到的数据存入内部寄存器中,自动

追踪控制器系统只需根据 PLC 提供的内部日期和时间,读取寄存器中数据,从而调整太阳能电池的角度,粗追踪子程序实现如图 4 所示。

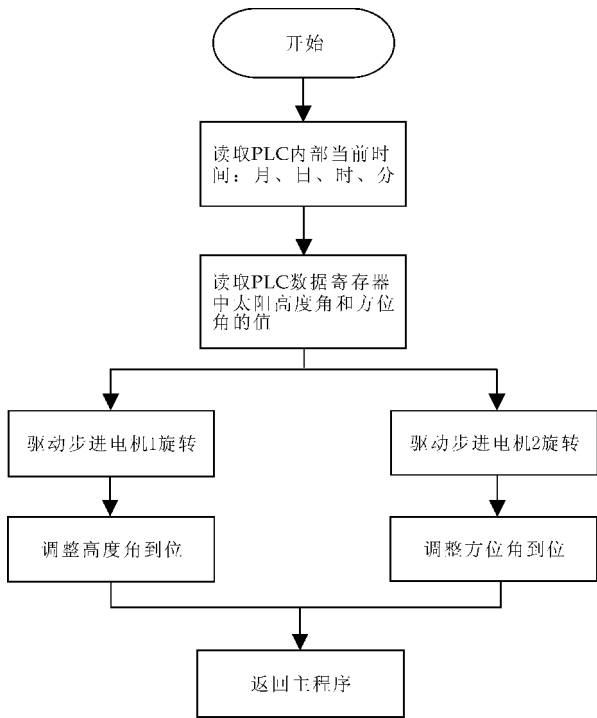


图 4 粗追踪子程序实现流程图

3.3 精确追踪功能的实现

为了实现太阳能电池精确追踪即输出大功率点跟踪的功能,本系统采用导纳增量法(IncCond)进行 MPPT 追踪算法^[7,8]。如图 5 光伏电池的 P-U 曲线所示。

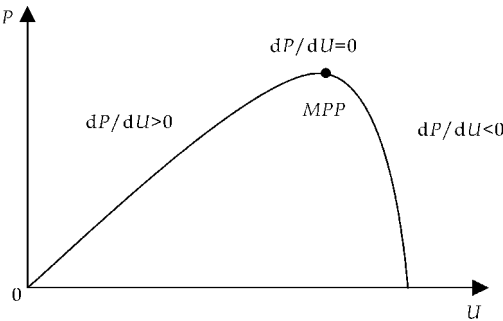


图 5 太阳能电池 P-U 特性曲线图

$$\frac{dP}{dU} = \begin{cases} < 0, \text{最大功率点右侧} \\ = 0, \text{处于最大功率点} \\ > 0, \text{最大功率点左侧} \end{cases}$$

dP/dU 可表示为:

$$\frac{dP}{dU} = \frac{d(UI)}{dU} = I + U \frac{dI}{dU} \approx U \left(\frac{I}{U} + \frac{\Delta I}{\Delta U} \right) \quad (5)$$

式中: $I/U, \Delta I/\Delta U$ 分别为电导和增量电导。

通过判断 $I/U + \Delta I/\Delta U$ 与 0 的关系来确定太阳能光伏聚光系统运动的方向。当 $I/U + \Delta I/\Delta U$

> 0 时,增大光伏聚光系统的电压;当 $I/U + \Delta I/\Delta U = 0$ 时,维持系统不变;当 $I/U + \Delta I/\Delta U < 0$ 时,减少光伏聚光系统的电压,从而实现 MPPT。

在最大功率点处 $dP/dU = 0$,通过数学推倒可以得出在最大功率点处有下式成立:

$$\frac{dI}{dU} = -\frac{I}{U} \quad (6)$$

因此只要通过式(6),就能判断太阳能光伏聚光系统是否工作在最大功率点。IncCond 控制算法不受外界环境的影响,可以避免系统在 MPPT 附近振荡造成能量的浪费,而且当光照强度快速变化时也不会发生误判现象,能始终实现 MPPT,因此应用相当广泛^[9,10]。采用导纳增量法(IncCond)进行精确追踪的流程图,如图 6 所示。

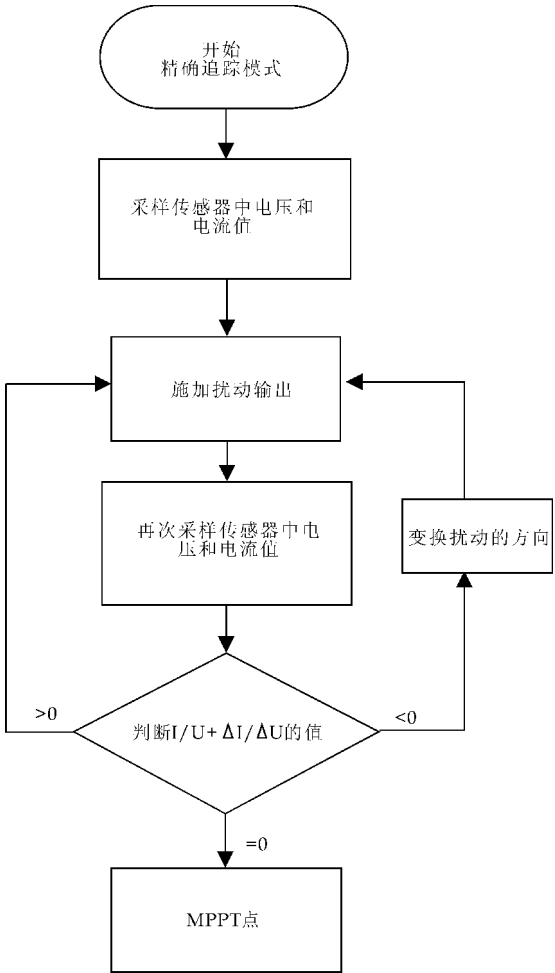


图 6 采用导纳增量法(IncCond)进行精确追踪的流程图

4 结束语

本文设计的太阳光自动追踪系统控制系统采用程序控制和传感器控制相结合的方法,合理使用粗追踪和精确追踪两种模式,实现对太阳光线的精

确追踪. 因为 PLC 控制器具有较好的稳定性,且运算速度快,能够实现各种条件下大范围追踪,并具有以下特点:

- (1)粗追踪采用查表方式实现. 避免在 PLC 内部进行复杂的数学三角函数运算以及浮点运算等;
- (2)采用导纳增量法实现对光伏聚光系统的输出功率点的精确追踪,该方式不受外界环境的影响,系统稳态误差小,追踪精度误差在 1%以内;
- (3)系统具有良好可扩展性,可以根据用户需求增加额功能;任何情况下可以随时开关系统,不影响追踪精确度.

参考文献

[1] CHEN HAO. The Novel Wind Power-Solar Energy Photovoltaic Complementary Power Plant System[J]. Dynamics of Continuous, Discrete and Impulsive Systems, Series B. 2006;1 108-1 112.

[2] 王一平,李文波,朱 丽,等. 聚光光伏电池及系统的研究

现状[J]. 太阳能学报,2011,32(3):433-438.

[3] 杨缝缝,卞新高,辛秋霞. 基于 DSP 的太阳光线自动跟踪系统设计与实现[J]. 电子设计工程, 2009,17(7):47-49.

[4] 汤世松,舒志兵. 双轴伺服太阳能跟踪系统的设计[J]. 自动化仪表,2011,21(2):36-39.

[5] 丁 伟,孙永荣,项文炳,等. 基于模糊算法的太阳能发电自动跟踪控制系统研究与实现[J]. 工业控制计算机, 2010,23(5):67-68.

[6] 董 宸. 基于 PLC 一维极轴自动控制的对日跟踪系统[J]. 现代城市轨道交通,2009,6(5):71-73.

[7] Fangrui Liu,Shanxu Duan,Fei Liu,et al. A Variable Step Size INC MPPT[J]. IEEE Trans. on Industrial Electronics,2008,55 (7):2 622-2 628.

[8] 陈 敏,陈尚伍,钱照明. 太阳电池最大功率点追踪的控制策略[J]. 太阳能学报,2007,28(12):1 317-1 320.

[9] 赵庚申,王庆章,许盛之. 最大功率点跟踪原理及实现方法的研究[J]. 太阳能学报,2006,27(10):997-1 001.

[10] 郑诗程,刘 伟,葛芦生. 具有 TMPPT 功能的太阳能光伏充电系统研究[J]. 电子测量与仪器学报,2008,22(3): 11-15.

(上接第 112 页)

[2] Lee K,Song E Y. UML model for the IEEE 1451. 1 Standard[C]. Vail,CO,United states;Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. , 2003.

[3] 黄国健,刘桂雄,洪晓斌,等. IEEE 1451 网络化智能传感器的通用建模方法及应用[J]. 光学精密工程,2010,18 (8):1 914-1 921.

[4] Ramos H M G, Pereira J M D, Viegas V, et al. A virtual instrument to test smart transducer interface modules (STIMs)[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement,2004, 53(4): 1 232-1 239.

[5] Gurkan D, Yuan X, Benhaddou D, et al. Sensor networking testbed with IEEE 1451 compatibility and network performance monitoring[J]. 2007 IEEE Sensors Applica-

tions Symposium,2007: 1-4.

[6] 吴忠杰,林 君,李 冶,等. IEEE1451 标准智能传感器中网络应用处理器的实现[J]. 传感器与微系统,2006,6(6): 85-88.

[7] Wobschall D,Stepanenko A,Maykiv I,et al. A multi-port serial NCAP using the IEEE 1451 smart transducer standard[J]. 2009 IEEE Sensors Applications Symposium (SAS 2009),2009:293-297.

[8] GJ Huang,GX Liu,GX Chen,et. al. Research on Improving TII Performances of IEEE 1451 Smart Sensors[J]. Applied Mechanics and Materials,2010,1(37-38):1 027-1 030.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0123-03

超冷原子向异核四聚物 A_2B_2 转化的暗态解

李冠强, 彭 婷

(陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:提出了超冷原子向异核四聚物分子 A_2B_2 转化的理论方案. 在平均场近似下, 对描述原子-分子转化系统的动力学方程进行解析推导, 得出了超冷原子向异核四聚物分子 A_2B_2 转化系统的暗态解及其双光子共振条件. 该理论结果证实了转化过程的可行性, 为实验上进行复杂超冷分子的可控合成提供了重要依据.

关键词:超冷原子; 异核四聚物; 绝热转化; 暗态解

中图法分类号: O56 文献标识码: A

Dark states of the conversion from ultracold atoms to heteronuclear tetramer A_2B_2

LI Guan-qiang, PENG Ping

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

Abstract: The theoretical scheme for the conversion of ultracold atoms to heteronuclear tetrameric molecule is presented. In the framework of the mean field, the dynamical equations describing the process of atom-molecule conversion were analyzed, and the dark states of the system and the corresponding two-photon resonance condition were also derived. The results verified the feasibility of the conversion, and will provide a basis for the formation of complex ultracold molecules in experiment.

Key words: ultracold atoms; heteronuclear tetramer; adiabatic conversion; dark states

0 引言

近年来, 在超冷原子分子物理研究领域关于超冷分子的研究取得了巨大进展. 通过光缔合技术或磁场的费什巴赫共振技术进行超冷分子的组装已经成为该领域的研究热点之一^[1-3]. 起源于量子光学中对原子内态进行相干控制的双光子受激拉曼绝热暗通道技术, 在超冷原子中得到了人们又一次的深入研究, 并被认为是超冷原子向超冷分子转化甚至形成分子玻色-爱因斯坦凝聚的重要手段^[4-10]. 研究表明, 在超冷原子-分子转化系统中,

费什巴赫共振辅助的受激拉曼绝热暗通道技术比单纯的受激拉曼绝热暗通道技术能实现更高的转化效率. 该技术的成功依赖于相干布局捕获态(也称暗态)的存在^[11,12]. 该方法不仅可以被用来产生超冷双原子分子, 而且可以产生更为复杂的超冷分子^[13]. 最近, 文献^[14]建议通过利用一种所谓的叶菲莫夫共振辅助的受激拉曼绝热暗通道技术来合成超冷同核四聚物分子 A_4 . 本文作者把该技术推广到对异核四聚物分子 A_3B 产生的分析中, 论证了产生复杂异核四聚物分子 A_3B 可行性, 借助于绝热保真度的概念分析了系统的转化效率问

* 收稿日期: 2012-08-19
基金项目: 陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-33)
作者简介: 李冠强(1983—), 男, 甘肃庄浪人, 讲师, 研究方向: 超冷原子物理及低维纳米材料的量子输运

题^[15]. 叶菲莫夫共振辅助的受激拉曼绝热暗通道技术可以被认为是费什巴赫共振辅助的受激拉曼绝热暗通道技术的推广. 理论研究表明, 在暗态存在的条件下, 当外场参数取合适的值时, 超冷原子向四聚物分子转化系统可以获得比较稳定的转化效率.

另一方面, 全同粒子超冷气体中叶菲莫夫共振的实验观察说明了叶菲莫夫三聚物可以存在于双原子分子并不存在的参数区域内^[16]. 叶菲莫夫共振向包含不同质量的异核原子系统的扩展已经在实验中得到了研究^[17], 证实了叶菲莫夫态的普适性质, 即该态的性质不依赖于相互作用势的细节^[18]. 不仅如此, 叶菲莫夫图象已经被扩展用在描述四个全同玻色子的普适系统中^[19]. 毫无疑问, 叶菲莫夫效应将会在研究越来越复杂的少体量子系统的普适性和超冷多原子分子的形成中扮演重要角色.

在以上研究的基础上, 本文研究了由两种不同种类的原子 A 和 B 向异核四聚物分子 A_2B_2 的转化问题, 探讨利用叶菲莫夫共振辅助的受激拉曼绝热暗通道技术来合成异核四聚物分子 A_2B_2 的可行性. 首先我们构造了一个系统转化的理论模型, 该模型为一个两步机制, 第一步利用磁场的叶菲莫夫共振产生异核三聚物, 第二步利用受激拉曼绝热暗通道技术把该三聚物与 B 原子结合起来, 并被转移到系统较低的能量状态. 在平均场近似下, 利用海森堡方程该模型可转化为一组由薛定谔方程描述的动力学系统. 利用解析推导, 得到了原子-分子转化系统的暗态解及相对应的双光子共振条件. 只有外部参数满足该双光子共振条件时, 暗态解才能够稳定存在. 暗态解的存在性说明利用该两步机制实现异核四聚物 A_2B_2 的转化是可行的.

1 理论模型

本文提出的异核四聚物分子 A_2B_2 的形成过程可由表达式 $A + A + A + B \rightarrow A_2B + A \rightarrow A_2B_2$ 来描述. 这是一个两步法机制. 在磁缔合过程中, 两个 A 原子和一个 B 原子通过磁场的叶菲莫夫共振技术结合成异核三聚物分子 A_2B , 该转化过程已经在钾原子和铷原子超冷混合气体的实验中得到了实现^[17]. 再利用双光子共振的受激拉曼绝热技术将三聚物分子 A_2B 和一个 B 原子结合起来, 并转移它们到能量更低的四聚物分子态上, 从而实现由超冷原子向异核四聚物分子 A_2B_2 的转化. 因为经历的过程为绝热暗通道过程, 因此在进行磁缔合之

前就必须加上耦合激光场, 铺好绝热通道, 即外部光脉冲必须先于磁场打开, 一旦发生叶菲莫夫共振, 处于中间态的三聚物分子吸收一个 B 原子后沿绝热通道被转移到四聚物分子态上, 实现原子向分子的绝热转化过程.

在量子力学的相互作用表象下, 描述系统转化的哈密顿量表示为

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\hbar \int d\vec{r} \{ \sum_{ij} x'_{ij} \hat{\psi}_i^+(\vec{r}) \hat{\psi}_j^+(\vec{r}) \hat{\psi}_j(\vec{r}) \hat{\psi}_i(\vec{r}) \\ & + \delta \hat{\psi}_m^+(\vec{r}) \hat{\psi}_m(\vec{r}) + (\Delta + \delta) \hat{\psi}_g^+(\vec{r}) \hat{\psi}_g(\vec{r}) \\ & + \lambda' [\hat{\psi}_m^+(\vec{r}) \hat{\psi}_a(\vec{r}) \hat{\psi}_a(\vec{r}) \hat{\psi}_b(\vec{r}) + H. C.] \\ & - \Omega' [\hat{\psi}_g^+(\vec{r}) \hat{\psi}_m(\vec{r}) \hat{\psi}_b(\vec{r}) + H. C.] \} \end{aligned} \quad (1)$$

其中, $H. C.$ 为相应项的共轭项. $\hat{\psi}_i^+$ 和 $\hat{\psi}_i$ 代表相应粒子的产生和湮灭算符, 下标 $i, j = a, b, m$ 和 g , 其中 a, b, m 和 g 分别代表原子 A 和原子 B , 三聚物分子 A_2B 和四聚物分子 A_2B_2 . $\chi'_{ii} = 4\pi\hbar a_i/m_i$ 和 $\chi'_{ij} = 4\pi\hbar a_{ij}/m_{ij}$ ($i \neq j$) 描述两体之间的非线性相互作用, 这里 a_i 和 a_{ij} 表示 S 波散射长度, m_i 表示第 i 组分的质量, m_{ij} 表示不同组分的约化质量. λ' 和 Ω' 分别是磁共振耦合强度和缔合激光脉冲的拉比频率, 后者的大小和外部激光场的强度成正比. 磁耦合失谐量 δ 为初始原子态和中间三聚物分子态间的跃迁能量与发生叶菲莫夫共振耦合强度的差值.

2 动力系统与暗态解

在平均场框架下, 利用海森堡方程, 由哈密顿量(1)可得转化系统的动力学方程为

$$i \frac{d\phi_a}{dt} = -2 \sum_j x_{aj} |\phi_j|^2 \phi_a - 2\lambda \psi_m \phi_a^* \phi_b^* \quad (2-1)$$

$$i \frac{d\phi_b}{dt} = -2 \sum_j x_{bj} |\phi_j|^2 \phi_b - \lambda \psi_m \phi_a^{*2} + \Omega \psi_g \phi_m^* \quad (2-2)$$

$$i \frac{d\phi_m}{dt} = -2 \sum_j x_{mj} |\phi_j|^2 \phi_m - \delta \phi_m - \lambda \phi_a^2 \phi_b + \Omega \psi_g \phi_b^* \quad (2-3)$$

$$i \frac{d\phi_g}{dt} = -2 \sum_j x_{gj} |\phi_j|^2 \phi_g - (\delta + \Delta) \phi_g + \Omega \psi_m \phi_b \quad (2-4)$$

其中 $\chi'_{ii} = \chi'_{ii} n$, $\chi'_{ij} = \chi'_{ij} n$, $\lambda = \lambda' n$, $\Omega = \Omega' \sqrt{n}$ 为对应的无量纲纲, n 表示系统总的粒子数密度.

为了获得方程(2)中的暗态解, 取如下形式的试探波函数:

$$\phi_a = |\phi_a^0| e^{i\theta_a} e^{-i\mu_a t} \quad (3-1)$$

$$\phi_b = |\phi_b^0| e^{i\theta_b} e^{-i\mu_b t} \quad (3-2)$$

$$\phi_m = |\phi_m^0| e^{i(2\theta_a + \theta_b)} e^{-i(2\mu_a + \mu_b)t} \quad (3-3)$$

$$\phi_g = |\phi_g^0| e^{i(2\theta_a + 2\theta_b)} e^{-i(2\mu_a + \mu_b)t} \quad (3-4)$$

其中 μ_a, μ_b 为 A 原子和 B 原子的化学势, θ_a 和 θ_b 为 A 原子态和 B 原子态的幅角.

将波函数(3)带入方程(2)中,得

$$\mu_a = -2 \sum_j \chi_{aj} |\phi_j^0|^2 - 2\lambda |\phi_m^0| |\phi_b^0| \quad (4-1)$$

$$\mu_b = -2 \sum_j \chi_{bj} |\phi_j^0|^2 - (\lambda |\phi_m^0| |\phi_a^0|^2 - \Omega |\phi_g^0| |\phi_m^0|) / |\phi_b^0| \quad (4-2)$$

$$(2\mu_a + \mu_b) |\phi_m^0| = -2 \sum_j \chi_{mj} |\phi_j^0|^2 |\phi_m^0| - \delta |\phi_m^0| - \lambda |\phi_a^0|^2 |\phi_b^0| + \Omega |\phi_g^0| |\phi_b^0| \quad (4-3)$$

$$(2\mu_a + 2\mu_b) |\phi_g^0| = -2 \sum_j \chi_{gj} |\phi_j^0|^2 |\phi_g^0| - (\delta + \Delta) |\phi_g^0| + \Omega |\phi_m^0| |\phi_b^0| \quad (4-4)$$

由暗态条件可知,在转化过程中, A_2B 三聚物分子的粒子布局数始终为 0,也就是 $|\phi_m^0|^2 = 0$,代入方程(4-3)中可得到关系式 $\lambda |\phi_a^0|^2 = \Omega |\phi_g^0|$. 又由粒子数守恒可知,波函数的概率之和为 1,即 $|\phi_a^0|^2 + |\phi_b^0|^2 + 3|\phi_m^0|^2 + 4|\phi_g^0|^2 = 1$; 原子 A 与原子 B 之间的数量关系为 $|\phi_a^0|^2 = |\phi_b^0|^2$. 带入方程(4)进行化简求解,得到转化系统的暗态解为

$$|\phi_a^0|^2 = \Omega(\sqrt{\Omega^2 + 4\lambda^2} - \Omega)/(4\lambda^2) \quad (5-1)$$

$$|\phi_b^0|^2 = |\phi_a^0|^2 \quad (5-2)$$

$$|\phi_m^0|^2 = 0 \quad (5-3)$$

$$|\phi_g^0|^2 = \lambda |\phi_a^0|^2 / \Omega \quad (5-4)$$

此时系统的化学势为

$$\mu_a = -2 \sum_j \chi_{aj} |\phi_j^0|^2 = -2(\chi_{aa} |\phi_a^0|^2 + \chi_{ab} |\phi_b^0|^2 + \chi_{am} |\phi_m^0|^2 + \chi_{ag} |\phi_g^0|^2) \quad (6-1)$$

$$\mu_b = -2 \sum_j \chi_{bj} |\phi_j^0|^2 = -2(\chi_{ba} |\phi_a^0|^2 + \chi_{bb} |\phi_b^0|^2 + \chi_{bm} |\phi_m^0|^2 + \chi_{bg} |\phi_g^0|^2) \quad (6-2)$$

双光子共振条件为

$$\begin{aligned} \Delta &= -\delta - 2(\mu_a + \mu_b) - 2 \sum_j \chi_{gj} |\phi_j^0|^2 \\ &= -\delta + (4\chi_{aa} + 4\chi_{ab} - 2\chi_{ag}) |\phi_a^0|^2 \\ &\quad + (4\chi_{ab} + 4\chi_{bb} - 2\chi_{bg}) |\phi_b^0|^2 \\ &\quad + (4\chi_{ag} + 4\chi_{bg} - 2\chi_{gg}) |\phi_g^0|^2 \end{aligned} \quad (7)$$

根据以上的计算,只要满足双光子共振条件(7),系统可以在初始原子态和四聚物分子态之间进行稳定转化. 双光子共振条件可以通过外部场进行控制. 叶菲莫夫共振发生在特定的磁场值处,参数 λ 可以看成定值. 通过外部激光场来控制参数

Ω ,使其按照(7)式的要求随时调整,就可实现暗态解. 当外部控制参数满足 $\lambda/\Omega=0$ 时,系统基本处于初始原子态;当满足 $\lambda/\Omega=\infty$ 时,系统可以形成相当数量的超冷四聚物分子 A_2B_2 .

3 结束语

本文研究了超冷原子向异核四聚物 A_2B_2 的转化问题. 我们提出了一个借助于叶菲莫夫异核三聚物 A_2B_2 为中间态的超冷原子向异核四聚物分子 A_2B_2 转化的理论方案. 借助于平均场近似,把描述系统转化的哈密顿量转化为一组动力学方程,然后对其变分处理,推导出了超冷原子向异核四聚物分子转化系统的暗态解及其双光子共振条件. 研究表明,只要外部参数满足该双光子共振条件,就能保证系统是绝热的,从而可以存在稳定的暗态解. 本文的研究从理论上证实了转化过程的可行性,为实验上进行复杂超冷分子的可控合成提供了重要依据.

参考文献

- [1] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, et al. Ultracold photoassociation spectroscopy: Long-range molecules and atomic scattering[J]. Rev. Mod. Phys., 2006, 78 (2): 483-535.
- [2] T. Köhler, K. Göral, P. S. Julienne. Production of cold molecules via magnetically tunable feshbach resonances [J]. Rev. Mod. Phys., 2006, 78 (4): 1 311-1 361.
- [3] C. Cheng, R. Grimm, P. Julienne, et al. Feshbach resonances in ultracold gases[J]. Rev. Mod. Phys., 2010, 82 (2): 1 225-1 286.
- [4] M. Mackie, R. Kowalski, J. Javanainen. Bose-stimulated raman adiabatic passage in photoassociation [J]. Phys. Rev. Lett., 2000, 84(17): 3 803-3 806.
- [5] P. D. Drummond, K. V. Kheruntsyan, D. J. Heinzen, et al. Stimulated raman adiabatic passage from an atomic to a molecular bose-einstein condensate [J]. Phys. Rev. A, 2002, 65(6): 063619(14pp).
- [6] M. Mackie, Kari Harkonen, A. Collin, et al. Improved efficiency of stimulated raman adiabatic passage in photoassociation of a bose-einstein condensate [J]. Phys. Rev. A, 2004, 70(1): 013614 (8pp).
- [7] J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, et al. Optical production of ultracold polar molecules [J]. Phys. Rev. Lett., 2005, 94(20): 203001 (4pp).
- [8] K. Winkler, G. Thalhammer, M. Theis, et al. Atom-molecule dark states in a bose-einstein condensate [J]. Phys. Rev. Lett., 2005, 95 (6): 063202(4pp).
- [9] K. Winkler, F. Lang, G. Thalhammer, et al. Coherent optical transfer of feshbach molecules to a lower vibrational state [J]. Phys. Rev. Lett., 2007, 98(4): 043201(4pp).

(下转第 134 页)

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0126-03

利用 Noether 法构造 KP 方程新的守恒律

陈晓艳
(西北大学 数学系, 陕西 西安 710127)

摘 要:利用 Noether 法构造了 KP 方程新的守恒律,在 KP 方程允许的拉格朗日函数的情况下,利用 Noether 法研究了该方程的守恒律,给出了 KP 方程的 Noether 对称算子以及新的守恒向量和守恒律的分类结果.
关键词:KP 方程; Noether 对称算子; 拉格朗日函数; 守恒律
中图法分类号:O175.29 **文献标识码:**A

Constructing new conservation laws for KP equation by using Noether method

CHEN Xiao-yan
(Department of Mathematics, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract: In this paper, in terms of Noether approach, KP equation associated with Lagrange function is studied and its conservation laws are constructed. Then classification results of Noether-type symmetry, new conservation vectors and new conservation laws of the KP equation are obtained.
Key words: KP equation; Noether-type symmetry operator; Lagrange function; conservation laws

0 引言

偏微分方程的守恒律是物理守恒量定义在数学上的推广,对研究非线性发展方程的线性化与可积性都有重要的应用,因此出现了很多种求偏微分方程守恒律的方法.其中 Noether 法^[1,2]是一个方便快捷的方法,对于 Euler-Lagrange 方程, Noether 定理给出了由拉格朗日函数伴随的 Noether 对称对应的守恒律可以用一个精确的公式表示^[3].近年来,文献[4-6]运用 Noether 法成功的求解了(1+1)维的非线性扰动波动方程,非线性 Schrodinger 方程,组合 KdV 方程的守恒律.

KP 方程

$$(u_t + u_{xxx} - 6uu_x)_x + 3u_{yy} = 0 \tag{1}$$
最早出现在二维流体运动的研究中,是 KdV 方程向空间二维的自然推广.它在物理学的许多分支如等离子体物理、场论等中有着非常广泛的应用,常用来描述二维小振幅弱色散波,如二维浅水波、未磁化等离子体声波等^[7-9].并且该方程所具有的对称性是无穷维的对称 Lie 群,其代数结构具有圈(Loop)代数性质,它与共形场论和弦理论中有广泛应用的 Kac Moody 代数和 Virasoro 代数具有密切的联系.高维的实际物理模型往往是不可积的,而 KP 方程是少数几个高维的完全可积模型之一.

* 收稿日期:2012-06-05
基金项目:国家自然科学基金项目(10671156)
作者简介:陈晓艳(1987—),女,内蒙古自治区赤峰人,在读硕士研究生,研究方向:非线性偏微分方程

因此对它的不断深入研究将有利于物理实际问题的解决. 文献[10,11]求出了 KP 方程的精确解, 文献[12]研究了 KP 方程的对称, 2011 年, 文献[13]利用 KP 方程的 Kac-Moody-Virasoro 代数 (KM-VA) 构造了其守恒律.

本文是在以往文献的基础上, 利用 Noether 法再次研究了 KP 方程的守恒律的构造, 得到了方程允许的拉格朗日函数伴随的 Noether 对称, 以及不同于以前文献的新的守恒向量和守恒律, 这对于我们了解 KP 方程的性质和解的稳定性都具有重要意义.

1 基本理论

本节将给出 Euler 算子, Lie-Bäcklund 对称算子, Noether 算子, 拉格朗日函数及守恒律等基本定义.

对 p 阶具有 n 个自变量 $x = (x^1, x^2, \dots, x^n)$ 及一个因变量 u 的偏微分方程

$$E(x, u, u_{(1)}, \dots, u_{(p)}) = 0 \quad (2)$$

u 关于 $x^i (i=1, 2, \dots, n)$ 的导数为

$$u_i = D_i(u), u_{ij} = D_j D_i(u), \dots$$

其中 $D_i = \frac{\partial}{\partial x^i} + u_i \frac{\partial}{\partial u} + u_{ij} \frac{\partial}{\partial u_j} + \dots, i=1, \dots, n$, 是关于 x^i 的全导数算子, 并且 $u_{(p)}, p \geq 1$ 表示 p 阶导数丛.

定义 1^[1,2] Euler 算子的定义

$$\frac{\delta}{\delta u} = \frac{\partial}{\partial u} + \sum_{p \geq 1} (-1)^p D_{i_1} \cdots D_{i_p} \frac{\partial}{\partial u_{i_1 i_2 \cdots i_p}} \quad (3)$$

定义 2^[1,2] Lie-Bäcklund 对称算子为

$$Y = \xi^i \frac{\partial}{\partial x} + \eta \frac{\partial}{\partial u} + \sum_{s \geq 1} \zeta_{i_1 i_2 \cdots i_s} \frac{\partial}{\partial u_{i_1 i_2 \cdots i_s}} \quad (4)$$

其中 $\zeta_{i_1 i_2 \cdots i_s}$ 的定义为:

$$\zeta_i = D_i(\eta) - u_j D_i(\xi^j)$$

$$\zeta_{i_1 i_2 \cdots i_s} = D_{i_s}(\zeta_{i_1 i_2 \cdots i_{s-1}}) - u_{j_1 \cdots j_{s-1}} D_{i_s}(\xi^j)$$

将 Lie-Bäcklund 对称算子写成特征函数的形式为:

$$Y = \xi^i D_i + \omega \frac{\partial}{\partial u} + \sum_{s \geq 1} D_{i_1} \cdots D_{i_s}(\omega) \frac{\partial}{\partial u_{i_1 i_2 \cdots i_s}} \quad (5)$$

其中 $\omega = \eta - \xi^j u_j$ 是 Lie 特征函数.

定义 3^[1,2] Lie-Bäcklund 对称算子伴随的 Noether 算子的定义如下:

$$P^i = \xi^i + \omega \frac{\delta}{\delta u_i} + \sum_{p \geq 1} D_{i_1} \cdots D_{i_p}(\omega) \frac{\delta}{\delta u_{i_1 i_2 \cdots i_p}}, \quad i=1, \dots, n \quad (6)$$

定义 4^[1,2] 对于方程(2), 若存在函数 $G(x,$

$u, u_{(1)}, \dots, u_{(p)}) \in \Lambda, r \leq p$, 使得方程(2)等价

$$\frac{\delta G}{\delta u} = 0 \quad (7)$$

则称 G 为方程(2)的拉格朗日函数, 称(7)式为对应的 Euler-Lagrange 微分方程.

定义 5^[1,2] 一个向量 $T = (T^1, \dots, T^n), T^i \in \Lambda, i=1, 2, \dots, n$ 使得

$$D_i T^i = 0 \quad (8)$$

对于方程(2)的所有解成立, 则(8)式称为方程(2)的局部守恒律.

两类平凡守恒律包括: 第一类是方程 $D_i T^i = 0$ 中的向量 $T = (T^1, \dots, T^n)$ 本身是 0; 第二类是对于任意函数的散度形式 $D_i T^i = 0$ 均成立.

定理 1^[1,2,5] 对于 Lie-Bäcklund 对称算子(4), 若存在向量 $B = (B^1, B^2, \dots, B^n)$, 使得

$$Y(G) + G D_i(\xi^i) = D_i(B^i) \quad (9)$$

成立, 则 Lie-Bäcklund 对称算子是一个 Noether 对称算子且伴随有(7)的 Lagrange 函数.

2 构造 KP 方程的守恒向量和守恒律

方程(2)允许的拉格朗日函数为

$$L = -6uu_x^2 - 3u^2 u_{xx} - \frac{1}{2} u_x u_t + \frac{1}{2} u_{xx}^2 - \frac{3}{2} u_y^2 \quad (10)$$

则 Euler-Lagrange 方程为

$$\frac{\delta L}{\delta u} = u_{tx} + u_{xxxx} - 6u_x^2 - 6uu_{xx} + 3u_{yy} = 0 \quad (11)$$

对应于拉格朗日函数 L 的 Noether 对称算子 Y 的决定方程为

$$Y(L) + L D_i(\xi^i) = D_i(B^i) \quad (12)$$

其中:

$$Y = \xi^1 \frac{\partial}{\partial x} + \xi^2 \frac{\partial}{\partial y} + \xi^3 \frac{\partial}{\partial t} + \eta \frac{\partial}{\partial u} + \zeta_0 \frac{\partial}{\partial u_x} + \zeta_1 \frac{\partial}{\partial u_y} + \zeta_2 \frac{\partial}{\partial u_t} + \zeta_{00} \frac{\partial}{\partial u_{xx}} \quad (13)$$

$$\zeta_0 = \eta_x + (\eta_u - \xi_x^1) u_x - \xi_x^1 u_x^2 - \xi_x^2 u_y - \xi_u^2 u_x u_y - \xi_x^3 u_t - \xi_u^3 u_x u_t \quad (14)$$

$$\zeta_1 = \eta_y + (\eta_u - \xi_y^2) u_y - \xi_y^2 u_y^2 - \xi_y^1 u_x - \xi_u^1 u_x u_y - \xi_y^3 u_t - \xi_u^3 u_y u_t \quad (15)$$

$$\zeta_2 = \eta_t + (\eta_u - \xi_t^3) u_t - \xi_t^3 u_t^2 - \xi_u^1 u_x - \xi_u^1 u_x u_t - \xi_t^2 u_y - \xi_u^2 u_y u_t \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \zeta_{00} = & \eta_{xx} + (2\eta_{xu} - \xi_{xx}^1) u_x - (\eta_u - 2\xi_x^1) u_{xx} \\ & - 3\xi_u^1 u_x u_{xx} - 2\xi_x^2 u_{xy} - 2\xi_u^2 u_x u_{xy} \\ & - 2\xi_x^3 u_{tx} - 2\xi_u^3 u_x u_{xt} - 2\xi_u^3 u_t u_x \\ & + (\eta_{uu} - 2\xi_{xu}^1) u_x^2 - \xi_{xx}^3 u_y - 2\xi_{xu}^2 u_x u_y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & -\xi_u^2 u_y u_{xx} - \xi_{xx}^3 u_t - \xi_{uu}^1 u_x^3 - \xi_{uu}^2 u_y u_x^2 \\ & - \xi_{uu}^3 u_t u_x^2 - \xi_{uu}^3 u_{xx} u_t \end{aligned} \tag{17}$$

将(10)(13)式代入(12)式有:

$$\begin{aligned} & -(6u_x^2 + 6uu_{xx})\eta - (12uu_x + \frac{1}{2}u_t)\zeta_0 - 3u_y\zeta_1 - \\ & \frac{1}{2}u_x\zeta_2 + (-3u^2 + u_{xx})\zeta_{00} + (-6uu_x^2 - 3u^2u_{xx} - \\ & \frac{1}{2}u_xu_t + \frac{1}{2}u_{xx}^2 - \frac{3}{2}u_y^2)(\xi_x^1 + \xi_u^1u_x + \xi_y^2 + \xi_u^2u_y + \xi_t^3 \\ & + \xi_u^3u_t) = B_x^1 + B_u^1u_x + B_y^2 + B_u^2u_y + B_t^3 + B_u^3u_t \end{aligned} \tag{18}$$

再将(14)~(17)式代入(18)式后,展开并分离 u 的各阶导数项,可得到以下的方程组:

$$\begin{aligned} & \xi_u^1 = 0, \xi_u^2 = 0, \xi_x^2 = 0, \xi_{ux}^2 = 0, \xi_{ux}^3 = 0, \\ & \xi_u^3 = 0, \xi_x^3 = 0, \xi_{uu}^2 = 0, \xi_{ux}^3 = 0, \\ & -3u^2\eta_u - 3u^2\xi_t^3 + 3u^2\xi_x^1 - 3u^2\xi_y^2 + \eta_{xx} - 6\eta u = 0 \\ & -12u\eta_u - 6u^2\eta_{xu} - 3u^2\eta_{uu} + 6u^2\xi_{xu}^1 + 6u\xi_x^1 - \\ & 6u\xi_y^2 - 6u\xi_t^3 - 6\eta + \frac{1}{2}\xi_t^1 = 0, \\ & 3\xi_y^3 + \frac{1}{2}\xi_x^2 = 0, 2\eta_{xu} - \xi_{xx}^1 + 6u^2\xi_u^1 = 0, \\ & -B_u^2 + 3u^2\xi_{xx}^2 - 3\eta_y = 0, 3u^2\xi_{xx}^3 - \frac{1}{2}\eta_x - B_u^3 = 0 \\ & \eta_{uu} - 2\xi_{ux}^1 = 0, -3\eta_u + \frac{3}{2}\xi_y^2 - \frac{3}{2}\xi_x^1 - \frac{3}{2}\xi_t^3 = 0 \\ & -\frac{1}{2}\eta_t - 12u\eta_x + 3u^2\xi_{xx}^1 - B_u^1 = 0, \\ & \frac{1}{2}\xi_t^2 + 3\xi_y^1 + 12u\xi_x^2 + 6u^2\xi_{ux}^2 = 0, \\ & -B_y^2 - B_t^3 - 3u^2\eta_{xx} - B_x^1 = 0 \end{aligned}$$

解上述方程组得到:

$$\begin{aligned} \xi^1 &= c_1x + c_2y + c_3t + c_4, \xi^2 = c_5y + c_6t + c_7, \\ \xi^3 &= c_8t + c_9 \end{aligned}$$

$$\eta = \frac{1}{2}(c_5 - c_1 - c_8)u + c_9x + c_{10}y + c_{11}t + c_{12}$$

$$B^1 = -\frac{1}{2}c_{11}u + e(x, y, t),$$

$$B^2 = -3c_{10}u + f(x, y, t),$$

$$B^3 = -\frac{1}{2}c_9u + g(x, y, t),$$

其中 $c_i (i = 1, 2, \cdots, 12)$ 是任意常数, $e(x, y, t)$, $f(x, y, t)$, $g(x, y, t)$ 是任意函数且满足 $\frac{\partial}{\partial x}e(x, y, t) + \frac{\partial}{\partial y}f(x, y, t) + \frac{\partial}{\partial t}g(x, y, t) = 0$

则由上面的结果可知方程(1)允许的拉格朗日函数伴随的 Noether 对称算子具有下面的一般表达式:

$$\begin{aligned} Y &= \left[\frac{1}{2}(c_5 - c_1 - c_8)u + c_9x + c_{10}y \right. \\ & \left. + c_{11}t + c_{12} \right] \frac{\partial}{\partial u} \end{aligned}$$

即得到对应的守恒向量为

$$\begin{aligned} T^1 &= -\frac{1}{2}c_{11}u + e(x, y, t) + \left(\frac{1}{2}(c_5 - c_1 - c_8)u \right. \\ & \left. + c_9x + c_{10}y + c_{11}t + c_{12} \right) \left(12uu_x + \frac{1}{2}u_t \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T^2 &= -3c_{10}u + f(x, y, t) + 3 \left(\frac{1}{2}(c_5 - c_1 - c_8)u \right. \\ & \left. + c_9x + c_{10}y + c_{11}t + c_{12} \right) u_y \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T^3 &= -\frac{1}{2}c_9u + g(x, y, t) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}(c_5 - c_1 - c_8)u \right. \\ & \left. + c_9x + c_{10}y + c_{11}t + c_{12} \right) u_x \end{aligned}$$

因此方程(1)的守恒律为

$$\begin{aligned} D_t T^i \mid_{\text{方程(1)}} &= (D_x T^1 + D_y T^2 + D_t T^3) \mid_{\text{方程(1)}} \\ D_x \left(-\frac{1}{2}c_{11}u + e(x, y, t) + \left(\frac{1}{2}(c_5 - c_1 - c_8)u \right. \right. \\ & \left. \left. + c_9x + c_{10}y + c_{11}t + c_{12} \right) (12uu_x + \frac{1}{2}u_t) \right) + \\ D_y \left(-3c_{10}u + f(x, y, t) + 3 \left(\frac{1}{2}(c_5 - c_1 - c_8)u \right. \right. \\ & \left. \left. + c_9x + c_{10}y + c_{11}t + c_{12} \right) u_y \right) + \\ D_t \left(-\frac{1}{2}c_9u + g(x, y, t) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2}(c_5 - c_1 - c_8)u \right. \right. \\ & \left. \left. + c_9x + c_{10}y + c_{11}t + c_{12} \right) u_x \right) = 0 \end{aligned}$$

Noether 法是一种简洁的构造守恒律的方法, 还可以应用到其他非线性偏微分方程守恒律的构造中, 这为我们以后的研究工作提供了极大的方便.

参考文献

[1] Olver P. J. Applications of Lie Groups to Differential Equations[M]. New York: Springer, 1993.
[2] Bluman G. Symmetries and Differential Equations[M]. New York: Springer, 1989.
[3] Johnpillai A. G. Conservation laws of KdV equation with time dependent coefficients[J]. Commun Nonlinear Sci Numer Simulat, 2011, (16): 3 081-3 089.
[4] Johnpillai A. G. A basis of approximate conservation laws for PDEs with a small parameter[J]. Non-Linear Mechanics, 2006, (41): 830-837.
[5] 冯 玮. 非线性发展方程的守恒律的若干构造方法及其应用[D]. 陕西: 西北大学, 2009: 2-45.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0129-06

具时滞及分段常数变量苍蝇模型的 Flip 分支

黄晓宇, 陈斯养

(陕西师范大学 数学与信息科学学院, 陕西 西安 710062)

摘要:研究了一类具有时滞及分段常数变量苍蝇模型的 Flip 分支. 利用差分方程的特征值理论和 Jury 判据, 给出了该模型局部稳定的充要条件. 依据分支理论, 讨论了 Flip 分支的存在性条件. 基于规范化理论及中心流形定理, 研究了分支的方向及其稳定性. 通过举例与数值模拟验证了所得条件与结论的正确性与可实现性.

关键词:分段常数变量; 局部稳定性; Flip 分支

中图法分类号:O175.7 **文献标识码:**A

Flip bifurcation analysis of a time-delayed blowfly model with piecewise constant variables

HUANG Xiao-yu, CHEN Si-yang

(College of Mathematic and Information Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: Flip bifurcation of a time-delayed blowfly model with piecewise constant variables is discussed. The necessary and sufficient conditions for the local stability of the system are obtained by applying the eigenvalue theory and Jury criterion of difference equation model. By bifurcation theory, the conditions for the existence of Flip bifurcation are studied. The direction and stability of Flip bifurcation is investigated based on the normal form approach theory and center manifold theory. Finally the feasibility of the conditions and conclusions is illustrated by some examples and graphics drawn by Matlab 7.0.

Key words: piecewise constant variables; local stability; Flip bifurcation

0 引言

Zhang B G 和 Xu H X 在[1]中提出并研究了下列具时滞离散苍蝇模型

$$N_{n+1} - N_n = -\delta N_n + p N_{n-k} e^{-a N_{n-k}}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1)$$

正平衡态的全局吸引力, 并得到了正平衡态 N^* 作为全局吸引子的条件与结论, 其中 p, a 为正常数,

$\delta \in (0, 1), k \in N = \{0, 1, 2, \dots\}$.

Gyori I 和 Trofimchuk S I 在[2]中讨论了下列差分方程

$$X_{n+1} - X_n = -\alpha X_n + q f(X_{n-k}), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

的全局吸引力, 并给出了全局吸引的充分条件. 其中 α, q 为正常数, $k \in N = \{0, 1, 2, \dots\}$.

Tkachenko 和 Trofimchuk 在[3]中讨论了下列具多个时滞量的苍蝇模型

* 收稿日期:2012-07-05
基金项目:国家自然科学基金项目(10871122, 60671063)
作者简介:黄晓宇(1986—), 女, 河北张家口人, 在读硕士研究生, 研究方向:生态数学

$$N_{n+1} = aN_n + \sum_{j=0}^k \beta_j N_{n-j} e^{-N_{n-1}},$$

$$n = 0, 1, 2, \dots \quad (3)$$

的全局吸引性. 其中 $\beta_j \geq 0, \beta = \sum_{j=0}^k \beta_j \geq 0, j \in N = \{0, 1, 2, \dots\}$.

本文给出具有时滞及分段常数变量的苍蝇模型

$$\frac{dN(t)}{dt} = -aN(t) + bN([t-m])e^{-rN^a([t-m])},$$

$$t \geq 0 \quad (4)$$

其中, a, b, r, α 均为正常数, 时滞 $m \geq 0, N(t)$ 表示 t 时刻全体苍蝇总数, b 为单个苍蝇的最大日产卵率, $\frac{1}{r}$ 表示以最大产卵率所繁殖的数目, a 为成熟苍蝇日死亡率, m 为繁殖时间, α 为环境干扰系数.

模型(4)满足初始条件

$$N(0) = N_0 > 0, N(-j) = N_{-j} \geq 0,$$

$$j = 1, 2, 3, \dots, m \quad (5)$$

为了便于对模型(4)进行研究, 对其进行适当的变形. (4)的等式两边同时乘以 e^{at} 可得

$$e^{at} \frac{dN(t)}{dt} + ae^{at} N(t) = be^{at} N([t-m])e^{-rN^a([t-m])}$$

$$(6)$$

当 $t \in [n, n+1), n = 0, 1, 2, \dots$ 时, 将等式(6)两边在区间 $[n, t)$ 上积分, 整理可得

$$N(t) = N(n)e^{a(n-t)}$$

$$+ \frac{b}{a} N(n-m)e^{-rN^a(n-m)} [1 - e^{a(n-t)}] \quad (7)$$

令 $t \rightarrow n+1$, 可得时滞差分方程模型

$$N(n+1) = e^{-a} N(n)$$

$$+ \frac{b}{a} (1 - e^{-a}) N(n-m) e^{-rN^a(n-m)} \quad (8)$$

本文讨论 $m = 0, 1, 2$ 时模型(8)正平衡态的局部渐近稳定性, 并对 Flip 分支进行分析.

1 正平衡态的存在性及局部稳定性

模型(8)对所有的参数值 a, b, r, α 有平凡的不动点 $\bar{N}_0 = 0$. 当 $b > a$ 时, (8) 存在非平凡正平衡态 \bar{N} , 且正平衡态 \bar{N} 满足方程

$$e^{-a} \bar{N} + \frac{b}{a} (1 - e^{-a}) \bar{N} e^{-r\bar{N}^a} = \bar{N}$$

解方程可得 $\bar{N} = \left(-\frac{1}{r} \ln \frac{a}{b} \right)^{1/a}$.

为了分析(8)正平衡态 \bar{N} 的局部稳定性, 令 $x(n) = N(n) - \bar{N}$, 则(8)等价转化为

$$x(n+1) = e^{-a} x(n) + (e^{-a} - 1) \bar{N}$$

$$+ \frac{b}{a} (1 - e^{-a}) (x(n-m) + \bar{N}) e^{-r(x(n-m) + \bar{N})^a}$$

$$(9)$$

将(9)在 $x = 0$ 处进行 Taylor 展开, 可得其线性近似系统为

$$x(n+1) = e^{-a} x(n)$$

$$+ (1 - e^{-a}) \left(1 + \alpha \ln \frac{a}{b} \right) x(n-m) \quad (10)$$

由(10)得特征方程

$$\lambda^{m+1} - e^{-a} \lambda^m - (1 - e^{-a}) \left(1 + \alpha \ln \frac{a}{b} \right) = 0 \quad (11)$$

由差分方程平衡态的稳定性定义知, 当且仅当所有的特征根满足 $|\lambda_i| < 1, i = 1, 2, 3, \dots, m+1$, 正平衡态是局部渐近稳定的.

根据 Jury 判据, 可以得到以下关于正平衡态 \bar{N} 局部渐近稳定的充要条件.

定理 1.1 当 $m = 0$ 时, \bar{N} 局部渐近稳定的充要条件为 $a < b < ae^{\frac{2}{a(1-e^{-a})}}$;

当 $m = 1$ 时, \bar{N} 局部渐近稳定的充要条件为 $a < b < ae^{\frac{2-e^{-a}}{a(1-e^{-a})}}$;

当 $m = 2$ 时, \bar{N} 局部渐近稳定的充要条件为 $a < b < ae^{\frac{2-3e^{-a} + \sqrt{4+e^{-2a}}}{2a(1-e^{-a})}}$.

2 分支的存在性

由分支理论[4]可知, 对应于特征值 $\lambda = -1$ 的分支称为 Flip 分支, Flip 分支只当 $m \geq 0$ 时才有可能. 这一节选取 b 作为分支参数来讨论模型(8)的 Flip 分支的存在性.

定理 2.1 当 $b = ae^{\frac{2}{a(1-e^{-a})}}$ 且 $m = 0$ 时, 模型(8)在正平衡态 \bar{N} 产生 Flip 分支.

证明: 对于特征方程(11), 令

$$G(\lambda) = \lambda^{m+1} - e^{-a} \lambda^m - (1 - e^{-a}) \left(1 + \alpha \ln \frac{a}{b} \right)$$

当 $b = ae^{\frac{2}{a(1-e^{-a})}}$ 且 $m = 0$ 时, 有 $G(-1) = 0$. 此时, (8) 有单个特征值 $\lambda = -1$ 趋于单位圆, 故该模型在正平衡态 \bar{N} 产生 Flip 分支.

定理 2.2 当 $m = 1$ 及 $m = 2$ 时, 模型(8)在正平衡态 \bar{N} 不存在 Flip 分支.

证明: 当 $m = 1$ 时, 把 $\lambda = -1$ 代入特征方程

$$(11), \text{ 可得 } 1 + e^{-a} = (1 - e^{-a}) \left(1 + \alpha \ln \frac{a}{b} \right), \text{ 将其变形为 } \alpha \ln \frac{a}{b} = \frac{2e^{-a}}{1 - e^{-a}}, \text{ 而由已知条件 } a > 0, b > a >$$

0 可知该式不成立,故 (8) 在正平衡态 \bar{N} 不存在 Flip 分支.

当 $m=2$ 时,若 (8) 有特征值 $\lambda=-1$,特征方程可分解为 $(\lambda+1)(\lambda^2-(1+e^{-a})\lambda+1+e^{-a})=0$,可得^[5] $\lambda_{1,2}=\frac{1+e^{-a}\pm i\sqrt{4(1+e^{-a})-(1+e^{-a})^2}}{2}$,此时有 $|\lambda_{1,2}|>1$,故 (8) 不存在 Flip 分支.

3 分支的方向及其稳定性

若模型 (8) 存在 Flip 分支,则这一部分利用 [4] 中的限制规范化理论和中心流形的计算方法研究和讨论分支的方向及其稳定性.

现将 (8) 等价转化为 $m+1$ 维差分方程组

$$\begin{cases} x_1(n+1)=e^{-a}x_1(n)+\frac{b}{a}(1-e^{-a})x_2(n)e^{-rx_2^a(n)} \\ x_2(n+1)=x_3(n) \\ \dots\dots\dots \\ x_m(n+1)=x_{m+1}(n) \\ x_{m+1}(n+1)=x_1(n) \end{cases} \tag{12}$$

模型 (12) 的正平衡态为 $\bar{X}=(\bar{N},\bar{N},\dots,\bar{N})^T$.
为了研究 (8) 的分支方向及其稳定性,将 (12) 书写为如下形式

$$\hat{x}=A_0x+Q(x),\ x\in R^{m+1}$$

其中, A_0 为 $m+1$ 维方阵, $Q(x)=O(\|x\|^2)$ 是光滑函数,在 $x=0$ 处, $Q(x)$ 的 Taylor 展开为

$$Q(x)=\frac{1}{2}E(x,x)+\frac{1}{6}F(x,x,x)+O(\|x\|^4)$$

其中 E 和 F 是多重线性函数,对平面向量 $x=(x_1,x_2,\dots,x_{m+1})^T,y=(y_1,y_2,\dots,y_{m+1})^T$ 和 $z=(z_1,z_2,\dots,z_{m+1})^T$ 取值,在坐标下的分量分别为

$$E_i(x,y)=\sum_{p,q=1}^{m+1}\left.\frac{\partial^2 Q_i(\phi)}{\partial \phi_p \partial \phi_q}\right|_{\phi=0}x_py_q$$
$$F_i(x,y,z)=\sum_{p,q,s=1}^{m+1}\left.\frac{\partial^3 Q_i(\phi)}{\partial \phi_p \partial \phi_q \partial \phi_s}\right|_{\phi=0}x_py_qz_s$$

其中 $i=1,2,3,\dots,m+1$.

作变量变换

$$\begin{cases} x_1(n)=\bar{N}+\xi_1(n) \\ x_2(n)=\bar{N}+\xi_2(n) \\ \dots\dots\dots \\ x_{m+1}(n)=\bar{N}+\xi_{m+1}(n) \end{cases}$$

将 (12) 转化为

$$\begin{cases} \xi_1(n+1)=e^{-a}\xi_1(n)+(e^{-a}-1)\bar{N} \\ \quad +\frac{b}{a}(1-e^{-a})(\xi_2(n)+\bar{N})e^{-r(\xi_2(n)+\bar{N})^a} \\ \xi_2(n+1)=\xi_3(n) \\ \dots\dots\dots \\ \xi_m(n+1)=\xi_{m+1}(n) \\ \xi_{m+1}(n+1)=\xi_1(n) \end{cases} \tag{13}$$

将 (13) 的第一个方程在 $\xi_2(n)=0$ 处进行 Taylor 展开,得到等价方程组

$$\begin{cases} \xi_1(n+1)= \\ e^{-a}\xi_1(n)-(1+e^{-a})\xi_2(n)+Q_1(\xi) \\ \xi_2(n+1)=\xi_3(n) \\ \dots\dots\dots \\ \xi_m(n+1)=\xi_{m+1}(n) \\ \xi_{m+1}(n+1)=\xi_1(n) \end{cases} \tag{14}$$

此系统可表示为

$$\bar{\xi}=A_0\xi+Q(\xi) \tag{15}$$

其中

$$A_0=\begin{pmatrix} e^{-a}-1-e^{-a} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \\ 1 & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix}, Q(\xi)=\begin{pmatrix} Q_1(\xi) \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$
$$Q_1(\xi)=\frac{2}{\bar{N}}\left[\frac{2}{1-e^{-a}}-(\alpha+1)\right]\frac{\xi_2^2(n)}{2}+\frac{2}{\bar{N}^2}\left[\frac{-4}{(1-e^{-a})^2}+\frac{6}{1-e^{-a}}-(\alpha^2-1)\right]\frac{\xi_2^3(n)}{6}+O(\xi_2^4(n))$$

向量

$$\rho\sim(1,1,-1,1,\dots,-1)^T$$
$$\sigma\sim(1,1+e^{-a},-(1+e^{-a}),1+e^{-a},\dots,-(1+e^{-a}))^T$$

分别为矩阵 A_0 和 A_0^T 的特征向量,即满足 $A_0\rho=-\rho,A_0^T\sigma=-\sigma$
为了使向量 ρ 和 σ 达到标准化
 $\langle\rho,\sigma\rangle=\rho_1\sigma_1+\dots+\rho_{m+1}\sigma_{m+1}=1$
可取

$$\rho=(1,1,-1,1,\dots,-1)^T,$$
$$\sigma=\frac{1}{1+m(1+e^{-a})}(1,1+e^{-a},-(1+e^{-a}),1+e^{-a},\dots,-(1+e^{-a}))^T$$

多重线性函数 E 和 F 对平面向量

$$\gamma=(\gamma_1,\gamma_2,\dots,\gamma_{m+1})^T,\eta=(\eta_1,\eta_2,\dots,\eta_{m+1})^T$$

和 $\zeta=(\zeta_1,\zeta_2,\dots,\zeta_{m+1})^T$ 取值为

$$E(\gamma,\eta)=\begin{pmatrix}\frac{2}{N}\left[\frac{2}{1-e^{-a}}-(\alpha+1)\right]\gamma_2\eta_2\\0\\\vdots\\0\end{pmatrix}$$
$$E(\gamma,\eta,\zeta)=\begin{pmatrix}\frac{2}{N^2}\left[\frac{-4}{(1-e^{-a})^2}+\frac{6\alpha}{1-e^{-a}}-(\alpha^2+1)\right]\gamma_2\eta_2\zeta_2\\0\\\vdots\\0\end{pmatrix}$$

而

$$(A_0-I_n)^{-1}=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{1+e^{-a}}{2}&\frac{1+e^{-a}}{2}&\dots&\frac{1+e^{-a}}{2}\\-\frac{1}{2}&\frac{-1+e^{-a}}{2}&\frac{-1+e^{-a}}{2}&\dots&\frac{-1+e^{-a}}{2}\\-\frac{1}{2}&\frac{1+e^{-a}}{2}&\frac{-1+e^{-a}}{2}&\dots&\frac{-1+e^{-a}}{2}\\\vdots&\vdots&\vdots&\ddots&\vdots\\-\frac{1}{2}&\frac{1+e^{-a}}{2}&\frac{1+e^{-a}}{2}&\dots&\frac{-1+e^{-a}}{2}\end{pmatrix}$$

系统(15)在中心流形上的限制规范化形式为

$$\tilde{\omega}=-\omega+c_0\omega^2+d_0\omega^3+o(\omega^4)$$

其中

$$\omega=\langle\sigma,\xi\rangle,c_0=\frac{1}{2}\langle\sigma,E(\rho,\rho)\rangle$$
$$d_0=\frac{1}{6}\langle\sigma,F(\rho,\rho,\rho)\rangle-\frac{1}{4}(\langle\sigma,E(\rho,\rho)\rangle)^2$$
$$-\frac{1}{2}\langle\sigma,E(\rho(A_0-I_n)^{-1}E(\rho,\rho))\rangle$$

Flip 分支的临界规范形系数 $h_0=c_0^2+d_0$ ，其表达式为

$$h_0=\frac{1}{6}\langle\sigma,F(\rho,\rho,\rho)\rangle$$
$$-\frac{1}{2}\langle\sigma,E(\rho(A_0-I_n)^{-1}E(\rho,\rho))\rangle$$

计算该系数可得

而 h_0 决定了 Flip 分支的方向及其稳定性。

定理 3.1 由于 $h_0>0$ ，若模型(8)存在 Flip 分支，则存在唯一稳定的、超临界的 Flip 分支。

推论 3.1 当 $m=0$ 时，该临界规范形系数为

$$h_0=\frac{2[4-(3\alpha+6)(1-e^{-a})+(\alpha^2+3\alpha+2)(1-e^{-a})^2]}{3N^2(1-e^{-a})^2}$$

>0

故模型(8)存在唯一稳定的、超临界的 Flip 分支。

4 数值模拟

本节将应用 MATLAB 7.0^[6] 进行数值模拟，通过图形对模型(8)进行分支分析，并通过图形来体现(8)复杂的动力学行为，其中包括周期倍分和混沌现象等。下面通过实例，验证文中所得定理与数值计算的一致性。

例 1 在(8)中，令 $m=0,\alpha=1,a=1,r=1$ ，可得

$$N(n+1)=e^{-1}N(n)+b(1-e^{-1})N(n)e^{-N(n)}$$

(16)

其中， b 为分支参数。

根据定理 2.1，可计算得分支参数 b 的临界值为 $b_0=23.664$ ，同时可得(16)唯一的正平衡态为 $\bar{N}=3.164$ 。于是，当 $b<b_0$ 时， \bar{N} 为局部渐近稳定的，当 $b>b_0$ 时， \bar{N} 变为不稳定。在临界参数值 $b=b_0$ ，(16)有特征值 $\lambda=-1$ ，此时，Flip 分支产生。根据推论 3.1，可计算得 $h_0=0.118\ 1>0$ ，且可知从 \bar{N} 产生唯一稳定的、超临界的周期二分支，即 Flip 分支。

当 $b=23.6<b_0$ 时， \bar{N} 为局部渐近稳定的，此时 $\bar{N}=\bar{N}_1=3.161\ 2$ ，见图 1；当 $b>b_0$ 时，(16)在 $\bar{N}=3.164$ 产生 Flip 分支，见图 2、图 3。

根据以上所得到的结果，可知模型(8)的稳定性随着参数 b 大小的变化而变化。所以，应该适当的控制和调整单个苍蝇的最大日产卵率，有助于维护苍蝇种群的生态平衡，也有利于该单种群生态系统持久而稳定的发展。

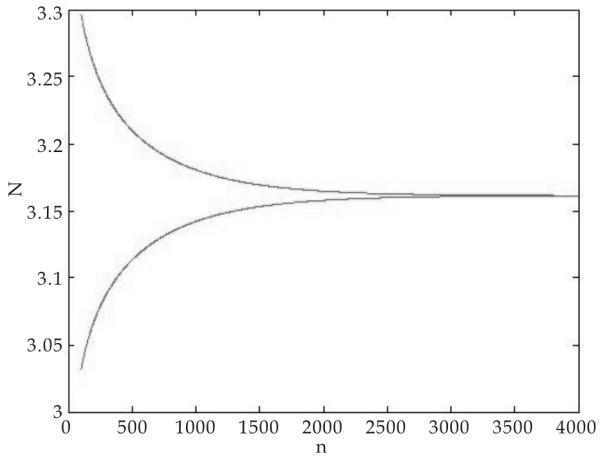


图 1 当 $b=23.6<b_0$ 时， \bar{N}_1 为局部渐近稳定的

例 2 在(8)中，令 $m=0,a=1.15,\alpha=1,r=1$ ，可计算得 $\bar{N}=2.93,b_0=21.47$ ，当 $b>b_0$ 时，在 \bar{N}

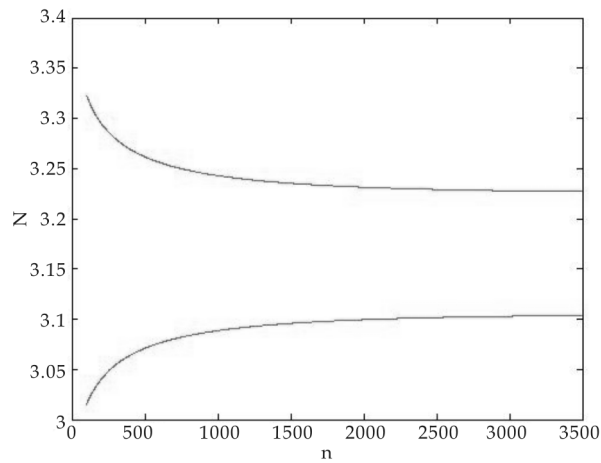


图 2 $b > b_0$ 时的分支周期解

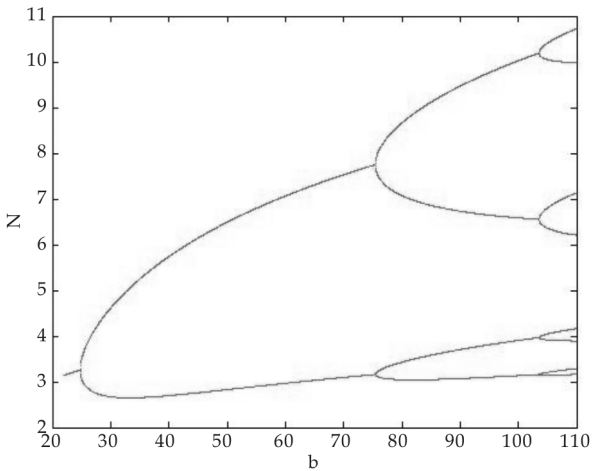


图 5 $b > b_0$ 且 $a = 0.95$ 时的 Flip 分支图

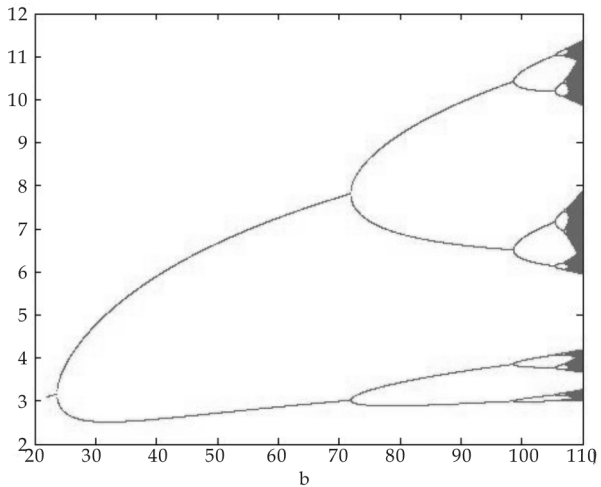


图 3 $b > b_0$ 时的 Flip 分支图

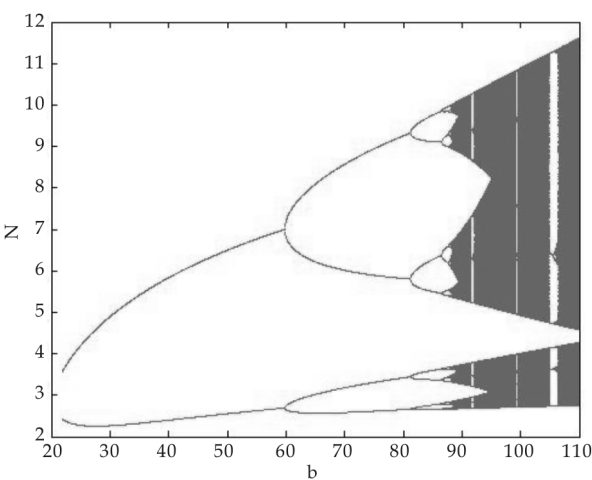


图 6 $b > b_0$ 且 $a = 1.05$ 时的 Flip 分支图

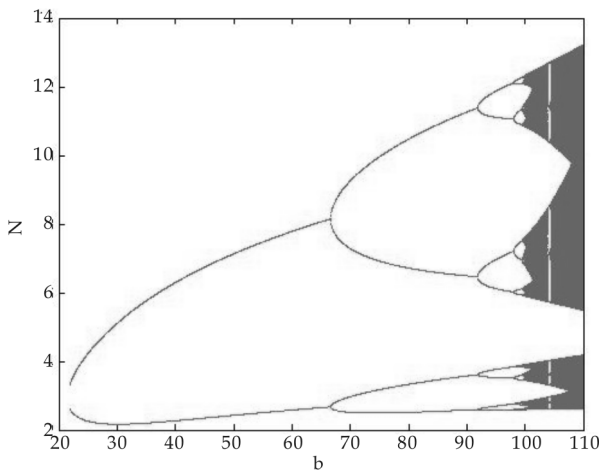


图 4 $b > b_0$ 且 $a = 1.15$ 时的 Flip 分支图
 $= 2.93$ 产生 Flip 分支, 见图 4. 与图 3 相比较, 正平衡态减小, 分支参数的临界值减小, Flip 分支的产生出现提前.

例 3 在 (8) 中, 令 $m = 0, a = 0.95, \alpha = 1, r = 1$, 可计算得 $\bar{N} = 3.26, b_0 = 24.78$, 当 $b > b_0$ 时, 在 $\bar{N} = 3.26$ 产生 Flip 分支, 见图 5. 与图 3 相比较, 正平

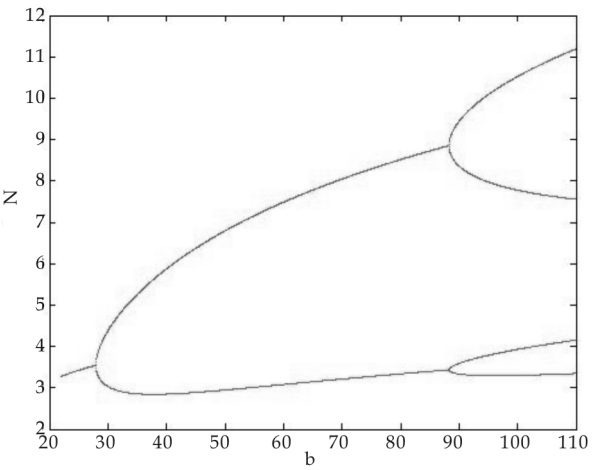
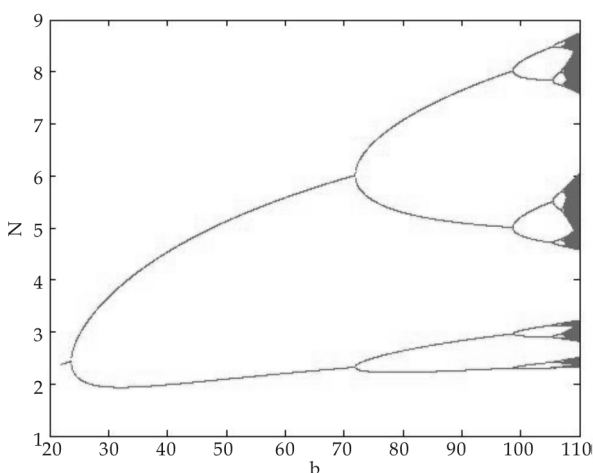
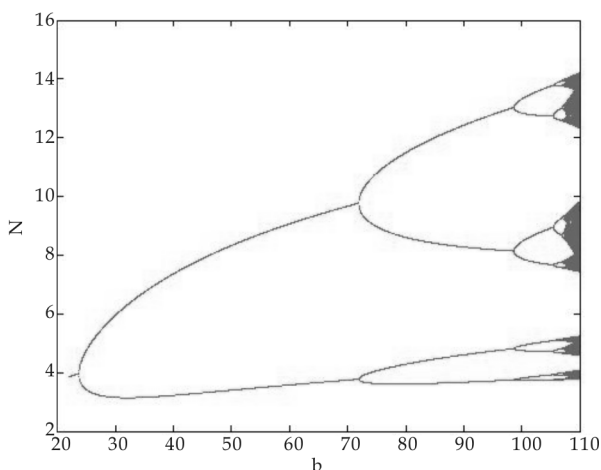


图 7 $b > b_0$ 且 $a = 0.95$ 时的 Flip 分支图
平衡态增大, 分支参数的临界值增大, Flip 分支的产生出现延迟.

例 4 在 (8) 中, 令 $m = 0, a = 1, \alpha = 1.05, r = 1$, 可计算得 $\bar{N} = 3.01, b_0 = 20.35$, 当 $b > b_0$ 时, 在 $\bar{N} = 3.01$ 产生 Flip 分支, 见图 6. 与图 3 相比较, 正平衡态减小, 分支参数的临界值减小, Flip 分支的产

图 8 $b > b_0$ 且 $r = 1.3$ 时的 Flip 分支图图 9 $b > b_0$ 且 $r = 0.8$ 时的 Flip 分支图

生出现提前.

例 5 在(8)中,令 $m=0, a=1, \alpha=0.95, r=1$, 可计算得 $\bar{N}=3.33, b_0=27.95$, 当 $b > b_0$ 时, 在 \bar{N}

$=3.33$ 产生 Flip 分支, 见图 7. 与图 3 相比较, 正平衡态增大, 分支参数的临界值增大, Flip 分支的产生出现延迟.

例 6 在(8)中,令 $m=0, a=1, \alpha=1, r=1.3$, 可计算得 $\bar{N}=2.43, b_0=23.66$, 当 $b > b_0$ 时, 在 $\bar{N}=2.43$ 产生 Flip 分支, 见图 8. 与图 3 相比较, 正平衡态减小, 分支参数的临界值不变, Flip 分支的产生不会出现提前(延迟).

例 7 在(8)中,令 $m=0, a=1, \alpha=1, r=0.8$, 可计算得 $\bar{N}=3.95, b_0=23.66$, 当 $b > b_0$ 时, 在 $\bar{N}=3.95$ 产生 Flip 分支, 见图 9. 与图 3 相比较, 正平衡态增大, 分支参数的临界值不变, Flip 分支的产生不会出现提前(延迟).

参考文献

- [1] Zhang B G, Xu H X. A note on the global attractivity of a discrete model of Nicholson's blowflies[J]. Discrete Dynamics in Nature and Society, 1999, (3): 51-55.
- [2] Gyori I, Trofimchuk S I. Global attractivity and persistence in a discrete population model[J]. J. Diff. Equ. Appl, 2000, 6(6): 647-665.
- [3] Tkachenko V, Trofimchuk S. Global stability in difference equations satisfying the generalized Yorke condition[J]. J. Math. Anal. Appl, 2005, 303(1): 173-187.
- [4] [俄]尤里. 阿. 库兹涅佐夫. 应用分支理论基础[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [5] 钟玉泉. 复变函数论[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [6] 薛定宇, 陈阳泉. 高等应用数学问题的 MATLAB 求解 (第二版)[M]. 北京: 清华大学出版社, 2009.

(上接第 125 页)

- [10] K.-K. Ni, S. Ospelkaus, M. H. G. de Miranda, et al. A high phase-space density gas of polar molecules[J]. Science, 2008, 322(5 899): 231-235.
- [11] M. Mackie. Feshbach stimulated photo- production of a stable molecular bose-einstein condensate[J]. Phys. Rev. A, 2002, 66(4): 043613 (5pp).
- [12] H. Y. Ling, H. Pu, B. Seaman. Creating a stable molecular condensate using a generalized raman adiabatic passage scheme[J]. Phys. Rev. Lett, 2004, 93 (25): 250403 (4pp).
- [13] H. Jing, J. Cheng, P. Meystre. Coherent atom-trimer conversion in a repulsive bose- einstein condensate [J]. Phys. Rev. Lett. , 2007, 99(13): 133002 (4pp).
- [14] H. Jing, Y. Jiang. Coherent atom-tetramer conversion: bright-state versus dark-state schemes[J]. Phys. Rev. A, 2008, 77(6): 065601 (4pp).
- [15] Guan-Qiang Li, Ping Peng. Formation of a heteronuclear

tetramer A_3B via efimov-resonance- assisted stimulated raman adiabatic passage[J]. Phys. Rev. A, 2011, 83(4): 043605 (5pp).

- [16] V. Efimov. Energy levels arising from resonant two-body forces in a three-body system[J]. Phys. Lett. B, 1970, 33 (8): 563-564.
- [17] G. Barontini, C. Weber, F. Rabatti, et al. Observation of heteronuclear atomic efimov resonance[J]. Phys. Rev. Lett. , 2009, 103(4): 043201 (4pp).
- [18] J. P. D'Incao, Chris H. Greene, B. D. Esry. The short-range three-body phase and other issues impacting the observation of efimov physics in ultracold quantum gases [J]. J. Phys. B, 2009, 42(4): 044016 (13pp).
- [19] F. Ferlaino, S. Knoop, M. Berninger, et al. Evidence for universal four-body states tied to an efimov trimer[J]. Phys. Rev. Lett. , 2009, 102(14): 140401 (4pp).



* 文章编号:1000-5811(2012)05-0135-04

系数矩阵含参数分裂形式的 SOR 迭代法收敛性分析

王慧勤

(宝鸡文理学院 数学系, 陕西 宝鸡 721013)

摘要:给出预条件方后线性方程组的系数矩阵的一类含参数的分裂形式,使系数矩阵的分裂更加一般化,同时讨论在该形式下的SOR迭代法的收敛性,并与一般的预条件方法进行比较分析,说明这种方法收敛性更好,最后找到参数的最优选取.

关键词:预条件;收敛性;SOR迭代法;谱半径;矩阵分裂

中图法分类号:O241.6

文献标识码:A

Convergence analysis of the SOR iterative method in coefficient matrix splitting with parameters

WANG Hui-qin

(Department of Mathematics, Baoji University of Arts and Sciences, Shaanxi 721013, China)

Abstract: This paper studies the linear system coefficient matrix splitting with parameters in the preconditioned, and make the matrix splitting more general. Then discuss convergence of the SOR iterative method in this matrix splitting with parameters, and compare with the general preconditioned iterative method, explain this method is better, gives the parameter optimal selection.

Key words: precondition; convergence; the SOR iteration method; spectral radius; matrix splitting

0 引言

对线性方程组 $Ax = b$ 的求解,主要有直接法求解和迭代法求解.直接法很难克服存储问题.而在求解线性方程组的许多实际问题中,尤其在偏微分方程的差分方法与有限元方法求解问题之中,方程具有重要的特征,一是多为大型稀疏矩阵;二是满足一些条件如对称正定、对角占优等,这使迭代法得到广泛的应用.另外,与直接法相比,迭代法还

具有一些明显的优点,比如占用计算机的内存单元少、计算程序比较简单、收敛速度比较快等.近年来都是对线性方程组进行预处理,以加速迭代法的收敛性,那么如何使用预处理以及如何加速收敛速度成为人们关注^[1-3]的问题.

1 预备知识

在用预条件迭代法求解大型线性方程组 $Ax = b$ 时,对线性方程组两边分别乘非奇异矩阵 P ,转

* 收稿日期:2012-06-21

基金项目:宝鸡文理学院重点基金项目(ZK10110)

作者简介:王慧勤(1979—),女,陕西榆林人,讲师,研究方向:数据挖掘与数值计算

化为

$$PAx = Pb \tag{1}$$

其中 $A = (a_{ij})_{n \times n} \in R^{n \times n}, x, b \in R^n$. 本文运用预处理因子 $P = (I + S)$ 以及矩阵分析和矩阵理论, 给出预处理后含参数的分裂形式, 使得预处理后的系数矩阵分裂更加一般化, 讨论得到能加速超松弛迭代法 (SOR 迭代法) 的收敛性, 而且优于一般的预处理方法. 其中, I 为单位矩阵, S 为如下形式的方阵

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \ddots & 0 \\ -a_{n1} & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix} \tag{2}$$

a_{n1} 是系数矩阵 $A = (a_{ij})_{n \times n}$ 对应位置上的元素. 通常设矩阵 $A = I - L - U$, I 为单位矩阵, L 为和 U 分别是严格下三角矩阵和严格上三角矩阵. 那么求解方程组 $Ax = b$ 的 SOR 迭代法的迭代矩阵为

$$T = (I - \gamma L)^{-1} [(1 - \gamma)I + \gamma U] \tag{3}$$

在预处理因子 $P = (I + S)$ 作用后, 方程组 $PAx = Pb$ 的系数矩阵记为 A_s , 则

$$\begin{aligned} A_s &= PA = (I + S)(I - L - U) \\ &= (I - D_1) - (L - S + L_1) - U \end{aligned}$$

其中, $SL = 0, SU = D_1 + L_1; (I - D_1), -(L - S + L_1)$ 和 $-U$ 分别是矩阵 A_s 的对角线部分、严格下三角部分和严格上三角部分. 则预处理后的 SOR 迭代法的迭代矩阵为

$$\begin{aligned} T_s &= [(I - D_1) - \gamma(L - S + L_1)]^{-1} \\ &\quad [(1 - \gamma)(I - D_1) + \gamma U] \end{aligned} \tag{4}$$

记为 $T_s = M^{-1}N$. 为加快迭代法的收敛性, 引入参数 β , 将预处理后的矩阵 A_s 分解为

$$A_s = \frac{1}{\gamma} \left\{ \begin{aligned} &[\beta(I - D_1) - \gamma(L - S + L_1)] - \\ &[(\beta - \gamma)(I - D_1) + \gamma U] \end{aligned} \right\} \tag{5}$$

则改进的 SOR 迭代法的迭代矩阵为

$$\begin{aligned} \check{T} &= [\beta(I - D_1) - \gamma(L - S + L_1)]^{-1} \\ &\quad [(\beta - \gamma)(I - D_1) + \gamma U] \end{aligned} \tag{6}$$

记为 $\check{T}_s = \check{M}^{-1}\check{N}$, 易知当 $\beta = 1$ 时, 上述 (6) 式迭代矩阵即为 (4) 式迭代矩阵的情形.

2 定义和引理

定义 1^[4]: 如果矩阵 A 能表示为 $A = sI - B$, I 为 n 阶的单位矩阵, $B \geq 0$, 当 $s \geq \rho(B)$ 时, 称 A 为 M - 矩阵, 特别当 $s > \rho(B)$ 时, 称 A 为非奇异的 M -

矩阵; 当 $s = \rho(B)$ 时, 称 A 为奇异 M - 矩阵. 其中 $\rho(B)$ 为 B 的谱半径.

定义 2^[5]: 设方阵 $A = (a_{ij})$ 的阶 $n \geq 2$, 如果对集合 $W = \{1, 2, \cdots, n\}$ 的任意两个非空不相交的子集 S 和 $T, S + T = W$, 都有 i 和 j 满足 $i \in S, j \in T$, 使 $a_{ij} \neq 0$, 则称 A 是不可约的, 否则称为可约的.

引理 1^[4]: (Perron-Frobenius 定理) 如果 A 为 n 阶非负方阵, 那么就有

- (1) A 有非负特征值等于其谱半径 $\rho(A)$;
- (2) A 有与 $\rho(A)$ 相对应的非负特征向量;
- (3) A 的任一元素增加时, $\rho(A)$ 不减.

引理 2^[6]: 设 A 为非负矩阵, 则

- (1) 若 $\alpha x \leq Ax$ 对某一个非负向量 x 且 $x \neq 0$ 成立, 那么就有 $\alpha \leq \rho(A)$;
- (2) 若 $Ax \leq \beta x$ 对某一个正向量 x 成立, 那么就有 $\rho(A) \leq \beta$, 进一步, 如果 A 不可约且有 $0 \neq \alpha x \leq Ax \leq \beta x, \alpha x \neq Ax, Ax \neq \beta x$ 对某一个非负向量 x 成立, 则 $\alpha < \rho(A) < \beta$.

引理 3^[7]: 设 A 为 L - 矩阵, 满足 $0 < a_{i,i+1}a_{i+1,i}, i = 1, 2, \cdots, n-1$, 且 $0 < a_{i1}a_{1i} < 1, i = 2, 3, \cdots, n$, 那么当 $0 < \omega < 1$ 时, 由 (3) 式给出的 SOR 迭代矩阵 T 是非负不可约的.

引理 4: 设 $A^{-1} \geq 0$, 并且 $A = \check{M} - \check{N} = M - N$ 是弱正规分裂. 如果 $M^{-1} \leq \check{M}^{-1}$, 且 $N \geq 0$ 则 $\rho(\check{M}^{-1}\check{N}) \leq \rho(M^{-1}N)$.

3 结果与证明

定理 1: 设 T 和 \check{T} 分别由式 (3) 和 (6) 给出的 SOR 迭代法的迭代矩阵, 方程组的系数矩阵 A 是对角元素为 1 的 L - 矩阵, 满足 $0 < a_{n1}a_{1n} < 1, 0 < \gamma \leq \beta \leq 1$, 那么当 $\rho(T) \leq 1$ 时, 就有 $\rho(\check{T}) \leq \rho(T)$.

证明: 由引理 3 知, T 是一个不可约的非负矩阵, 再由引理 1 知, 存在一个正向量 $x = (x_1, x_2, \cdots, x_n)^T$, 满足 $Tx = \lambda x$, 其中 $\lambda = \rho(T)$. 即有 $[(1 - \gamma)I + \gamma U]x = (I - \gamma L)\lambda x$ 另外利用 $SL = 0$, 可得 $\gamma S U x = [(\lambda - 1)SI + \gamma SI]\lambda x$.

由 A 是对角元素为 1 的 L - 矩阵, $0 < \gamma \leq \beta \leq 1$ 且 $0 < a_{n1}a_{1n} < 1$, 结合矩阵 $L - S + L_1$ 是非负的下三角矩阵可知 $\check{M}^{-1}, \check{N}$ 都是非负矩阵, 所以可得 $(\check{N} - \lambda \check{M})x = [(\beta - \gamma)(I - D_1) + \gamma U]$

$$\begin{aligned} & -\lambda[\beta(I-D_1)-\gamma(L-S+L_1)] \\ & =(\lambda-1)[(1-\beta)(I-D_1)+D_1+\gamma L_1]x \end{aligned}$$

那么

$$\begin{aligned} \check{T}x-\lambda x & =\check{M}^{-1}\check{N}x-\lambda x=\check{M}^{-1}(\check{N}-\lambda\check{M})x \\ & =[\beta(I-D_1)-\gamma(L-S+L_1)]^{-1} \\ & \quad (\lambda-1)[(1-\beta)(I-D_1)+D_1+\gamma L_1]x \end{aligned}$$

令 $y=[\beta(I-D_1)-\gamma(L-S+L_1)]^{-1}[(1-\beta)(I-D_1)+D_1+\gamma L_1]x$, 易知 $y>0$, 结合文献[7], 所以有如果 $\lambda<1$, 则 $\check{T}x-\lambda x\leq 0$, 但 $\check{T}x-\lambda x\neq 0$, 因此 $\check{T}x\leq \lambda x$, 由引理 2 可得 $\rho(\check{T})\leq \lambda=\rho(T)$.

定理 2: 设 A 为非奇异不可约 M - 矩阵, 满足 $0< a_{n1}a_{1n}<1$, 且 $0<\gamma\leq\beta\leq\min\{1-a_{n1}a_{1n}\}$ 时, T_s 和 \check{T} 分别由式(4)和(6)给出的 SOR 迭代法的迭代矩阵, 那么 $\rho(\check{T})\leq\rho(T_s)<1$.

证明: 由式(7)知

$$\begin{aligned} A_s & =\frac{1}{\gamma}\left\{\begin{aligned} & [\beta(I-D_1)-\gamma(L-S+L_1)] \\ & -[(\beta-\gamma)(I-D_1)+\gamma U] \end{aligned}\right\} \\ & =\frac{1}{\gamma}\check{M}-\frac{1}{\gamma}\check{N} \end{aligned}$$

又由于 $0<\gamma\leq\beta\leq\min\{1-a_{n1}a_{1n}\}$, $L-S+L_1$ 是非负的下三角矩阵, 结合定理 1 的证明有 $\left(\frac{1}{\gamma}\check{M}\right)^{-1}\geq 0, \frac{1}{\gamma}\check{N}\geq 0$, 从而 $A_s=\frac{1}{\gamma}\check{M}-\frac{1}{\gamma}\check{N}$ 为 A_s 的一个正规分裂;

另一方面, 由式(5)对 A_s 做如下分裂

$$\begin{aligned} A_s & = (I-D_1)-(L-S+L_1)-U \\ & =\frac{1}{\gamma}[(I-D_1)-\gamma(L-S+L_1)] \\ & \quad -\frac{1}{\gamma}[(1-\gamma)(I-D_1)+\gamma U] \\ & =\frac{1}{\gamma}M-\frac{1}{\gamma}N \end{aligned}$$

令 $A_s=(\bar{a}_{ij})$, 则

$$\bar{a}_{ij}=\begin{cases} a_{ij} & i=1,2,\cdots,n-1 \\ a_{nj}-a_{n1}a_{1j} & i=n \end{cases}$$

结合条件 $0<a_{n1}a_{1n}<1, 0<\gamma\leq\beta\leq\min\{1-a_{n1}a_{1n}\}$ 知 $\frac{1}{\gamma}M\geq 0, \frac{1}{\gamma}N\geq 0$, 从而 $A_s=\frac{1}{\gamma}M-\frac{1}{\gamma}N$ 为 A_s 的另一个正规分裂;

另外, 有 $\check{M}\neq M$, 事实上, 若 $\check{M}=M$, 即 $1-$

$a_{n1}a_{1n}=1$, 这与 $0<a_{n1}a_{1n}<1$ 矛盾. 结合条件 $0<\gamma\leq\beta\leq\min\{1-a_{n1}a_{1n}\}$ 有 $\check{M}\leq M$, 从而 $\check{M}^{-1}\geq M^{-1}$.

综上, 由引理 4 结合文献[8]可知 $\rho(\check{T})\leq\rho(T_s)<1$.

定理 3: 设 A 为非奇异不可约 M - 矩阵, 满足 $0<a_{n1}a_{1n}<1, 0<\gamma\leq\beta\leq\min\{1-a_{n1}a_{1n}\}$, T 和 \check{T} 分别由式(3)和(6)给出的 SOR 迭代法的迭代矩阵, 对不同的 β_1, β_2 , 记(6)对应的迭代矩阵为 $\check{T}_{\beta_1}, \check{T}_{\beta_2}$, 那么, 当 $\beta_1<\beta_2, \rho(T)<1$ 时, 有 $\rho(\check{T}_{\beta_1})\leq\rho(\check{T}_{\beta_2})$.

证明: 由于 $\beta_1<\beta_2$, 则非负矩阵

$$\begin{aligned} & [\beta_1(I-D_1)-\gamma(L-S+L_1)] \\ & \leq [\beta_2(I-D_1)-\gamma(L-S+L_1)], \end{aligned}$$

从而相应的逆矩阵就有

$$\begin{aligned} & [\beta_1(I-D_1)-\gamma(L-S+L_1)]^{-1} \\ & \geq [\beta_2(I-D_1)-\gamma(L-S+L_1)]^{-1}, \end{aligned}$$

又由定理 2 知, \check{T}_{β_1} 是非负矩阵, 结合引理 1 可知其谱半径是它的一个特征值, 且有与之相对应的非负特征向量 $x=(x_1, x_2, \cdots, x_n)^T$, 使得 $\check{T}_{\beta_1}x=\rho(\check{T}_{\beta_1})x$. 所以

$$\begin{aligned} & \rho(\check{T}_{\beta_1})x-\check{T}_{\beta_2}x \\ & =\check{T}_{\beta_1}x-\check{T}_{\beta_2}x \\ & =\check{M}_{\beta_1}^{-1}(\check{N}_{\beta_1}-\lambda\check{M}_{\beta_1})x-\check{M}_{\beta_2}^{-1}(\check{N}_{\beta_2}-\lambda\check{M}_{\beta_2})x \\ & \leq\check{M}_{\beta_1}^{-1}[(\check{N}_{\beta_1}-\lambda\check{M}_{\beta_1})-(\check{N}_{\beta_2}-\lambda\check{M}_{\beta_2})]x \\ & =\check{M}_{\beta_1}^{-1}(1-\lambda)(\beta_1-\beta_2)Ix \end{aligned}$$

所以, 当 $\rho(T)=\lambda<1, \beta_1<\beta_2$ 时, 上述不等式右端小于零, 从而 $\rho(\check{T}_{\beta_1})\leq\rho(\check{T}_{\beta_2})$;

推论: 设 A 为非奇异不可约 M - 矩阵, 满足 $0<a_{n1}a_{1n}<1, 0<\gamma\leq\beta\leq\min\{1-a_{n1}a_{1n}\}$, T 和 \check{T} 分别由式(3)和(6)给出的 SOR 迭代法的迭代矩阵, 那么当 $\gamma=\beta$ 时, 由式(6)给出的 SOR 迭代法的谱半径达到最小.

4 数值例子

例: 如果矩阵 A 的表达式如下所示:

$$A = \begin{pmatrix} 1 & -0.1 & -0.2 & -0.1 & -0.3 & -0.2 \\ -0.2 & 1 & -0.1 & 0 & -0.3 & -0.2 \\ -0.1 & -0.2 & 1 & -0.1 & 0 & -0.2 \\ -0.3 & 0 & -0.1 & 1 & -0.2 & -0.1 \\ -0.2 & 0 & -0.1 & -0.2 & 1 & -0.3 \\ -0.1 & -0.1 & -0.2 & 0 & -0.1 & 1 \end{pmatrix}$$

则计算可知,以 A 为线性方程组的系数矩阵,对不同的当 γ, β 时,谱半径的比较如下表 1:

从表 1 可以看出,对给定的 γ ,文中给出的新迭代法随着 β 的减小其谱半径也在减小,并且当 $\gamma = \beta$ 时谱半径达到最小;对不同的 γ, γ 越大,SOR 迭代法的谱半径就越小,但是不论 γ, β 如何变化,都可以得到当 $\gamma = \beta$ 时这种新的迭代法的谱半径达到最小.

表 1 不同参数的迭代法谱半径

γ	β	$\rho(T)$	$\rho(T_s)$	$\rho(T)$
0.5	0.8	0.817 7	0.792 3	0.732 1
0.5	0.7	0.817 7	0.792 3	0.698 2
0.5	0.5	0.817 7	0.792 3	0.496 3
0.4	0.8	0.860 8	0.842 6	0.785 5
0.8	0.8	0.655 5	0.652 1	0.496 3
0.1	0.1	0.969 3	0.962 3	0.496 3

5 结束语

理论分析和数值例子显示在引入参数以后,系数矩阵的分裂更加一般化,迭代法的收敛速度进一

步加快,迭代法的谱半径随着参数 β 的变化可以减小,当 $\gamma = \beta$ 时,该方法的谱半径达到最小,加速收敛的效果优于一般的预条件方法,为大型线性方程组的迭代求解提供新的理论依据.

参考文献

[1] Ting-Zhu Huang, Guang-Hui Cheng, Xiao-Yu Cheng. Modified SOR-type iterative method for Z-matrices[J]. Applied Mathematics and Computation, 2006, 175(2): 258-268.

[2] Hiroshi Niki, Kyouji Harada, Munenori Morimoto. The survey of preconditioners used for accelerating the rate of convergence in the gauss-seidel method[J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2004, 165(3): 587-600.

[3] Jae Heon Yun. A note on the modified SOR method for z-matrices[J]. Applied Mathematics and Computation, 2007, 194(3): 572-576.

[4] David M. Yong. Iterative solution of large linear systems [M]. New York :Academic Press, 1971.

[5] Richard S. Varga. Matrix iterative analysis[M]. Springer-Verlag Heidelberg, 2000.

[6] 张谋成,黎 稳.非负矩阵论[M]. 广州:广东高等教育出版社,1995.

[7] 雷 刚.预条件(I+S)后改进矩阵分裂的 SOR 迭代法收敛性分析[J]. 宝鸡文理学院学报,2010,31(3):13-17.

(上接第 128 页)

[6] Abdullahi Rashid Adem. Symmetry reductions, exact solutions and conservation laws of a new coupled KdV system[J]. Commun Nonlinear Sci Numer Simulat, 2012, (5): 209-215.

[7] DUAN Wen-shan. The KP equation of dust acoustic waves for hot dust plasma[J]. Chaos Solitons and Fractals, 2005, (14): 503-506.

[8] XUE Ju-kui. A spherical KP equation for dust acoustic waves[J]. Phys Lett A, 2003, (314): 479-483.

[9] 王玉萍.一类 Riccati 型方程的可积条件及通积分[J]. 陕西科技大学学报, 2011, 29(4): 108-112.

[10] 张解放. KP 方程的孤子解及其相互作用[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1993, 32(2): 402-405.

[11] 丁玉敏. 利用 EXP-函数展开法求解 $(2+1)$ -维 KP 方程[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2008, 34(6): 1106-1110.

[12] 顾新身. 关于 KP 方程主对称的换位运算公式的一点笔记[J]. 科学通报, 1992, (5): 392-394.

[13] JIA Man. Conservation laws of equation family with same Kac-Moody-Virasoro symmetry[J]. Physics Letters A, 2010, (374): 1704-1711.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0139-04

基于 ISM 的企业税收负担影响因素分析

杨永辉, 司冠婷
(西安理工大学 经济与管理学院, 陕西 西安 710054)

摘 要:针对企业税收负担的众多影响因素,采用问卷发放式专家打分法筛选出 9 个影响力较大的因素,并对它们进行解释结构模型分析,找出了影响企业税负的根本因素与直接因素.进一步分析了影响税负的根本因素,并分别针对即将成立的企业与已成立的企业提出了降低税负的建议.

关键词:税收负担; 影响因素; 解释结构模型

中图法分类号:F275 **文献标识码:**A

Analysis of influencing factors of corporate tax burden based on ISM

YANG Yong-hui, SI Guan-ting
(College of Economics and Management, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: According to the many influencing factors of the corporate tax burden, filter out the nine influential factors by questionnaires expert scoring method, then analysis these factors based on interpretative structural modeling method to identify the fundamental factors and the direct factors that affect the corporate tax, further analysis the fundamental factors affecting the tax burden, and put forward the proposal to reduce the tax burden for enterprises to be set up and established respectively.

Key words: tax burden; influencing factors; interpretative structural model

0 引言

税收负担是企业治理环境的重要组成部分,直接影响到企业的盈利水平和成长能力,直接关系到企业的生存和发展.国内外学者在对税收负担进行研究时,着重研究税收负担的衡量及降低税负的途径,而对影响税收负担的因素研究较少,在研究这些影响因素时,大多数学者只是罗列并介绍了这些因素,而未对其进行深入分析^[1-3].影响企业税收负担的因素有很多,对这些因素进行整理并深入分析

有着一定的意义.

1 税收负担影响因素

影响企业税收负担的因素有很多,一般主要分为宏观和微观两个方面^[4],宏观方面的影响因素主要有:产业因素、地域因素、税收政策、国家宏观经济政策、社会经济发展水平、财税制度差异、信用体系等;微观方面的影响因素主要有:资本结构、盈利水平、股权结构、企业规模、纳税筹划、固定资产密度、纳税人素质、企业会计政策等.由于绝大多数影

* 收稿日期:2012-06-05
基金项目:国家自然科学基金项目(70872092)
作者简介:杨永辉(1955—),男,陕西西安人,副教授,硕士研究生导师,研究方向:公司理财与纳税筹划

响因素都是非量化的,因此,这些因素对企业税负的影响力也是仁者见仁智者见智.本文通过问卷发放式专家打分法对这些影响因素进行整理,剔除影响力较小的因素,着重对影响力较大的一些因素进行解释结构模型分析.

在进行因素整理时,本文随机抽选 10 位专家参与打分,其中 5 位来自三所不同的高校,分别是研究税务方向的教授(2 名)、副教授(3 名);4 位来自四所不同的企业,职务分别是经理(1 名)、财务总监(2 名)和一般财务人员(1 名);1 位来自会计师事务所的注册会计师.根据以上专家在税务方面的认知深度及实践经验,本文为其设置不同的权

重:将教授权数设为 12,财务总监权数为 11,副教授和经理权数为 10,注册会计师权数为 8,一般财务人员权数为 6;而将不同因素对企业税负的影响力则分为很大、较大、一般、较小、很小五个等级,每个等级所对应的参数分别为 1、0.8、0.6、0.4、0.2,则某项影响因素的得分=Σ 权数×等级参数.得分结果分为 I、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ四级,其中,Ⅳ级为 50 以下,Ⅲ级为 50~69 之间,Ⅱ级为 70~84 之间,I 级为 85 以上.最终,笔者选取得分属于 I 级和Ⅱ级的影响因素.

本文在实际操作中得到的打分情况如表 1 所示.

表 1 税负影响因素评分情况

影响因素	影响力等级对应的权数和					因素得分	所属等级			
	很大	较大	一般	较小	很小		I	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
宏观因素	产业因素	32	51	17		83		√		
	地域因素	52	31	17		87	√			
	税收政策	54	46			90.8	√			
	国家宏观经济政策		33	42	25	61.6			√	
	社会经济发展水平		20	34	36	52.8			√	
	财税制度差异	33	46	11	10	80.4		√		
微观因素	信用体系		8	38	34	46.8				√
	资本结构	44	39	17		85.4	√			
	盈利水平		21	26	34	49.8				√
	股权结构	42	20	32	6	79.6		√		
	企业规模	29	45	16	10	78.6		√		
	纳税筹划	65	29	6		91.8	√			
	固定资产密度	43	33	24		83.8		√		
	纳税人素质	12	32	32	16	64.8			√	
	企业的会计政策	20	24	39	6	67.2			√	

说明:等级共分 5 级.很大是 1,较大是 0.8,一般是 0.6,较小是 0.4,很小是 0.2;

权数和为针对某一因素,选择某一等级的不同专家所对应的权数总和.

根据以上评分情况,本文筛选出等级属于 I 级和Ⅱ级的影响因素对其进行解释结构模型分析,这些因素是:产业因素、地域因素、税收政策、财税制度差异、资本结构、股权结构、企业规模、纳税筹划、固定资产密度等.

2 税收负担影响因素的解释结构模型分析

通过第一部分的专家打分筛选出 9 个影响税收负担的因素后,本文运用解释结构模型(ISM)^[5]对这些因素进行进一步地分析,以深入了解每个因素如何影响税负及找出影响税负的根

2.1 影响因素描述

依据前文分析,本文设置的影响税收负担的因素列示如下(S_1 设为企业税收负担).

宏观因素:产业因素 S_2 ,地域因素 S_3 ,税收政策 S_4 ,财税制度差异 S_5 ;

微观因素:企业规模 S_6 ,资本结构 S_7 ,股权结构 S_8 ,纳税筹划 S_9 ,固定资产密度 S_{10} .

2.2 绘制关系图

根据影响税收负担各因素间的关系,绘制了各因素关系(见图 1).

2.3 建立邻接矩阵

根据图 1,本文建立了邻接矩阵 A ,邻接矩阵 A 表示不同因素之间的直接关系.在矩阵 A 中,某一因素对另一因素有影响则记为 1,否则记为 0.

得到的邻接矩阵如下.

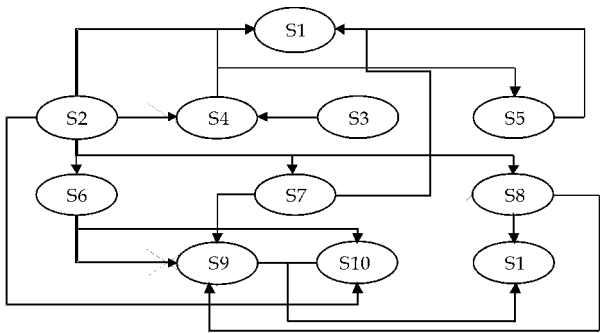


图 1 税收负担影响因素关系图

$A =$

	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}
S_1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S_2	1	0	0	1	0	1	1	1	0	1
S_3	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
S_4	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
S_5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S_6	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
S_7	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0
S_8	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0
S_9	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S_{10}	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

2.4 计算可达矩阵

运用布尔代数的运算关系,将邻接矩阵 A 经过层层运算求出可达矩阵,布尔代数的运算关系如下:

$$\begin{aligned} 1+1 &= 1 & 1+0 &= 1 & 0+1 &= 1 & 0+0 &= 0 \\ 1 \times 1 &= 1 & 1 \times 0 &= 0 & 0 \times 1 &= 0 & 0 \times 0 &= 0 \end{aligned}$$

按照上述方法,经过依次运算后可以得到: $A_1 \neq A_2 \neq A_3 \neq \dots \neq A_{r-1} \neq A_r = A_{r+1}$,其中 $A_r = (A + I)^r, r \leq n - 1, n$ 为矩阵阶数.

取 $M = (A + I)^r$

笔者将矩阵 M 称为可达矩阵. 可达矩阵表明系统各节点经长度不大于 r 的路径可以达到的程度. 经计算,在本案中有 $A_1 \neq A_2 \neq A_3 = A_4$,因此,可达矩阵 M 如下.

$M =$

	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}
S_1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
S_2	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1
S_3	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0
S_4	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0
S_5	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
S_6	1	0	0	0	0	1	0	0	1	1
S_7	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0
S_8	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0
S_9	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0
S_{10}	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1

2.5 层次划分

假设一个多级结构的最上一级节点为 S_i ,那么它的可达集 $R(S_i)$ 中只能包含它本身和它同级的某些节点(即互为可达). 另一方面,最上级节点 S_i 的前因集 $A(S_i)$ 应包含 S_i 本身和结构中所有可能到达 S_i 的节点. 因此,如果 S_i 是最上一级节点,它必须满足条件:

$$R(S_i) = R(S_i) \cap A(S_i)$$

据此,在本案中有表 2 所示关系.

表 2 税负影响因素第 1 级可达集和前因集

S	$R(S_i)$	$A(S_i)$	$R(S_i) \cap A(S_i)$
1	1	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10	1
2	1,2,4,5,6,7,8,9,10	2	2
3	1,3,4,5	3	3
4	1,4,5	2,3,4	4
5	1,5	2,3,4,5	5
6	1,6,9,10	2,6	6
7	1,7,9	2,7	7
8	1,8,9	2,8	8
9	1,9	2,6,7,8,9	9
10	1,10	2,6,10	10

由表 2 可得 $L_1 = [1]$.

在 M 中划去第 1 行和 1 列,寻找第二级节点,如此重复,直到找全所有的节点,即:

$$\begin{aligned} L &= \{ L_1, L_2, L_3, L_4 \} \\ &= \{ [1], [5, 9, 10], [4, 6, 7, 8], [2, 3] \} \end{aligned}$$

2.6 结果分析

从以上层次划分,本文得出企业税收负担影响因素的解释结构模型,如图 2 所示.

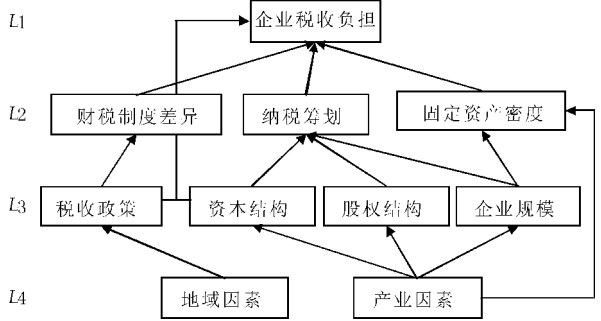


图 2 企业税收负担影响因素的解释结构模型

3 解释结构模型分析结论

3.1 整体分析结果

由本文第二部分的分析可知,影响企业税收负担的 9 个因素可分为三个层次,其中,财税制度差异、纳税筹划、固定资产密度处于 L_2 层,它们是影响企业税收负担的直接因素;税收政策、资本结构、股权结构、企业规模处于 L_3 层,它们通过 L_2 层的

因素间接地影响企业税收负担,其中税收政策和资本结构又可直接对企业税负造成影响;地域因素和产业因素处于 L_4 层,它们是影响企业税负的根本因素.

这三层因素又可大致分为三类, L_2 层划分为第一类,它们属于企业管理方面; L_3 层划分为第二类,它们属于企业治理方面; L_4 层划分为第三类,它们属于宏观外部因素.由此,通过解释结构模型分析可以发现,影响企业税收负担的根本因素是宏观外部因素,直接因素主要是企业管理水平、企业治理结构.

3.2 根本因素分析

由前文分析可知,影响企业税收负担的根本因素是地域因素和产业因素,本文继续针对这两项因素进行具体分析.

(1)地域因素

我国地域广阔,东、中、西部各地区经济发展极不平衡,因此国家相关税收策也不尽相同,各个地区的税收优惠具有很大的差别,导致行业、规模等都大致相同的企业由于处于不同的区域而有着不同的税收负担^[6].以所得税税负为例,根据 2010 年我国不同地区上市公司的相关财务数据以及 2010 年统计年鉴,得到我国不同地区企业的平均所得税负表 3 所示:

表 3 我国不同地区的所得税负平均水平

地区	东部	中部	西部	经济特区
税负(ETR)	13.91%	13.70%	9.92%	9.18%

注:经济特区包括深圳、珠海、厦门、海南岛.

由表 3 可知,不同地区的企业税收负担确实具有较大差别,其中东部地区企业的税收负担最重.

(2)产业因素

在我国,产业可划分为三种,第一产业是农业,具体包含农、林、牧、渔各业;第二产业是工业,具体包含制造、采掘、电力、自来水等各业;第三产业是流通和服务业^[7].继续以所得税税负为例,依据在上海证券交易所上市的不同公司的财务数据,本文计算汇总得出我国不同产业的所得税负平均水平,如表 4 所示.

表 4 我国不同产业所得税负平均水平

产业	第一产业	第二产业	第三产业
税负(ETR)	9.15%	16.44%	19.54%

由表 4 可知,由于国家对第一产业的税收优惠措施较多,因此第一产业所得税负最轻,其次是第二产业,第三产业所得税负最重.由此可见,产业因素对企业税负有着极大的影响.

3.3 建议

根据前述分析,本文提出以下两点建议:

(1)对于即将成立的新企业,考虑到税收负担的影响,应在成立之前规划好企业将来所属哪个产业、企业将建立在哪个地区,在条件允许的情况下尽可能地利用国家的税收优惠政策,从根本上降低企业的税收负担.

(2)对于已经成立的企业,由于其地域、产业已经固定,则要尽可能考虑改善影响税收负担的直接因素,即企业的管理水平和治理结构.企业应具有纳税筹划的思想,在不违背法律的前提下尽可能地做到少交税或不交税,如合理设置固定资产密度、合理安排资本结构等.当企业发展到一定阶段,需要设立分公司时,就要对分公司所属的地域、产业做出新的规划,使企业税负尽可能降低.

参考文献

[1] 罗鸣令,陈玉琢.税收负担研究综述[J].广西经济管理干部学院学报,2010,22(1):38-45.

[2] 贾 丽.企业税收负担与合理化对策[J].中国电子商务,2011,12(8):242.

[3] Capolupo R. Output taxation, human capital and growth [J]. The Manchester School,2000,68(2):166-183.

[4] 彭培鑫,朱学义.企业所得税负担计量方法及影响因素分析[J].商业会计,2010,9(18):13-15.

[5] 刘 玫.基于解释结构模型法的绿色供应链影响因素分析[J].科技管理研究,2011,31(12):192-194.

[6] 林 颖.我国区域间税负差异原因的实证分析[J].税务研究,2009,25(8):54-58.

[7] 丁小平.我国城市化滞后的产业因素分析[J].经济学家,2004,16(3):78-79.



* 文章编号:1000-5811(2012)05-0143-03

大学行政权力与学术权力的博弈分析

李春梅, 孟蓉蓉

(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:随着社会的发展,高校内部结构也在不断地调整与规范,其中行政权力与学术权力的互动和博弈最为明显.学术权力的存在是大学基本属性的要求,而行政权力的存在则是大学和社会等内外因素共同作用的结果.正确理解两种权力,并进行恰当运用,是把握我国高校行政与学术权力关系的关键.明确界定行政权力与学术权力的概念、共同点和差异性,针对其在运作中产生的问题,提出对策,协调好两者之间的关系,是促进大学和谐、健康、快速发展的客观要求.

关键词:行政权力;学术权力;关系;失衡;对策

中图分类号:G640

文献标识码:A

Research of relation between university administrative power and academic power

LI Chun-mei, MENG Rong-rong

(Department of Ideological and Political Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: With the development of society, the internal structure of university is constantly adjusted and regulated, the interaction and game of the administrative power and the academic power is the most obvious. The existence of academic power is the requirement of university's basic attribute, the existence of the administrative power is the together working result of internal and external factors. Two kinds of power are correctly understand and proper using is the key to grasp university administrative and academic power of our country. Clearly define both concepts, similarities and differences, and aim to problems caused in the operation, propose countermeasures, coordinate the relationship between the administrative power and the academic power, is objective requirements of promoting the university health and developing rapidly.

Key words: administrative power; academic power; relationship; imbalances; countermeasures

* 收稿日期:2012-05-04

基金项目:陕西科技大学校级科研项目思政专项(ZXSZ10-14)

作者简介:李春梅(1964—),女,陕西蒲城人,教授,研究方向:高等教育管理与行政管理研究

0 引言

行政权力与学术权力是大学客观存在并实际发挥作用的两种主要权力形式,它们伴随着大学的产生而产生,发展而发展.学术活动是高校里最基本的活动.学术活动所依赖的客观环境衍生出学术权力,它是教育内部规律的具体体现.行政活动在大学的内外事务中起着重要作用,是大学总体目标实现的基本保障,二者之间存在着千丝万缕的联系.然而,两类权力主体在学校事务管理中出现冲突与矛盾的事情屡屡发生,如何协调好二者之间的关系成为学校、乃至许多社会人士所关注的热点.

1 行政权力与学术权力的关系

大学内部的行政与学术权力是具有不同内涵的两种权力.行政权力属于法定的权力,一般意义上来说,行政权力是指社会组织中的行政机构和人员为实现组织目标,依照一定的规章对社会组织自身进行管理的能力.而大学中的行政权力是依靠包括国家法律、政府意志、社会要求、学校规章等制定的强制手段形成的影响和支配大学内部成员和机构的一种权力形式^[1].学术权力属于自然权力,它是专家学者依据其学术水平和能力,对学术事务和活动施加影响和干预的力量.

行政权力与学术权力有其共同点,也存在差异性,它们有着各自不同的运作方式和应用范围.首先,二者均具有权力的通性.行政权力和学术权力作为高校的两种权力类型,是维持高校运作的必要手段,具有其特殊的价值,所以两类权力主体都会竭尽全力地去行使,以获得他们所需要的价值.其次,二者行使权力的最终目标一致,都是为保证大学健康、快速、协调发展.

但从二者的产生和发展来看又有很大的差异.从权力的来源来看,行政权力是委派或任命,属于合法的职位授权,而学术权力是由专家学者的推选,权力来源于学者的专业知识和学术水平.

从权力的主体来看,行政权力的主体由高校各级行政管理岗位的工作人员组成,学术权力的主体则由教学、科研工作者组成.

从权力的对象来看,行政权力主要针对高校内部的行政事务,而学术权力则是针对高等教育的学术事务与活动.

从权力运作方式来看,行政权力呈放射状结构,通过自上而下的命令、指示来实现,即以校长为首的行政管理人员通过贯彻学校决议,自上而下行

使权力,其实质是权大力大.学术权力则是通过自下而上、民主的方式来运作,即由研究中心、研究所、学科、系,到学院、学部,再到学校学术评议委员会决议,实质是力大权大,即由学术水平和专业知识来决定权力的大小.

从权利特征来看,行政权力具有强制性,需要照章办事,有层次和严格的等级服从制度,环境较为约束.与行政权力相比,学术权力具有自主性和松散性等特征,无太大的层次性.

学术权力的存在是大学基本属性的要求,而行政权力的存在是大学和社会等内外因素共同作用的结果,二者在大学发展中缺一不可.学校以知识传播、人才培养为主要任务,其目标主要通过教学、科研活动来实现,不论是何种类型的学校,其目标的实现都要以学术活动来作为支撑,离开了学术活动,高校也就失去了存在的价值.

同样,行政活动在大学中也占有重要作用,一是随着大学的发展,其内部事务变得繁杂,需要有专门的人员来进行处理.二是大学作为社会的一部分,承担着一定的社会责任,需要与社会交流,同时作为国家特殊的事业单位,需要接受国家的监督和控制管理,这些都无法脱离行政的干预.

然而,随着大学职能日益多样化,加之多种历史原因,在大学内部,行政权力与学术权力在运行中严重失衡,由此导致了一系列问题的出现.

2 大学行政权力与学术权力在运行中失衡的表现

(1)行政权力与学术权力主体重叠.近几年在大学中普遍出现了这样的现象,许多作为学术权力主体的学术人员担任行政管理岗位的负责人,而行政主管也大多戴着学术头衔,使得学术权力和行政权力的主体存在着高度合一性.这种主体重叠的现象,很可能导致那些戴有学术头衔的行政人员既不能专注于行政事务的管理,又很少能够真正地钻研学问.相反,他们可能会利用自己手中所掌握的有利条件来行事,结果是既影响到学术事务的公正性,又妨碍了行政管理的效率^[2].兼有行政头衔的学术人员,也会因为繁忙的行政事务而影响到学术事务,在学术上外行领导内行.行政权力与学术权力主体重叠,界限不清,相互越位和干预,不利于高校形成一个科学、高效的管理运行机制.

(2)行政权力泛化,官本位思想严重.随着大学职能日益多样化,对行政权力的依赖加剧,使得行政权力在行使中不断强化,对学术事务介入过多,严重影响到学者对学术事务的管理.在管理规模

上,高校的行政机构出现机构冗杂的现象,大学教授等学术人员办事常要经过诸多部门的审批,还要看人脸色,无形中占据了潜心科研的时间,降低了办事效率。管理人员的增多,必然会占用更多的校内资源,相应地损害了教师利益。同时,行政权力泛化还导致官本位思想不断增强,“官本位”即以官为本,以官的利益和需要作为处理问题的出发点^[3]。高校是做学问的地方,应该以教学科研质量的优劣作为衡量学校办学水平的标准,而现实中,一些有相当学术造诣的教师为了当官而放弃学术前途,变成行政的附庸,不仅泯灭了自己的学术发展潜力,还影响了学校整体学术水平的提高和学术进步。

(3)学术权力弱化,教师钻研思想消极。随着高校改革的深入进行,学术权力的作用虽受到一定的重视,但高校中大到学校的发展规划,小到课程的设置,都是行政机构在发挥作用,行政机关不断介入学术领域,影响了教师对学术事务的管理,致使学术权力相对削弱,教师的工作积极性降低,消极怠惰的情绪产生,搞教学科研的主观能动性难以调动,日常工作中常常抱着为完成任务而工作的态度,不能够真正地去钻研学问,由此难以起到实际的学术作用,大学的发展也会更加步履维艰。

3 理顺大学行政权力与学术权力关系的几点对策

(1)以制度界定两者权力主体的作用范围。通过建立健全各项规章制度,以制度的形式明确两种权力的职能,规定两种权力的行使范围和使用程序,严格限制行政权力放大。行政机构应增强服务意识,作为行政权力主体的管理人员,就要以行政服务为重心,确立行政权力服务于学术活动的观念,将自身精力主要放在对学校未来发展战略与目标的制定、办学经费的筹措、学校财务管理等方面;而作为学术管理主体的学术人员,就应专注于学术管理活动,把握重点,切勿将学术行政化。我国的高校既不是简单的社会组织,也不是单一的科层组织,所以,高校制度设计的关键就是要理顺两者的关系,提高效率的同时,也要兼顾公平。

(2)高校管理必须打破“官本位”思想。首先,摆正行政部门在高校管理中的位置,转变人们头脑中的官本位思想。大学领导应该向学院内部各个层次的管理人员和教师宣传新思想,使他们认识到官本位思想的危害性,结合高校内部管理体制的改革,

尽快实现大学行政管理从官本位向学术本位转变;其次,细化行政权力,使其不相互统属而呈相互制约的关系,建立起一批职业化的行政管理队伍;同时建立开明的行政管理制度,其目的在于警示学术霸权的出现,为新的学术思想的孕育和形成,提供宽松的环境。

(3)确立学术本位观念,激发教师的积极性和创造性。高校是传授知识做学问的地方,首先要科学认识到学术权力在大学发展中的地位,高度重视并切实发挥学术权力在学术管理活动中的主导作用,树立适当的学术权威,充分保障大学教师和学生权益。以制度的形式来完善以教师为主体的教职工代表大会,明确规定教代会的职责并确定学者代表的比例,让教师和学生真正参与到学校工作的制定和决策中,使教代会真正反映高校各种利益群体的要求^[4];同时,还要以多种方式来激发教师的创造性和积极性,为教师的学术研究提供一个良好的氛围,这样才能真正调动起学者的主观能动性,为大学长效发展提供不懈的动力。

4 结论

行政权力和学术权力是大学这一整体不可分割的组成部分,单纯地依靠某一方,在当前职能多样化的大学中都是不可取的。因此,要正视两者在发展中遇到的问题,以制度的形式界定两者发挥作用的领域,并确立行政权力服务于学术活动的理念,充分认识到学术权力的重要性,给学术人员以应有的地位和权威,同时合理划分教职工和管理人员的权限,给予教职工参与学校决策的权力。只有充分发挥行政权力和学术权力的优势,才能真正促进大学的发展,回归大学的精神和实质。

参考文献

- [1] 王宾齐.我国高校行政化的表现及其产生的社会文化根源[J].教育探索,2010,30(10):56-58.
- [2] 王圆圆,吕振合.我国高校学术权力与行政权力运作的失衡及对策[J].内蒙古农业大学学报,2009,11(2):124-126.
- [3] 罗静.高校学术权力与行政权力关系综述[J].内蒙古电大学刊,2011,25(4):80-82.
- [4] 章晓莉.现代大学制度下大学内部权力结构的制衡[J].苏州大学学报(哲学社会科学版),2010,31(9):169-171.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0146-05

基于 Android 的英语口语移动学习平台的设计与实现

王凌燕¹, 张仕东², 王丽燕¹

(1. 陕西科技大学 外国语与传播学院, 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:移动学习作为一种新型教育方式,正受到越来越多的关注.根据英语口语移动学习的特点和 Android 设备的优势,从软件设计与开发的角度,对基于 Android 的英语口语移动学习平台的设计与实现进行了研究.提出了平台的设计原则,开展了平台体系结构和功能模块的设计,并最终完成了系统的开发,给出了实现的结果.通过本平台的开发,在促进英语口语学习的同时,也为类似移动学习平台的设计与开发提供了借鉴.

关键词:英语口语; 移动学习; Android

中图法分类号:TP18 **文献标识码:** A

Design and realization of oral English mobile learning platform based on Android

WANG Ling-yan¹, ZHANG Shi-dong², WANG Li-yan¹

(1. College of Foreign Language and Broadcasting, 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: As a new learning mode, mobile learning is attained more and more attention nowadays. According to the characteristics of oral English mobile learning and advantages of Android mobile phone, the design and realization of oral English mobile learning platform is studied in this paper. The design principle is proposed. The system structure and function module is designed. The system is developed and the software is demonstrated. With the development of the platform, the oral English study is supposed to be promoted and reference is provided for the design and development of similar mobile learning platform.

Key words: oral English; mobile learning; Android

0 引言

随着通信技术和互联网络的发展,移动学习作为一种新型教育方式,正受到越来越多的关注.它

以其学习时间灵活,学习内容短小、精炼且片段化等特点,开辟了学习的新理念,让学习者真正摆脱了时间和空间的限制,使任何人在任何时间、任何地点根据需要进行自主学习成为可能^[1].在教育改

* 收稿日期:2012-05-31

基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(11JK0303);陕西科技大学人文社会科学基金项目(ZX10-51)

作者简介:王凌燕(1976—),女,河南台前人,讲师,硕士,研究方向:公共英语教学和计算机辅助语言教学

革的背景下,移动教育作为一种全新的教育方式,必将成为传统教育的一种补充,其发展将充满活力。

随着国际化的日益增强和世界格局的变化,英语已经发展成为世界第一通用语言。而作为一门语言,英语的基本功能就是交流,所以,英语口语的学习非常重要。如何高效灵活地学习英语口语,已经成为广大英语教育工作者和英语爱好者关注的一个热点问题。而英语口语移动学习平台不失为一种帮助人们掌握英语口语的有效途径。本文拟结合英语口语学习的特点,开发出一个面向 Android 系统的英语口语移动学习平台,方便用户随时随地学习英语口语,进而达到推动全民学习英语的目标。

1 英语口语移动学习平台的设计与实现

1.1 平台的设计原则

1.1.1 学习要求

(1)用户为主体

基于 Android 的英语口语移动学习平台是一个运行在用户移动设备上的学习软件,没有人监督,需要用户自觉地学习。同时为用户开放灵活的学习时间和学习地点,让用户在任何时候、任何地点都可以进行英语口语的学习。

(2)充分发挥移动学习的优势

本英语口语移动学习平台充分应用移动设备的便携性、多媒体设备、实时定位能力等优势,为移动用户设计小粒度的英语口语学习。在展示口语对话的同时播放原声录音,让用户同时感受视觉和听觉的学习体验,为用户提供学伴互动功能,让用户之间可以相互交流。

(3)根据英语口语学习和移动学习的特点组织资源

移动学习具有学习时间分散、短小,学习内容精炼且片段化等特点,而英语口语是一门语言,需要在各个场合下使用特定的口语。针对以上特点,本系统按情景组织口语对话,提供各情景下的对话学习,内容短小且精炼,适合用户在短时间内学习。

1.1.2 技术要求

(1)平台采用成熟的 C/S 架构,客户端程序运行在 Android 移动设备上,服务器端程序运行在服务器上;

(2)客户端与服务器的网络通信采用 Http 协

议,数据传输使用 JSON 数据传输协议;

(3)适合不同水平的用户,操作简单,易于使用;

(4)重视学习资源的丰富性,及时为客户端更新学习资源。

1.2 平台的体系结构

根据平台的设计原则,结合基于 Http 协议的 C/S 结构,本平台的体系结构如图 1 所示。平台在逻辑上分为三层:服务器端数据服务层,服务器端功能模块层和客户端层。其中客户端层又分为客户端功能模块层和客户端数据服务层。

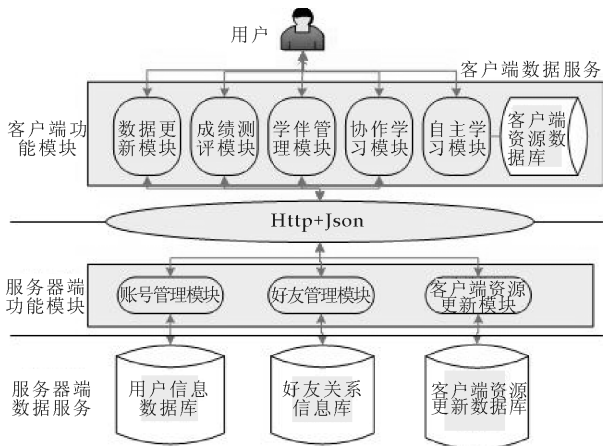


图 1 基于 Android 的英语口语移动学习平台体系结构模型

1.2.1 客户端功能模块层

这一层与用户直接交互,为用户提供的功能均在这里,主要是通过服务器的协助管理账号,利用本地学习资源数据库为用户提供英语口语学习功能。

1.2.2 客户端数据服务层

本层主要存储组织优良的学习资源,为客户端的学习功能提供数据服务。

1.2.3 服务器端功能模块层

本层主要是响应处理客户端发到服务器的请求并给客户端返回处理结果,协助客户端为用户提供学习功能。

1.2.4 服务器端数据服务层

本层主要保存用户信息、好友关系和客户端学习资源更新等数据,为客户端提供必要的的数据协助。

2 平台功能模块设计与实现

根据以上提出的平台体系结构模型,本文设计的移动英语口语平台的主要功能如图 2 所示.下文将对平台体系结构模型中的客户端功能模块层进行详细分析和设计,并给出实现的效果.

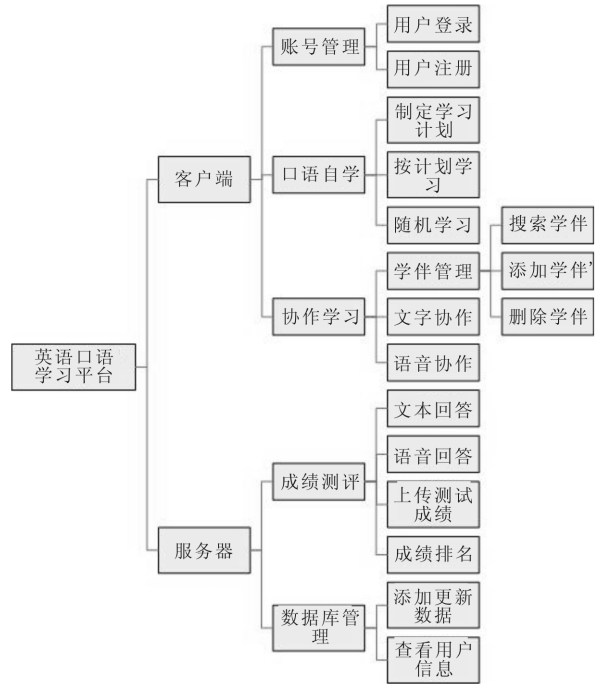


图 2 平台功能结构图

2.1 账号管理模块

账号管理模块包括用户登录和注册两个功能. 用户登录时,要求用户正确输入登录名和密码,由客户端检查格式后发送到服务器请求登录,服务器验证后将登录结果返回客户端,客户端根据返回的结果做出相应的动作,如图 3(a)所示.

用户注册时,要求用户正确输入注册名、密码和密码确认,由客户端检查格式后发送到服务器请求注册,服务器执行注册动作,并将注册结果返回客户端,客户端再根据返回的注册结果做出相应的动作,如图 3(b)所示.

在登录或注册成功的同时,后台会打开一个获取 GPS 信息的服务^[2],该服务取得用户当前位置的经纬度并上传到服务器,用于查找学伴时确定距离.

2.2 口语自学模块

口语自学模块为用户提供以情景为单位的对话学习功能,其中包括按计划学习和随机学习两个学习模式.按计划学习是按用户编辑好的学习计划进行口语学习,如图 4(a)所示;随机学习是列出所



(a) 用户登录界面 (b) 用户注册界面

图 3 账号管理模块界面图

有情景,用户点击选择其中感兴趣的情景项进行学习,如图 4(b)所示. 用户开始学习后,软件会在展示对话文本的同时播放对话语音,让用户可以跟读,从而学习更地道的英语口语.



(a) 按计划学习界面效果图 (b) 随机学习界面效果图

图 4 口语自学模块效果图

为了提高处理的速度,所有语音资源都是以二进制数组形式保存在本地数据库中,需要播放语音时再从数据库中取出,写入临时文件,再由播放器播放临时文件^[3]. 音频文件在 SQLite 数据库中的存储和还原的相关代码如下:

```
//将语音文件转化为二进制数组
private ContentValues getVoiceFromFile (String
filePath) {
    ContentValues value = new
ContentValues();
    InputStream inStream = null;
    try {
        inStream = context. getAssets(). open
(filePath);
        ByteBuffer byteByteBuffer=
```



```
new ByteBuffer(500);
    int b;
    while ((b = inStream.read()) != -1)
    {
        byteArrayBuffer.append(b);
    }
    value.put(SENTENCE_COLUMNS
[4], byteArrayBuffer.toByteArray());
    } catch (IOException e) {
        e.printStackTrace();
    }
    return value;
}

//将语音数据保存到数据库
private void insertVoice(String filePath, int id) {
    myLiteDataBase
        .update(TABLE_NAME_SENTENCE,
getVoiceFromFile(filePath),
    SENTENCE_COLUMNS[0] + "=?",
    new String[]
    { String.valueOf(id) });
}

//从数据库中取出二进制数组后存为临时文件,再播放临时文件
private String getTempFilePath(int position) {
    sentenceCursor.moveToPosition(position);
    byte[] voice = sentenceCursor.getBlob
(4); //取出二进制数组
    File file = null;
    try {
        file = File.createTempFile("voice_
cache", ".mp3");
        if (!file.exists()) {
            file.createNewFile();
            Log.i("FILE", "Create");
        }
        FileOutputStream fos = new FileOutput-
Stream(file);
        fos.write(voice);
        fos.close();
    } catch (IOException e) {
```

```
        e.printStackTrace();
    }
    String filePath = file.getAbsolutePath();
    Log.i("CacheFile", filePath);
    return filePath;
}
```

2.3 协作学习模块

协作学习模块主要是提供用户之间相互交流的功能,用户之间可以进行文本交流和语音交流,如图 5 所示.用户之间可以交流分享学习经验,请教问题等.



图 5 学伴界面效果图

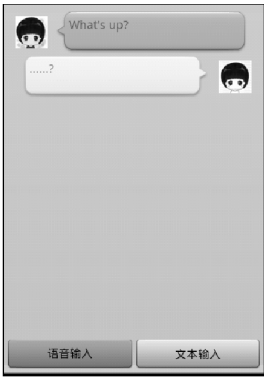


图 6 口语测评界面效果图

2.4 口语测评模块

为了便于用户及时掌握自己的学习效果,并根据学习效果调整学习计划以达到更好学习效果,我们设计了口语学习测评模块,测评模块分为语音测评和文字测评,如图 6 所示.考虑到采用语音回答问题更能检验用户口语的学习效果,专门设计了语音测评模块,其中语音输入是调用 Google 的语音识别组件,再在模块中获取识别结果即可,相关的源代码如下:

```
//调用 Google 语音识别组件
private void getAnswerByVoice() {
    PackageManager packageManager = getPack-
ageManager();
    List<ResolveInfo> activities = packageMan-
ager.queryIntentActivities(
        new Intent(RecognizerIntent.ACTION_
RECOGNIZE_SPEECH), 0);
    if (activities.size() > 0) {
        Log.i("ACTION _ RECOGNIZE _
SPEECH", "EXIST");
    } else {
```

```
Log.i("ACTION_RECOGNIZE_SPEECH", "NOT_EXIST");
}
try {
    Intent intent = new Intent();
    intent.setAction(RecognizerIntent.ACTION_RECOGNIZE_SPEECH);
    intent.putExtra(RecognizerIntent.EXTRA_LANGUAGE_MODEL,
        RecognizerIntent.LANGUAGE_MODEL_FREE_FORM);
    intent.putExtra(RecognizerIntent.EXTRA_LANGUAGE, "en-US");
    intent.putExtra(RecognizerIntent.EXTRA_PROMPT, "Speak please!");
    startActivityForResult(intent, REQUEST_CODE_VOICE);
} catch (Exception e) {
    e.printStackTrace();
    showMessage("找不到语音设备。");
}
}

//从返回的 Intent 中取得识别结果
private String getVoiceAnswerFromIntent(Intent data) {
    ArrayList<String> result = data
        .getStringArrayListExtra(RecognizerIntent.EXTRA_RESULTS);
    String answer = "";
    if (result.size() > 0) {
        answer = result.get(0);
    }
    showMessage(answer);
    return answer;
}
```

用户在使用时,可以随意选择语音回答问题或文本回答问题,其中用户测评完成或中途退出时,可以上传本次测试成绩到服务器;查看学伴排名时,系统将用学伴最近一次上传的测评成绩进行从高到低的排名,并将排名结果展示给用户,以调动用户的学习积极性。

2.5 学习资源更新模块

学习资源更新模块是客户端为用户更新学习资源所留的接口,用户可以使用本功能随时丰富学习资源。

3 结束语

随着移动互联技术的不断发展、新的英语教育理念的出现,以及教师、教育机构、社会各界在实践探索中参与度的增加,国内将会涌现出更多高质量的移动英语学习平台,其必将成为方便广大师生进行英语教学的有力工具^[4]。笔者从设计开发角度对“基于 Android 的英语口语移动学习平台”进行研究,提出了平台的设计原则、体系结构、功能模块设计与开发关键技术,旨在探索现代移动通讯技术和英语口语学习的最佳结合点,力求在促进英语口语学习的同时,为类似移动学习平台的设计与开发提供借鉴作用,进而达到利用手机推进全民学习的目的。

参考文献

- [1] 詹青龙,张静然.移动学习的理论研究和实践探索—与迈克·沙尔普斯教授的对话[J].中国电化教育,2010,31(3):1-7.
- [2] 杨丰盛.Android应用开发揭秘[M].北京:机械工业出版社,2010:459-481.
- [3] 张仕成.基于 Google Android 平台的应用程序开发与研究[J].电脑知识与技术,2009,5(7):959-7 962.
- [4] 姚昱旻.基于 Android 的移动学习终端平台的开发与研究[D].湖南:中南大学,2008.

* 文章编号:1000-5811(2012)05-0151-04

基于 Web 数据库的高校体育网络 管理系统的开发与应用

庄希琛

(陕西科技大学 体育部, 陕西 西安 710021)

摘要:目前,很多高校都存在多校区体育管理松散的问题,为了更好地开展高校体育教学,有必要结合现代网络技术,研究开发出一种综合体育教学管理系统,使学校体育管理高效化.这种体育教学管理系统主要包含以下模块:竞赛管理、教务管理、系统管理、电子公告、专家咨询系统、健康测试系统、运动处方系统、营养健康系统等.预计该平台的运行,将可以极大地改善体育教学效果,使体育教学资源 and 研究成果有效融为一体,从而促进学生体质改善和提高.

关键词:网络; 数据库; 教学管理平台

中图法分类号:TP393 **文献标识码:** A

Based on the Web database of college sports network management system development and application

ZHUANG Xi-chen

(Department of Physical Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: At present, many universities are multi-campus, loose sports management. In order to better carry out the college physical education, it is necessary to combine the modern network technology, research and development a comprehensive physical education teaching management system. The school sports management system is efficient. It mainly consists of several modules: competition management, educational administration, systems management, electronic bulletin board, expert advice system, health testing system, exercise prescription system, nutrition and health systems. The operation of the platform is expected to effectively improve the sports teaching effectiveness, make sports teaching resources and research results effectively together as one, promote the improvement of students' physique.

Key words: network; database; teaching management platform

0 引言

在高等教育迅速发展的同时,给高校在办学理念、管理模式、资源配置、教学工作等方面提出了一个新的课题.学校体育是高等教育的一个重要组成部分,同样也面临着诸多新的问题.随着多校区的出现,学生在校人数的不断增加,使原本就存在的体育场地、教师人数不足的问题和矛盾更加突出.如何有效整合资源,提高管理工作效率,使高校体育工作蓬勃开展,是高校体育工作者面临的问题之

* 收稿日期:2012-05-20
基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(12JK0229); 陕西科技大学教学改革项目 (11JG66)
作者简介:庄希琛(1962—),女,江苏常州人,教授,研究方向:体育教学与管理

一.因此,我们有必要结合当前网络技术,研究开发出一种综合体育教学管理系统,设计信息共同渠道,使信息在体育系统内外部更好地传递.从而提高体育管理系统的功能,实现体育管理的目标^[1],促进高校教学管理现代化和信息化.

1 高校体育网络化管理研究现状及发展趋势

虽然目前关于校园网络化管理的理论和实践研究比较多,但是和体育有关的研究相对比较少.国外从六七十年代开始对校园管理信息系统进行研究,目前已经比较成熟.而我国高校在管理信息技术研究方面较晚,直至八十年代中期才开始进行校园网基础设施建设.关于管理信息的研究也随之发展,如李鸿的《高职院校实验教学网络化管理系统设计》、孙志宽的《计算机网络化管理在教学中的实践与应用》.

近年来,高等院校计算机网络化管理建设取得了不少成绩,但有些方面仍处于探索阶段.这迫切需要管理者转变教育思想观念,理论联系实际,进一步加强计算机网络化管理在高等院校中的作用.

当前我国关于体育网络化管理的研究比较少.调查发现虽然已经开发出了教学管理软件相关的各种健康评价系统和健身指导系统,但也仅仅局限于某一个单位或某个方面的单纯评价,如田径运动会管理系统、球类竞赛管理系统、学生体质评价系统等,但如何有效地把他们融合为一体,提高工作效率是本研究的主要目标之一.

目前,基于 web 的网络教学平台相对比较成熟,也取得了相应的应用成果,但是关于体育管理的应用研究很少,不同的网络教学管理应具有不同的设计要求和实施方案.基于 web 数据库的体育网络教学平台是以目前高校体育教学实际情况为基础,有针对性地开发的一套网络管理系统软件^[2].它基于现有计算机网络技术的发展,目的是改进管理模式,提高高校公共体育教学、群体竞赛等现代化水平.

使用该管理系统,可以实现对体育管理中体育教学、学生体质测试、群体竞赛、体育场馆设备、体育教师、体育经费、体育图书资料等方面进行高效、准确地处理这种人—机交互系统^[3],力求能够及时、准确地反映高校体育教学管理中的各项工作的当前状态,并利用历史数据统计分析,从全局出发辅助体育各部门的管理,提高管理效率,进而提高其管理水平服务.

2 高校体育教学管理平台的基本设想

本研究依托校园网络信息化建设,构建迅捷化的高校体育管理系统.该系统是基于 Internet 网络的 web 管理平台,包含体育教学管理、体育教师管理、学生成绩管理、体育科研管理、体育场馆管理、体育经费管理、群体竞赛管理、专家咨询管理、健康测试管理、运动处方管理、营养健康管理等子系统.通过这种开发研究,力求创造出一个功能全面、实用价值高的体育教学管理软件,该软件可有效提高学校体育管理水平、决策水平,并可减轻体育教师的工作强度.

2.1 基本思路

结合校园网络技术,特别是 3G 技术的发展,对现有的研究成果进行整合归纳.在整体兼顾的基础上,利用现代计算机技术作为实现手段,结合网络技术开发一种教学管理平台,该平台是基于 Internet 环境下建立的多级对话菜单.学生进入主界面后选择相应的按钮,点击后录入相应的数据和信息.

本体育网络管理系统采用成熟的 B/S 结构体系^[4],借助 web 数据库的发展,使两者有效结合构建三层 B/S 体系结构;利用 ASP 技术,将体育管理与网络平台结合在一起,开发体育网络管理系统;引入了数据仓库技术,创新性地加入了分析模块,对体育管理结果进行分析,及时反馈,寻求最佳管理模式;在数据管理查询方面引入了多关键字查询和模糊查询新方法^[5].总体说来,符合体育网络管理系统的开发要求,在技术上是可行的.

与传统的体育管理模式相比,体育网络管理平台具有明显的优势,主要表现在:借助计算机网络技术的发展,跨越时空距离,现代 Web 技术可以实现跨平台的消息发布和信息浏览,而且可以实现动态交互管理,特别是网络教学管理平台中的教学管理使得多媒体教学成为可能,学生可以自己了解掌握学习进度;而且借助 Web 技术的互动交流可以使网上教学管理更容易实现以学生为主体的教学模式;此外,借助先进的数据挖掘技术分析模块,可以实现对学生阶段性学习效果的分析,从而改进教学方法手段,提高教学效果.

2.2 基本研究路线

采用文献资料、专家访谈、问卷调查等方法,广泛收集各种书刊已发表的有关体育管理系统的资料,充实数据库.

确定编制体育管理系统的设计指导思想,初步设置管理系统主要模块,每个模块应编订若干条内容,便于实施。

根据研究需要完善各种数据库,通过计算机技术搭建系统框架,模拟系统运行,积累完善系统,小范围应用,积累经验,改进系统建设,整合系统资源,大范围推广。

基本研究路线如图 1 所示。

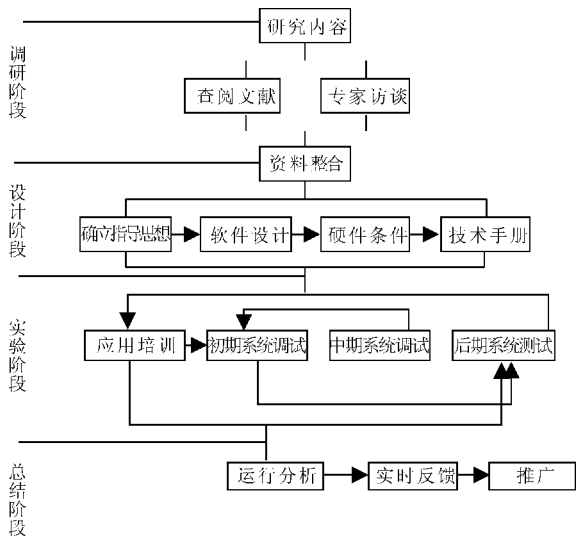


图 1 体育管理系统基本研究路线

2.3 体育网络管理系统功能介绍

体育网络管理系统基本构建成功后,主要实现以下基本功能;管理人员、教师、学生可以通过身份 ID 和密码登录系统,登录后系统显示用户信息并根据用户信息进入不同的操作界面,并根据分配的不同权限进行相应的操作和管理^[2]。

管理员权限能够对教学管理、体育教师管理、学生成绩管理、体育科研管理、体育场馆管理等信息进行查询、删除及修改,能够对群体竞赛等信息进行管理和公告发布。

学生通过教学平台,可以查看课程设置,进行课程选择,对体质测试结果进行查询,并按照测试结果通过运动处方系统寻求相应的锻炼计划。学生在日常锻炼过程中,对于遇到的问题可以在平台与老师同学进行讨论。

教师通过教学平台,可以查看学生的选课情况、练习情况、体质健康水平情况等,从而有针对性地安排调整教学计划,选择合适的教学方法手段。系统中完整的理论考试方便教师批改和反馈给学生,促进学生学习 and 掌握相应知识。

通过这种体育网络管理系统,可以把教学过程和学生的锻炼过程与效果,始终置于科学的监管

下,提高教师工作效率和学生锻炼效益,实现动态沟通,可以快速有效地对学生健康状态进行诊断和评价,同时给出合理有效的干预方法或手段。

3 体育网络管理平台解决的体育教学管理问题

3.1 解决多校区体育教学管理松散的实际问题

随着高校扩招的进行,目前很多高校都存在多校区,导致体育教学管理松散,体育教学教务管理也变得更加艰难^[3]。不同的年级在不同的校区上课,但是每学期末成绩统计分析要集中完成,增加了教师的工作强度,而且补考和重修的管理工作落实起来也比较困难。

群体竞赛活动也存在分散集中的实际困难,体育教学管理网络化平台的开发,可以实现跨时空,有效地解决多校区群体活动管理问题,提高管理质量与工作效率,对普通高等院校的群体竞赛管理具有重要的意义。

在技术层面上借助体育网络管理系统,实现体育教学的办公自动化与远程化,实现场地设施的动态管理,从而克服多校区的实际问题,提高资源利用水平,有效提高体育管理水平。

3.2 把学生体质测试和学生选课有效结合,解决学生选项课盲目性的问题

目前,高校体育课基本采用选项课教学,充分调动了学生锻炼的积极性,但是也存在学生选课后又因为身体条件的不适应而导致练习兴趣不高的问题。目前各高校每年对在校生都进行一次体质测试,储存了大量的数据信息。通过体育健康平台建设,可分析利用现有数据,使大学生了解自己身体状况,主动选择适合自己的体育选项课,从而达到有效改善提高身体机能,增进健康,全面增强体质的作用。同时,借助数据分析有针对性地调整教学大纲,对体育课程的设置进行优化整合,调整补充学生兴趣高又能增强学生体质的运动项目。

3.3 解决师生交流信息不畅通的问题

通过便捷的网络服务平台,对教师提出建议和要求,使教学过程处于一种动态的发展状态,面对不同的学生群体教师随时更新教学内容和教学方法。通过在线上报、查询,课件展示等手段,解决长期以来的师生交流渠道不畅通,使体育教师的教学管理真正处于一种动态的教学过程,缓解教师工作压力。

4 体育网络管理系统应用分析

4.1 体育教务管理应用分析

作为公共体育课教学,每年要面对教师排课、学生选课、学生成绩管理等一系列问题。常规体育成绩的管理主要停留在纸质化的水平,无法进行大量的数据成绩的分析 and 迅捷的成绩查询。目前,陕西科技大学使用教务管理系统可大大提高工作效率,具体表现在学生进校后根据通知要求,进入教学管理平台学生用户界面,进行个人信息注册登记,对体育课程设置要求等进行认真学习后,选择适合自己的运动项目,避免了人工分班的费时且不稳定的因素。

学生完成选项后,随后对教师进行选择,初步形成学生选择教师的基本框架,为进一步实现“三自主”教学奠定基础。在正常教学过程中,教师可以根据学生在线反馈问题及时调整教学方法手段,提高教学效率。课程结束后,学生在规定时间内对任课教师进行教学评价,并进行理论课考试,理论考试完成后成绩自动进入学生总评成绩,避免教师人工统计填报的麻烦。而且可以通过对学生成绩的详细分析,给出合理化建议,有利于调整考核内容和制定新的考核评价标准。

同时,系统自动筛选不及格学生并打印补考单,并根据考核结果建议是否设立重修班级,在学生考核成绩管理中,成功利用批量导入的模式,减少或避免逐一登录成绩而产生的错误。

通过对学生考试成绩和体质测试成绩的分析,系统自动给出学生营养调整建议和运动处方,直接给予学生第二轮选课建议,使教学工作和学生运动习惯有效延续。

4.2 竞赛管理系统应用分析

通过开发建设,陕西科技大学运动竞赛管理打破了传统的人工运动员申报和竞赛编排工作,解决了群体竞赛管理系统结构的框架;实现了田径运动会网上通知及报名、竞赛秩序册生成,群体竞赛的信息网上实时公布等一些列问题;提高了竞赛管理效率,通过高效竞赛管理系统的运行。

陕西科技大学体育部每年直接举行学生竞赛12项,间接组织参与学生活动十余项,参加学生近万余人,有效促进了学校阳光体育运动的开展。因此获得陕西省教育厅阳光体育活动二等奖一项,群

体活动先进组织奖一项。

结合校园网络信息化发展,通过后期建设,将所有群体竞赛管理网络化,重点解决面向学校管理应用与体育竞赛数据的共享及外部数据的利用、采集与传输等关键性问题,从而提高工作效率。由群体活动参与者和管理者通过远程计算机实时沟通,并将数据传输至终端服务器,最终提高群体活动的高速有效性。

5 结论

(1)通过研究,初步开发本土化的体育教学网络管理平台,构建本单位特色的管理体系、方法体系、评价体系,使体育教学资源 and 研究成果有效地融合为一体。

(2)平台的运行,特别是健康评价系统和健身指导系统,可以快速有效地对学生的健康状态进行诊断和评价,同时给与合理有效的干预方法手段,促进学生体质的改善及提高。

(3)通过便捷的网络服务平台,学生可以对教师提出建议和要求,使教学过程处于一种动态的发展状态,面对不同的学生群体,教师可随时更新教学内容和教学方法。

(4)经过系统建设及初步运行,已经提高了陕西科技大学学生体育教学管理水平,减轻了教师工作量,实现了高效快捷地为学生提供健康服务。目前,陕西科技大学体育课考核评价更加规范,学生体质测试优秀率在15%以上,合格率达90%以上。

参考文献

- [1] 李军岩. 基于熵、耗散结构的体育管理系统演化研究[J]. 沈阳体育学院学报, 2008, 27(2): 54-56.
- [2] 杜云. 基于.NET高校体育远程管理系统网络型软件的开发研究[J]. 西安体育学院学报, 2009, 26(4): 505-507.
- [3] 施家瑜. 普通高等院校体育学科多校区网络化管理研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2010.
- [4] 尹天安. 基于www的高校课外体育管理系统的设计[P]. 首都体育学院学报, 2003, 15(1): 126-128.
- [5] 陈妍妍. 普通高校体育网络教学平台的设计与实现[D]. 北京: 北京邮电大学, 2009.