

* 文章编号:1000-5811(2010)02-0001-05

ULTRAFILTRATION OF PUMPKIN POLYSACCHARIDES ENHANCED WITH ULTRASONIC

FU Xiao-qin, LI Lin, WANG Wen-zong, CHEN Ling, LI Bing

(School of Light Industry and Food Sciences, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: By introducing ultrasonic in the ultrafiltration process, a pilot ultrasonic-enhanced ultrafiltration system was developed and was used to concentrate pumpkin polysaccharides. The effects of ultrasonic frequency and power as well as operation temperature and pressure on the ultrafiltration properties were then investigated. The results indicate that: (1) ultrasonic effectively overcomes the membrane fouling and improves the permeation flux and rejection, after an ultrafiltration for 120 min, the permeation flux decreases by less than 11%, while that without ultrasonic enhancement by 30%; (2) the average membrane flux and rejection both increase with ultrasonic power; (3) low-frequency ultrasonic is superior to the high-frequency one in terms of enhancing the ultrafiltration; (4) the ultrafiltration of PP can be enhanced more greatly at low pressure and high temperature.

Key words: ultrasonic; ultrafiltration; pumpkin polysaccharide; permeation flux

CLC Number: TQ028

Document Code: A

0 Introduction

Pumpkin, a kind of widely-planted crop in China, possesses many biological functions. It is generally used as a vegetable or dried as crude food material. Due to its insufficient processing, the economic benefit of pumpkin is relatively low. It is necessary to find a way to the effective utilization of pumpkin and to the improvement of its additional value.

Pumpkin polysaccharide (PP) is an important functional active component in pumpkin. It has been widely used in the fields of medicine and health care due to its good hypoglycemic effect and strong immunity-improving and blood lipid-reducing ability^[1,2]. As the traditional production method of PP, namely the water extracting-alcohol precipitating method, is of high energy consumption and cost as well as low efficiency, in recent years, some researchers adopted ultrafiltration method to separate and purify PP^[3]. However, serious concentration polarization and membrane fouling may occur during the ultrafiltration because PP is of high relative molecular mass and PP solution is of high viscosity. In order to solve this problem, some methods are proposed to enhance the ultrafiltration process, such as the enhancement with physical fields. And, due to its wide adaptability and safety, more and more attention is paid to ultrasonic enhancement.

As for the ultrasonic enhancement of ultrafiltration, some works had been reported. Kobayashi *et al*^[4] adopted ultrasonic with 28 kHz and 8~33 W to enhance the ultrafiltration of peptone and found out that ultrasonic can effectively overcome the membrane fouling and enhance the ultrafiltration. Similar results had been obtained from the ultrafiltration of peptone by Chai *et al*^[5] at various ultrasonic fre-

* 收稿日期:2010-01-25

作者简介:傅晓琴(1972—),女,江西省高安市人,在读博士生,研究方向:糖类物质及其药物的制备与生物利用

基金项目:广东省教育厅产学研基地科技成果转化重大项目(cgzhzd0704),广东省科技攻关项目(2007B020801001),广东省自然科学基金研究团队项目(05200617)

quency and power. Moreover, in Muthukumaran's research on the ultrafiltration of leucosin^[6], the membrane flux was found to increase by 1.2~1.7 times. All these results indicate that ultrasonic is effective in enhancing the ultrafiltration of biological macromolecules. In order to promote the industrialization of PP and the application of ultrasonic enhancement technology, this paper introduces ultrasonic field in the ultrafiltration process, and develops a pilot ultrasonic-enhanced ultrafiltration system to concentrate pumpkin polysaccharides. By analyzing the effects of ultrasonic parameters and operation parameters on the ultrafiltration properties, the mechanism of ultrasonic enhancement is investigated.

1 Materials and Methods

1.1 Main materials and equipment

The main materials and equipment used in the investigation are as follows:

Crude PP: purchased from Tai'an Zhonghui Plant Biochemical Co., Ltd.. Polysulphone (PS) membrane: with a molecular cut-off of 30 000, purchased from Shanghai Filter Co., Ltd.. 3,5-dinitrosalicylic acid: analytical reagent, purchased from Shanghai Richjoint Chemicals Co., Ltd.. Phenol: analytical reagent, purchased from Guangdong Shantou Guanghua Chemicals Co., Ltd.. Other chemical are all analytical reagents. PCS-type UV-2102 UV-Vis spectrophotometer: produced by UNICO (Shanghai) Instruments Co., Ltd.. Pilot ultrasonic-enhanced ultrafiltration system: self-developed.

1.2 Experimental methods

1.2.1 Ultrafiltration method

The self-developed ultrafiltration system was used to perform experiments. In the ultrafiltration, 10 L of crude PP solution was fed in the system, and the ultrasonic generator was simultaneously opened to form an ultrasonic field in the membrane chamber. The ultrafiltration properties were measured with membrane flux and rejection at various pressure, temperature, ultrasonic frequency and power.

1.2.2 Calculation of membrane flux

Membrane flux is calculated as follows:

$$J = \frac{Q}{A \cdot t} \quad (1)$$

Where J is the membrane flux ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), Q is the volume of permeate (L), t is the ultrafiltration time (h) and A is the effective membrane area (m^2).

1.2.3 Calculation of membrane rejection

Membrane rejection is an important index representing the rejection performance of membrane. It is calculated according to Equation (2):

$$R_a = (1 - C_p / C_b) \times 100\% \quad (2)$$

Where R_a is the membrane rejection (%), C_p is the mass concentration of the crude solution (mg/mL) and C_b is the mass concentration of the permeate (mg/mL).

2 Pilot Ultrasonic-Enhanced Ultrafiltration System

2.1 System procedure

The self-developed pilot ultrasound-enhanced ultrafiltration system is a kind of automatic electromechanical equipment with a crude filtration loop, two ultrafiltration loops, a cleaning loop and a heat-exchange loop. The control module of the system provides a human-machine interface, and is of the functions of dynamic simulation and on-line display. An industrial computer is used as the host computer and SIEMENS S7-200 PLC is used as the slave computer to implement a layered automatic control. The process parameters such as temperature and pressure can be detected on line by the sensors distributed in the loops and the control signals can be fed back in real time. Thus, the automation degree and ultrafiltration efficiency of the system are both greatly improved.

Fig. 1 illustrates the flow chart of the ultrafiltration system. Fig. 2 is the photograph of the system.

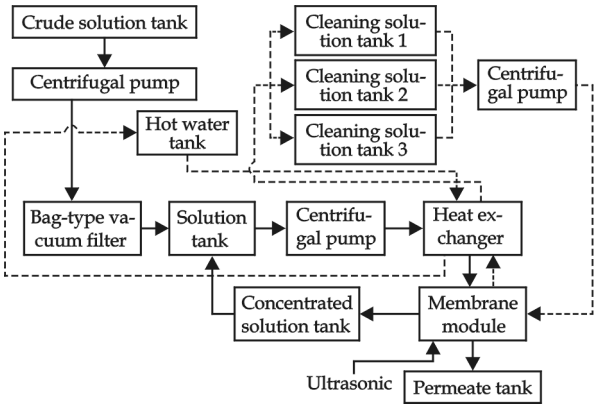


Fig. 1 Flow chart of the self-developed system



Fig. 2 Photograph of the self-developed system

2.2 Ultrafiltration membrane module with ultrasonic enhancement

Membrane module is the most important component of an ultrafiltration system. In the developed system, nine ultrasonic resonators are uniformly distributed on the upper metal panel of the plate membrane module. Thus, ultrasonic can directly affect the liquid in the chamber. Fig. 3 shows the overhead view of the membrane module with ultrasonic resonators.

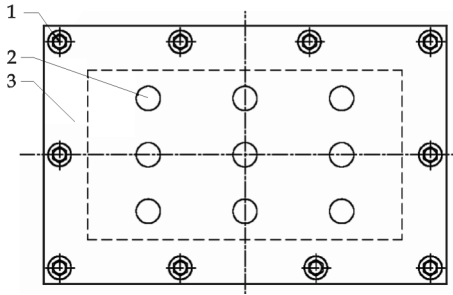


Fig. 3 Overhead view of the membrane module

1-stud; 2-ultrasonic resonator; 3-module panel

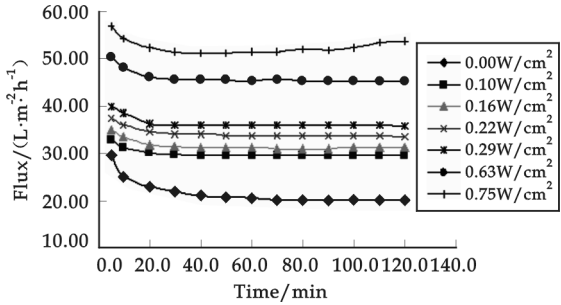


Fig. 4 Variation of membrane flux with time at different ultrasonic powers

The main parameters of the ultrasonic generator are as follows: input voltage, 220 V; working current, 0.4~0.9 A; output frequency, 28 and 40 kHz; working temperature, 0~50 °C; relative working humidity, less than 80%. Both the output frequency and the duty cycle of the generator can be automatically or manually adjusted.

3 Results and Discussions

3.1 Effect of ultrasonic power on ultrafiltration properties

Fig. 4 shows the variation of membrane flux with ultrafiltration time at different ultrasonic powers. The experiments were performed for 1.2% crude PP solution with a flowrate of 500 L/h at 0.45 MPa and 45 °C. It can be seen from Fig. 4 that, during the ultrafiltration with or without ultrasonic enhancement, the membrane fluxes all decrease with time; and that, with ultrasonic enhancement, the decrease amplitude of flux in the whole ultrafiltration process obviously reduces. After the ultrafiltration for 120 min, the flux decreases by about 30% without enhancement but only by less than 11% with enhancement.

Concentration polarization and membrane fouling are two problems that affect the ultrafiltration property. With the prolonging of ultrafiltration time, the concentration polarization becomes more and more serious, many PP macromolecules deposit on the membrane surface to form a gel layer^[7], which

results in the decrease of flux. As a kind of mechanical wave, ultrasonic is of high energy. When it propagates in liquid, ultrasonic cavitation may occur, bubbles with large amount form. The bubbles experience a process from formation to expansion and further to rupture. The rupture of bubbles causes intensive agitation to the liquid^[8], which smoothens the PP gel layer and cleans the membrane holes. Thicker the gel layer is, more obvious of the loosening effect of ultrasonic. Thus, the ultrasonic enhancement effect becomes stronger with the ultrafiltration time.

3.2 Effect of ultrasonic frequency on ultrafiltration properties

The ultrasonic enhancement of ultrafiltration relays on not only the ultrasonic power but also the frequency^[9]. Figs. 5 and 6 show the variations of average membrane flux and rejection with ultrasonic power at different frequencies. The experiments were performed for 1.2% crude PP solution with a flowrate of 500 L/h at 0.45 MPa and 45 °C for 120 min. As illustrated in Figs. 5 and 6, both the average membrane flux and the rejection increase with ultrasonic power, especially at a low ultrasonic frequency (28 kHz). It thus comes to the conclusion that the ultrasonic with low frequency is more effective in enhancing the ultrafiltration.

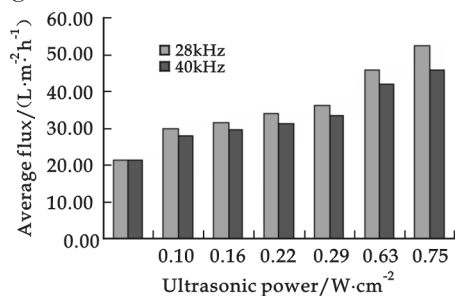


Fig. 5 Variation of average membrane flux with ultrasonic power at different frequencies

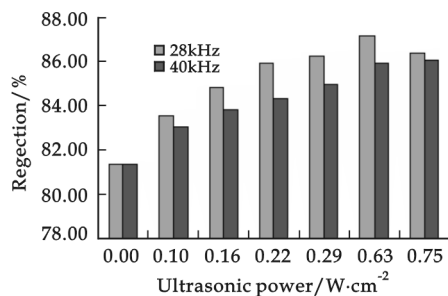


Fig. 6 Variation of membrane rejection with ultrasonic power at different frequencies

Ultrasonic cavitation is highly related to the frequency. At high ultrasonic frequency, the cavitation threshold increases, so that higher ultrasonic power is needed to form cavitation bubbles. In other word, at a constant ultrasonic power, bubbles are easier to form at low ultrasonic frequency^[10]. So, the enhancement of ultrafiltration with 28 kHz ultrasonic is more obvious.

It is also found that the average membrane flux at 0.75 W/cm² greatly increases while the rejection of PP suddenly decreases (see Figs. 5 and 6). This may probably due to the damage of PS membrane caused by ultrasonic vibration.

3.3 Effect of temperature and pressure on ultrasonic properties

In order to reveal the effects of temperature and pressure on the ultrasonic enhancement, some experiments were performed for 1.2% PP solution with a flowrate of 500 L/h at 0.45 MPa and 45 °C for 120 min, in which 28 kHz ultrasonic with a power of 0.63 W/cm² was adopted. The results are shown in Figs. 7 and 8.

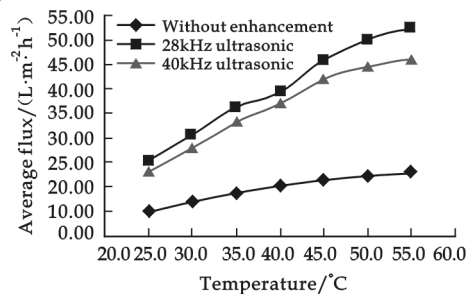


Fig. 7 Relationship between average membrane flux and temperature with ultrasonic enhancement

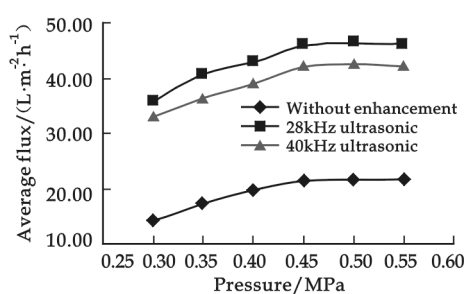


Fig. 8 Relationship between average membrane flux and pressure with ultrasonic enhancement

As shown in Fig. 7, the average membrane flux of PP approximately linearly increases with temperature, and the increase amplitude becomes higher at high temperature, which means that temperature is of a positive effect on the ultrafiltration and that high temperature is more helpful to the ultrasonic enhancement. From Fig. 7, it is also found that low-frequency ultrasonic is more helpful to the enhancement, which accords well with the conclusion drawn from Fig. 5.

Fig. 8 reveals the relationship between average membrane flux and ultrafiltration pressure. Similar to the phenomenon without ultrasonic enhancement, the average membrane flux with ultrasonic enhancement first increases with the pressure and then becomes approximately constant at 0.45 MPa. Moreover, it is found that, the increase amplitude of average membrane flux (as compared with that without ultrasonic enhancement) at low pressure is higher than that at high pressure, which means low pressure is more suitable for the ultrasonic enhancement.

4 Conclusions

In order to overcome the concentration polarization and membrane fouling during ultrafiltration, ultrasonic was introduced and a pilot ultrasonic-enhanced ultrafiltration system was developed, which was then successfully applied to the concentration of PP. From the experimental results, it can be found that:

(1) Ultrasonic effectively overcome the concentration polarization and membrane fouling and improves the membrane flux, especially at high ultrasonic power.

(2) Low-frequency ultrasonic is superior to the high-frequency one in terms of enhancing the ultrafiltration.

(3) Temperature is of a positive effect on the ultrafiltration and high temperature is more helpful to the ultrasonic enhancement of PP ultrafiltration.

(4) Low pressure is more suitable for the ultrasonic enhancement of PP ultrafiltration.

The application of ultrasonic enhancement technology to ultrafiltration has attracted more and more attention. Further researches may emphasize the enhancement mechanism and the coupling of ultrasonic parameters with operation conditions.

References

- [1] Fu C L, Tian H J, Cai T G, *et al.* Some properties of an acidic protein-bound polysaccharide from the fruit of pumpkin[J]. Food Chemistry, 2007, 100(3): 944-947.
- [2] Gong Hai-kun. Extraction and purification of pumpkin polysaccharides[J]. Food & Machinery, 2008, 24(6): 68-70.
- [3] Wu Jian-zhong, Guo Kai-ping. Concentrating and purifying polysaccharides of pumpkin with ultrafiltration method[J]. Food Research and Development, 2006, 28(2): 41-43.
- [4] Kobayashi T, Fujii N. Effect of ultrasound on enhanced permeability during membrane water treatment[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39(5): 2 980-2 981.
- [5] Chai X J, Kobayashi T, Fujii N. Ultrasound-associated cleaning of polymeric membranes for water treatment [J]. Separation and Purification Technology, 1999, 15(2): 139-146.
- [6] Muthukumar S, Kentish S E, Ashokkumar M, *et al.* Mechanisms for the ultrasonic enhancement of dairy whey ultrafiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2005, 258(1/2): 106-114.
- [7] Berg van den G B, Smolders C A. Flux decline in ultrafiltration processes[J]. Desalination, 1990, (77): 101-133.
- [8] Juang Ruey-Shin, Lin Kung-Hsuan. Flux recovery in the ultrafiltration of suspended solutions with ultrasound[J]. Journal of Membrane Science, 2004, 243(1-2): 115-124.
- [9] Thompson L H, Doraiswamy L K. Sonochemistry: science and engineering[J]. Industry Engineering and Chemistry Research, 1999, 38: 1 215-1 249.
- [10] Earnshaw R G. Ultrasound: a new opportunity for food preservation[C]. Povey, Mason, eds. Ultrasound in Food Processing. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1998: 183-192.

CHARACTERIZATION OF IRON(Ⅲ) HYDROLYSIS PARTICLES IN PULP BLEACHING PROCESS

ZHANG Xue-jin, LI You-ming, LIU Ming-you

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, National Engineering Research Center of Papermaking
& Pollution Control, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: “Fresh” iron(Ⅲ) and “aged” iron(Ⅲ) were used to simulate the existence of iron(Ⅲ) in pulp bleaching process. Particle size and distribution, phase composition, morphology, and structure of the particles precipitated from “fresh” iron(Ⅲ) and “aged” iron(Ⅲ) were examined. Particle size of “fresh” iron(Ⅲ) was nanoscale, 210 nm to 250 nm, and just a small increase with the increase in pH. And density and volume distribution of “fresh” iron(Ⅲ) presented a bimodal distribution. The particle size of “fresh” iron(Ⅲ) with water bath at 70 °C for 1 hour was larger than 250 nm, and reached 1 620 nm at pH 13. Particle size of “aged” iron(Ⅲ) was largest, about 10 μm. The results of IR, XRD and SEM-EDS revealed the hydroxide and oxides formed in iron(Ⅲ) hydrolysis and aging process. “Fresh” iron(Ⅲ) in hydrolytic process didn’t crystallize, and macroscopic molecular formula could be taken as $\text{Fe}_{29.1}\text{O}_{17.2}(\text{OH})_{52.9}$. Crystal Hematite was formed in “aged” iron(Ⅲ) and macroscopic molecular formula could be taken as $\text{Fe}_{34.7}\text{O}_{38.8}(\text{OH})_{26.5}$.

Key words: “fresh” iron(Ⅲ); “aged” iron(Ⅲ); particle size; volume distribution; IR; XRD; SEM-EDS

CLC Number: TS745

Document Code: A

0 Introduction

The presence of iron-containing colloids and particles in water is widely understood in many industry processes. In process water of pulping systems, iron(Ⅲ) is derived mainly from the wood used as raw material, refining, corrosion of process equipment, partly from recycle water, fresh water, and pulping and bleaching chemicals. Iron(Ⅲ) may be aging under pulping environment^[1], and present as finely dispersed colloidal particles of hydrated oxides or hydroxide^[2]. In fact, there are hardly any dissociative transition metal particles smaller than 0.45 μm^[3], which implies hardly any free “fresh” iron(3) ions were left. In bleaching process, iron(Ⅲ) are present in different states, such as “nonequilibrium” suspended particles, oligomer dynamic equilibrium with carboxylic groups of fibre by means of ion exchange, and oligomer chelated with residual lignin by forming coordinate bond with phenolic groups^[4,5]. Hydrolysis of iron(Ⅲ) plays an important role in the cellulose fiber adsorption and hydrogen peroxide catalytic decomposition, e. g. primary nucleation particles from hydrolysis of iron(Ⅲ) is adsorbed on fibers by ion exchange, while larger suspended particle from hydrolysis of iron(Ⅲ) is just trapped within the fiber lumens. In addition, amorphous hydrolysis products of iron(Ⅲ) are more activate to

* 收稿日期:2010-01-15

作者简介:张学金(1980—),男,山东省青岛市人,在读博士生,研究方向:制浆清洁生产与污染控制
项目项目:国家自然科学基金项目(20776055),教育部“长江学者和创新团队发展计划”项目(IRT0552)

catalytic decomposition of hydrogen peroxide. As a results, understanding the properties of iron(Ⅲ) colloids formed in pulping process may lead to better enrichment control and removal, as well as a reduction of invalid decomposition of hydrogen peroxide.

In pulping process, iron(Ⅲ) gives rise to two hazards. First, iron(Ⅲ) can adsorb or aggragate on fiber, and lead to brightness reversion. Second, iron(Ⅲ) accumulated in bleaching process can induce invalid decomposition of oxygen-based bleach, whether they are free or adsorbed on fiber. In fact, “fresh” iron(Ⅲ) and “aged” iron(Ⅲ) induce different influence on catalytic decomposition of hydrogen peroxide and adsorption on fiber in pulping process. In order to understand influence of iron(Ⅲ), certain physical properties of “fresh” iron(Ⅲ) and “aged” iron(Ⅲ) have modern significance, such as particle size distribution of “fresh” iron(Ⅲ) and “aged” iron(Ⅲ) particles with various pH, and transformation between hydroxide and hydrated oxides of iron(Ⅲ). The basic information for process flow is lacking in the literature, most likely due to the technical challenges in the measurement of these parameters for submicrometer colloids.

The formation of iron colloids is a complex issue in process flow, involving hydrolysis of the elemental iron through a series of steps to form primary nucleation particles (PNPs) and oxidation of PNPs with dissolved oxygen. The PNPs may dissolve, grow into some unstable colloids quickly, flocculate, and form some larger particles, “aged” iron(Ⅲ), with parts of $-OH$ substituted by $-O-$ bonds^[6]. PNPs originate from “fresh” iron(Ⅲ) are typically in the submicrometer size range and require sophisticated analytical techniques for characterization, while oxide and flocculate, “aged” iron(Ⅲ), is much larger, visible to the unaided eye. The PNPs of “fresh” iron(Ⅲ) colloids can studied well with Photon Cross Correlation Spectroscopy(PCCS) and Photon Correlation Spectroscopy. (PCS) technique^[7].

In order to control iron accumulation in process flow and reduce invalid decomposition of hydrogen peroxide, this work is to characterize iron(Ⅲ) hydrolysis particles, the particle size distribution of “fresh” iron(Ⅲ) and “aged” iron(Ⅲ) versus pH by Photon Cross Correlation Spectroscopy(PCCS) or Laser Light Diffraction technique(LLD), and the structure of the particles formed from “fresh” iron(Ⅲ) and “aged” iron(Ⅲ) by Infra-red spectrum(IR), Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive spectrum(SEM-EDS), and X-ray Diffraction(XRD).

1 Experimental

1.1 Chemical and materials

The chemicals used were of analytical reagent without purified. Ammonium ferric sulfate were supplied by Guangzhou Dongjiang Chemical Corporation Company (China). The water used was Milli-Q deionized water ($18.2 M\Omega \cdot cm$), and standard solutions of NaOH were prepared used for adjusting pH.

Stock standard solution of “fresh” iron(Ⅲ) solution was prepared by dissolving the appropriate Ammonium Ferric Sulfate in Milli-Q deionized water. “Aged” iron(Ⅲ) solution was prepared by dissolving the appropriate Ammonium Ferric Sulfate in Milli-Q deionized water at pH 6.5 and boiling for 3 h^[8].

1.2 Methods

The amount of “fresh” solution was determined by Flame Atomic Absorption Spectroscopy(AAS) with WFX-1C Absorption Spectrograph. The particle size distribution with 20 ppm “fresh” iron was measured by Photon Cross Correlation Spectroscopy(PCCS) with Malvern ZEN3600 laser particle nano-size & potential analyzer, and the particle size distribution of “aged” iron(Ⅲ) solution was measured by

Laser Light Diffraction technique(LLD) with Mastersizer 2000.

The samples of “fresh” iron(Ⅲ) and “aged” iron(Ⅲ) was concentrated by centrifugation and freeze-dried. And infrared spectra of the freeze-dried samples were recorded with IR with a SP2000(Pye Unicam Ltd) infrared spectrophotometer in the range 400 to 4 000 cm⁻¹ at room temperature. The samples of iron(Ⅲ) were also measured by SEM-EDS and XRD.

2 Results and Discussion

2.1 Determination of particle size and density and volume distribution of “fresh” iron(Ⅲ)

Tab. 1 Hydrodynamic diameter of “fresh” iron(Ⅲ)

pH	Hydrodynamic diameter /nm	Hydrodynamic diameter with water bath, 70 °C, 1 h /nm
3	210	267
10	212	272
11.7	214	275
12.5	235	507
13	244	1 620

To verify system performance, the particle size of 20 ppm “fresh” iron solution was measured with various pH. The reseults were contained in Tab. 1. The particle size of “fresh” iron(Ⅲ) were similar under pH 11.7, about 210 nm to 220 nm. Above pH 12, a small increase in diameter was measured in-creasing with pH. The particle size of “fresh”

iron(Ⅲ) with water bath at 70 °C for 1 hour increased by different degrees. Strong flocculation phenom-ena was generated, and the particle size increased to 1 620 nm at pH 13.

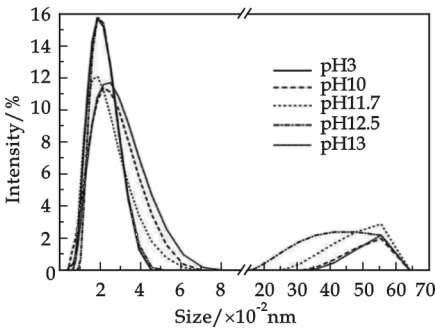


Fig. 1 Density distribution of “fresh” iron(Ⅲ) colloids

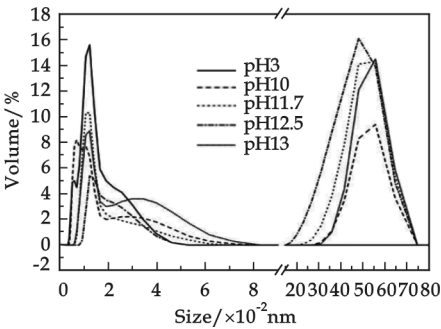
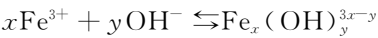


Fig. 2 Volume distribution of “fresh” iron(Ⅲ) colloids

Fig. 1 presented the Photon Cross Correlation Spectroscopy density distribution for “fresh” iron. No high intensity signals were observed beyond 800 nm at pH 3. With alkali solution added, some high in-tensity signals were observed bwtween 2 000 nm to 7 000 nm above pH 10. Volume distribution of “fresh” iron(Ⅲ) colloids in correlation with pH were performed as described in Fig. 2. As similar with density distribution, volume distribution was just between 0 to 800 nm at pH 3. A bimodal distribution was also shown, one in 0 to 800 nm and the others between 2 000 nm and 8 000 nm when the pH value was above 10. The results could be explained by coagulation process of iron(Ⅲ) PNPs with alkali added. An individual iron-hydroxide colloid may be described by



Colloids may be formed that have different total x and y , and they may be composed of one of sev-eral ferric hydroxide species known in basic solutions^[9]. A part of primary nucleation particles grow into some unstable colloids quickly, flocculate, and form some larger particles. As a result, the hydrody-namic diameter increased with pH increasing and a bimodal distribution was formed.

The results of XRD phase analysis of iron(III) precipitates were given in Fig. 5 and Fig. 6. Both of the samples showed rather sharp or little broadened XRD lines. The phases present in the samples were identified according to the powder diffraction data contained in the PDF cards. XRD powder patterns of “fresh” iron(III) was ascribed to Thenardite, PDF # 37-1465. Hardly any strong line of iron(III)-containing compounds were present in Fig. 5. It indicated the “fresh” iron(III) in hydrolytic process didn't

crystallize, and only sodium sulfate in solution crystallized. Iron(Ⅲ) was in the form of amorphous structure in the “fresh” iron(Ⅲ) precipitates. XRD powder patterns of “aged” iron(Ⅲ) was Ascribed to Hematite, PDF# 33-0664, shown in Fig. 6. The result could be explained hydrolysis, aggregate, oxidize and crystallize of iron(Ⅲ) in aging process.

2.5 SEM-EDS of “fresh” iron(Ⅲ) and “aged” iron(Ⅲ)

The SEM images and EDS spectra for iron(Ⅲ) precipitates surface were shown in Fig. 7 and Fig. 8. Iron(Ⅲ) precipitates were flocculated in the process of concentration and centrifugation. Precipitates of “fresh” iron(Ⅲ) were in form of rectangle, and precipitates of “aged” iron(Ⅲ) showed an irregular surface. Although the size of the iron(Ⅲ) precipitates, “fresh” iron(Ⅲ) and “aged” iron(Ⅲ) were similar, the EDS spectra gave an interesting finding. EDS is a very useful tool for identifying elements on

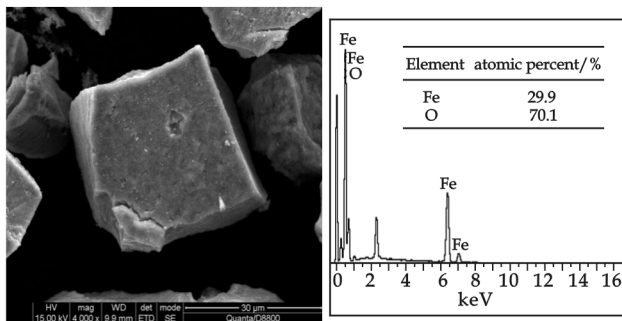


Fig. 7 SEM images at $\times 4\,000$ magnification and EDX spectra of “fresh” iron(Ⅲ)

the solid surface. As we know, iron(Ⅲ) precipitates mainly contained Fe, O, and H element. Fe/O atomic ratio of “fresh” iron(Ⅲ) precipitate was 29.9 : 70.1, and macroscopic molecular formula can be taken as $\text{Fe}_{29.9}\text{O}_{70.1}$ (OH)_{52.9}. Fe/O atomic ratio of “aged” iron(Ⅲ) precipitate was 34.7 : 65.3, and macroscopic molecular formula can be taken as $\text{Fe}_{34.7}\text{O}_{65.3}$ (OH)_{26.5}. As indicated by XRD spectra and IR of “aged” iron(Ⅲ), crystal Hematite was formed in “aged” iron(Ⅲ), as well as “fresh” i-

ron(Ⅲ) hydroxides in amorphous form. Based on these findings, one could conclude that aging process of “fresh” iron(Ⅲ) was an oxidation and a phase inversion process.

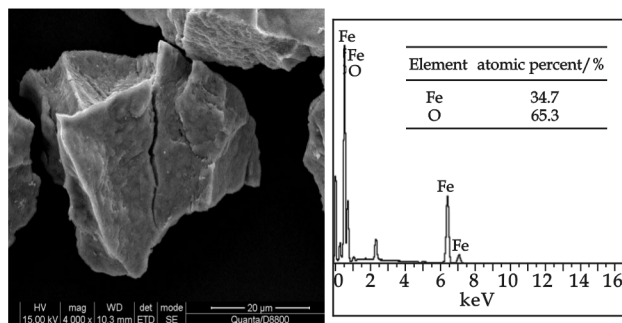


Fig. 8 SEM images at $\times 4\,000$ magnification and EDX spectra of “aged” iron(Ⅲ)

3 Conclusion

This study revealed the particle size and distribution with pH, phase composition, morphology, and structure of the particles precipitated of “fresh” iron(Ⅲ) and “aged” iron(Ⅲ) to simulate morphological diversity of iron(Ⅲ) in pulp bleaching process. By spectroscopic techniques involving Photon Cross Correlation Spectroscopy(PCCS) and Laser Light Diffraction technique(LLD), the particle size and den-

sity and volume distribution of “fresh” iron(Ⅲ), water bath at 70 °C for 1 h, and “fresh” iron(Ⅲ) were characterized. Density and volume distribution of “fresh” iron(Ⅲ) presented a bimodal distribution, while “aged” iron(Ⅲ) didn’t, which indicated that “aged” iron(Ⅲ) had already hydrolyzed during aging process, and already formed hydrated oxides/hydroxides suspension. The results of IR, XRD and SEM-EDS revealed that “Fresh” iron(Ⅲ) in hydrolytic process didn’t crystallize, and “aged” iron(Ⅲ) in hydrolytic process crystallized.

References

[1] J. L. Colodette, S Rothenberg, C. W. Dence. Factor affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and

- chemimechanical pulps. part I : hydrogen peroxide stability in the absence of sodium silicate[J]. J. Pulp Paper Sci. , 1988,14 (6): 126-132.
- [2] Josef Gierer, Kerstin Jansbo, Torbj • Reitberger. Formation of hydroxyl radicals from hydrogen peroxide and their effect on bleaching of mechanical pulps[J]. J. Wood Chem. Tech. , 1993,13(4): 561-581.
- [3] David J. Deeble, Suresh Das, Clemens von Sonntag. Chemistry of colloidal manganese dioxide 2. reaction with and $O_2^- \cdot$ and H_2O_2 (pulse radiolysis and stop flow studies)[J]. J. Phy. Chem. , 1985,89: 5 779-5 783.
- [4] P. S. Bryant. Metals Management in the Fiberline[C]. Submitted to 1996 Tappi Minimum Effluent Mill Symposium, Atlanta, Georgia: Tappi Press, 1996, 22-24.
- [5] Li Youming, Chen Zhonghao, Liu Mingyou. Accumulation states of non-process metal elements in non(less)-pollution bleaching process[J]. China Pulp & Paper, 2004,23(4): 1-4.
- [6] M. Taillefert, A. B. Bono, G. W. Luther. Reactivity of freshly formed $Fe(III)$ in synthetic solutions and (pore) waters: voltammetric evidence of an aging process[J]. Environmental Science & Technology. 2000,34(11): 2 169-2 177.
- [7] Von Gunten U. , Schneider, W. J. . Primary products of the oxygenation of the iron(II) at an oxic-anoxic boundary: nucleation, aggregation and aging[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1991,145(1): 127-139.
- [8] J. L Colodette, S Rothenberg, C. W. Dence. Factor affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. part II : hydrogen peroxide stability in the Presence of sodium silicate[J]. J. Pulp Paper Sci. , 1989,15(1): 3-10.
- [9] F. A. Cotton, G. Wilkinson. Advanced Inorganic Chemistry (5th ed.) [M]. New York :John Wiley and Sons, 1988. 227-237.
- [10] M. Gotic, S. Popovic, N. Ljubecic, *et al.* Structural properties of precipitates formed by hydrolysis of Fe^{3+} ions in aqueous solutions containing and Cl^- ions[J]. Journal of Materials Science. 1994,29:2 474-2 480.
- [11] Mira Ristic, Svetozar Musić, Matjaž Godec. Properties of γ - $FeOOH$, α - $FeOOH$ and α - Fe_2O_3 particles precipitated by hydrolysis of Fe^{3+} ions in perchlorate containing aqueous solutions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006,417(1-2): 29-299.

纸浆漂白过程流中非过程铁元素的表征

张学金, 李友明, 刘明友

(华南理工大学制浆造纸国家重点实验室, 造纸与污染控制国家工程研究中心, 广东 广州 510640)

摘 要:以新制铁和陈化铁模拟纸浆漂白过程流中的非过程铁元素, 研究了非过程铁元素存在颗粒的粒径大小和分布、表面形态和物象组成. 研究发现, 新制铁胶体颗粒以纳米级存在(210~250 nm), 并随体系 pH 值增加而增加, 其密度和体积分布呈双峰分布. 70 °C 水浴加热 1 h 后, 新制铁胶体颗粒粒径明显增加, pH 13 时达到 1 620 nm. 陈化铁颗粒粒径较大, 高达 10 μ m. IR、XRD、SEM-EDS 分析表明, 以新制铁形式的非过程铁胶体颗粒没有结晶成分存在, 其宏观分子式为 $Fe_{29.1}O_{17.2}(OH)_{52.9}$; 以陈化铁形式存在的非过程铁胶体颗粒主要以 Fe_2O_3 晶体存在, 其宏观分子式为 $Fe_{34.7}O_{38.8}(OH)_{26.5}$.

关键词:新制铁; 陈化铁; 颗粒粒径; 体积分布; IR; XRD; SEM-EDS

中图法分类号:TS745

文献标识码:A

* 文章编号:1000-5811(2010)02-0012-05

VISIBLE LIGHT RESPONSE TiO₂ PILLARED MMT POROUS PHOTOCATALYST

YU Zhan-jiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

Abstract: Using tetrabutyl titanate as initial titanium source, methionine as a dopant, a titanium dioxide (TiO₂) pillared montmorillonite clay (MMT) photocatalyst coupling-doped with S and N elements was prepared by two-step method. The photocatalyst was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), diffuse reflectance spectrum (DRS) and specific surface area determination and pore structure analysis. The photocatalytic efficacy of the photocatalyst was evaluated by degrading gaseous formaldehyde. Under visible light irradiation, the degrading rate of gaseous formaldehyde is nearly 85% in 300 min. We think that the so much higher degrading rate of gaseous formaldehyde is due to the synergistic effects of coupling-doping of S and N elements, extensive specific surface area, finer micropore structure and quantum sized efficacy of the photocatalyst.

Key words: visible light response; coupling-doping; pillared; photocatalyst; porosity

CLC Number: TQ426.6

Document Code: A

0 Introduction

The issues of indoor air quality have received people's immense attention on a global scale in today's society. Some studies showed that the level of pollutants, especially, volatile organic compounds (VOCs) in indoor environment was actually higher than in outdoor environment. In addition, people generally spend more than 80% of their time in indoors, which results in a higher risk from inhalation of pollutants than outdoors. Hence, indoor air pollution treatment has already attracted widespread attention.

Photocatalytic degradation (TDP) of VOCs over TiO₂ semiconductor catalyst has showed to be a promising and effective method for pollution control. And TiO₂ has been applied by many researchers to remove a variety of pollutants photochemically^[1,2]. Unlike traditional pollution control method such as active carbon adsorption that merely transfers pollutant from gaseous phase to solid phase, TDP actually oxidizes pollutants into CO₂ and H₂O. However, the shortcomings of TiO₂ such as big band gap (3.2 eV), lower photocatalytic oxidation efficiency and small specific surface area etc. limit its application. Thus the development of TiO₂ photocatalyst with high activity and photocatalytic degradation efficiency under ultraviolet light (UV) and visible light (Vis) irradiation is needed. For this purpose, doping modification of TiO₂ with nonmetallic elements^[3-5] and photocatalyst's preparation of TiO₂ pillared layered silicates^[6,7] have been investigated.

In 1955, Barrer^[8] introduced the four-alkyl amine into the gallery of MMT layers, becoming the

* 收稿日期:2009-12-23

作者简介:于占江(1961—),男,天津市人,高级工程师,博士,研究方向:催化剂及复合材料制备

基金项目:咸阳师范学院自然科学基金项目(编号:08xsyk306),教育部留学基金项目(编号:No. LX-2006—3311)

first man on pillared clay materials. Such pillared materials possesses strong selective absorption, higher catalytic activity and larger pore diameter, is suitable for heavy oil catalytic cracking. In 1977, Brindley^[9] prepared alumina dioxide pillared MMT porous materials using polyhydroxy aluminium cations as an intercalation agent. In 1986, Sterte^[10] prepared titanium pillared MMT porous materials via TiCl_4 hydrolyzation method. These catalysts pillared with metal or metallic oxide were also very effective on oil cracking, and overcame the weakness of poor thermal stability the catalyst pillared with organic cations possessed, thus the study and application on pillared porous materials had entered a new stage.

Although many researchers have done a lot of work on photocatalyst doping modification and pillared porous materials separately, rarely researchers combined with these two research works together to prepare a porous photocatalyst with extended specific surface and high visible light response photocatalytic activity. In this paper, taking tetrabutyl titanate as initial titanium source, methionine as a dopant, we prepared TiO_2 pillared MMT photocatalyst coupling-doped with S and N elements by acid-catalyzed sol and two-step methods.

1 Experimental

1.1 Materials and instruments

Tetrabutyl titanate (CR grade) and glacial acetic acid (AR grade) were all obtained from Tianjin Chemical Reagent Co. Ltd., China and the doping reagent of methionine (BR) was from Fushan Biochemical Reagent Plant, China. The Na-based MMT with cation exchange capacity (CEC) 114 mmol/100 g was from Zhejiang Linan Montmorillonite Co., Ltd., China. XPS of photocatalyst was obtained on a photoelectron spectrometer (PE Co., Ltd., USA, PHI-5400). The diffuse reflectance spectrum (DRS) of a photocatalyst was measured using an UV-Vis spectrophotometer (Varian Co., Ltd., USA, Varian Carry 500). The specific surface area was determined from the amount of nitrogen adsorption at 77.3 K using BET method (Quantachrome Co., Ltd., Japan, NOVA 4200E). The gaseous formaldehyde concentration was recorded on a formaldemeter (PPM Technology Ltd., England, PPM-400). X-ray pattern (XRD) was obtained on a wide-angle goniometer (D/Max-3c, Rikagu, Japan) with a Cu Ka ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$) source.

1.2 Preparation of TiO_2 pillared MMT porous materials

7 mL tetrabutyl titanate was added to 20 mL mixed solution of 10 mL glacial acetic acid and 10 mL distilled water in the mechanical force stirring conditions at room temperature followed by addition of 40 mL distilled water drop by drop. The TiO_2 sol formed after 3 h continuously stir was added to 50 mL MMT (adsorbent) aqueous suspension (2wt%) in a flask. The mixed system of TiO_2 sol and MMT aqueous suspension was nonstop stirred for 6 h at room temperature followed by aging treatment for 3 h at room temperature. The grey white slurry formed was centrifuged and washed with distilled water for several times to remove the excess TiO_2 sol. The wet separation solid was dried under reduced pressure at temperature 80 °C for 24 h and then was ground into fine powder. Finally, the TiO_2 pillared MMT porous materials (TiO_2 -MMT) were obtained by sintering the fine powder at 400 °C for 2 h in open air.

1.3 Preparation of TiO_2 pillared MMT porous photocatalyst

Equilibrium sorption experiment was carried out by taking TiO_2 -MMT powder 1.0 g (adsorbent) into 95 mL methionine aqueous solution (1.0 g/100 mL) and rough stirred by an agitator at temperature 30 °C for 6.0 h followed by centrifugal separation and distilled-water-washing to remove excess methionine. The TiO_2 pillared MMT photocatalyst coupling-doped with S and N (TiO_2 -MMT-P) was prepared

via drying the separation solid under reduced pressure at 80 °C for 24 h followed by sintering treatment at 600 °C for 3.0 h in open air.

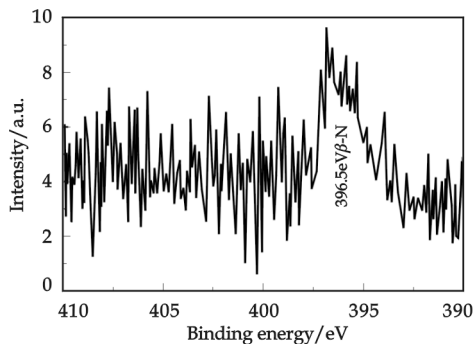


Fig. 1 XPS energy spectrum of N1s

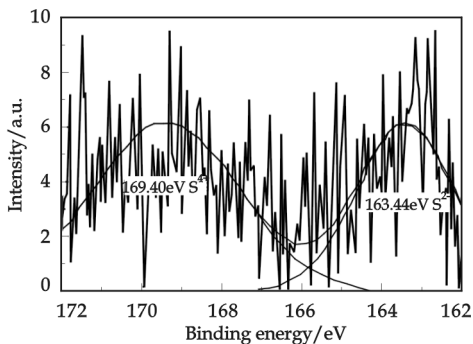


Fig. 2 XPS energy spectrum of S2p

1.4 Evaluation of photocatalytic activity

Visible light photocatalytic activity of the TiO₂-MMT-P photocatalyst was evaluated by measuring the concentration of gaseous formaldehyde in a photo reactor (0.6 m × 0.6 m × 0.6 m) using the formaldemeter. A piece of 0.1 m × 0.12 m glass plate coated with the TiO₂-MMT-P was inserted into bracket in the photo reactor. A 100 W tungsten lamp ($\lambda > 450$ nm) was used as a visible light source.

2 Results and Discussion

2.1 XPS analysis

The XPS energy spectra of TiO₂-MMT-P photocatalyst are presented in Fig. 1 and Fig. 2. The N1s peak of 396.5 eV corresponds to β -N atom^[3] that substitutes the O atom in TiO₂. The S2p peaks of 169.40 and 163.44 eV attribute to S⁴⁺ and S²⁻ respectively, which the S⁴⁺ replaces the Ti⁴⁺ while the S²⁻ might substitutes for the O atom in TiO₂^[11]. So we conclude that the photocatalyst possesses the unique characteristic of S cation and N anion coupling-doping.

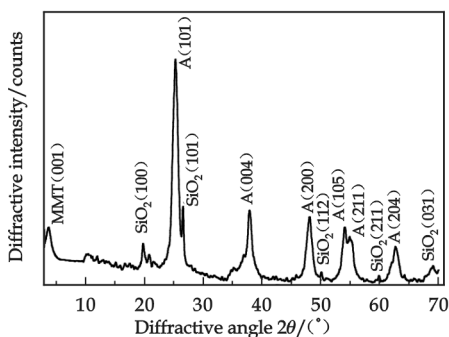


Fig. 3 XRD pattern of prepared photocatalyst

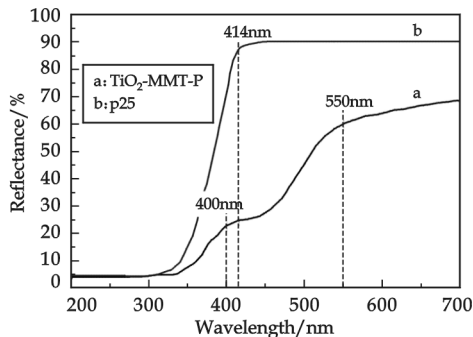


Fig. 4 Diffuse reflectance spectra of TiO₂-MMT-P

2.2 TiO₂ crystal type

The XRD pattern of prepared photocatalyst is showed in Fig. 3. All peaks attribute to anatase crystal of TiO₂ except for several weak crystal plane peaks of SiO₂. In another word, there appear no other peaks like rutile crystal, which demonstrate that the S cation and N anion coupling-doping to TiO₂ restrain or retard the transform of TiO₂ from anatase to rutile crystal^[12].

2.3 Optical properties

The DRS of the TiO₂-MMT-P and p25 photocatalyst are compared in Fig. 4. The TiO₂-MMT-P

photocatalyst obviously shifts red and exhibits strong absorption in the visible light region while the p25 merely features absorption in UV light region, which indicates that the S and/or N are introduced into TiO₂ crystal lattices, producing visible light adsorption.

The absorption edge of the photocatalyst could be calculated by the following equation^[13] :

$$E_g = 1239.8/\lambda$$

Where E_g is the band gap (eV) of the photocatalyst and λ (nm) is the wavelength of the onset of the spectrum. The p25 photocatalyst shows an absorption edge at 414 nm corresponding to the band gap of 2.99 eV (Fig. 4(b)). Yet, the TiO₂-MMT-P photocatalyst shows two absorption edges at 400 nm (3.10 eV) and 550 nm (2.25 eV). The first edge is the same as for the original titania, while the second edge seems to indicate the formation of a new S2p-based band which is located above the O2p-based valence band^[14,15]. The DRS reveals the band gap could be greatly narrowed by co-doping of TiO₂ with N and S elements.

2.4 Nitrogen adsorption/desorption isotherm

The nitrogen adsorption/desorption experiment is usually used to research in a solid porosity. The large adsorption generally reflects a large porosity. The adsorption/desorption isotherm of TiO₂-MMT-P photocatalyst (sintering temperature 600 °C) are presented in Fig. 5. Using BET and Barrett-Joyner-Halenda (BJH) methods, the specific surface area, pore structure information and pore distribution etc. can be derived from the nitrogen adsorption/desorption isotherm, as shown in Tab. 1. It can be seen from the results in the Tab. 1, that the photocatalyst exhibits extended specific area, micropore area and pore volume, which is favored for surface adsorption, and is of significantly important for photocatalytic reaction because adsorption of any contamination on catalyst surface is precondition of a photocatalytic reaction.

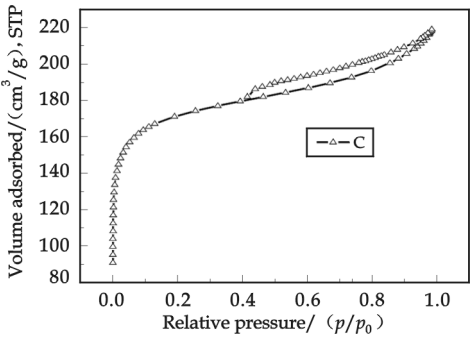


Fig. 5 Nitrogen adsorption/desorption

Tab. 1 The BET surface area, pore volume and mean diameter of the prepared photocatalyst

photocatalyst	BET surface area/(m ² /g)	Micropore area/(cm ² /g)	Total pore volume/(cm ³ /g)	Pore diameter/nm
TiO ₂ -MMT-P	268.7	43.2	0.28	7.2

2.5 Photocatalytic activity

To evaluate the photocatalytic activity of prepared photocatalyst, the photocatalytic degradation test was performed by measuring the concentration of gaseous formaldehyde under visible light irradiation, in which the initial concentration of gaseous formaldehyde was set at 45 mg/m³, system temperature 25 °C, relative humidity 30% and dosage of photocatalyst 200 mg. Fig. 6 illustrates the result of degradation for gaseous formaldehyde. The concentration of gaseous formaldehyde decreased with visible light irradiation time prolonging, and decreased to 6.77 mg/m³ from the initial concentration of 45 mg/m³ (degrading rate nearly 85%) after visible light irradiation for 300 min. So much higher degrading rate attributed to the synergistic effects of coupling-doping of S and N elements to TiO₂, extensive specific surface area of MMT and quantum sized efficacy between layers of MMT.

3 Conclusions

The visible light response TiO₂ pillared MMT photocatalyst coupling-doped with S and N was prepared by two-step method. N²⁻ and S⁴⁺ substitute the O²⁻ and Ti⁴⁺ in TiO₂ respectively, making the photocatalyst with visible light response activity. The much higher visible light photocatalytic activity of

the prepared photocatalyst for degrading the gaseous formaldehyde is due to the synergistic effects of coupling-doping of S and N elements, extensive specific surface area, finer micropore structure and quantum sized efficacy of the photocatalyst.

References

- [1] Fujishima, A., Cai, R. X., Otsuki, J., *et al.* Biochemical application of photoelectrochemistry: photokilling of malignant cells with TiO₂ powder[J]. *Electrochim Acta*, 1993, 38: 153-157.
- [2] Sopyan, I., Watanabe, M., Murasawa, S., *et al.* An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation[J]. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 1996, 98: 79-86.
- [3] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293: 269-271.
- [4] Umebayashi, T., Yamaki, T., Asai, K. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81: 454-456.
- [5] Khan, S. U. M., Al-Shahry, M., *et al.* Efficient photochemical water splitting by a chemically modified *n*-TiO₂[J]. *Science*, 2002, 297: 2 243-2 245.
- [6] Zhu, H. Y., Li, J. Y., Zhao, J. C. Photocatalysts prepared from layered clays and titanium hydrate for degradation of organic pollutants in water[J]. *Applied Clay Science*, 2005, 28: 79-88.
- [7] Ooka, C., Yoshida, H., Suzuki, K. Effect of surface hydrophobicity of TiO₂-pillared clay on adsorption and photocatalysis of gaseous molecules in air[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 260: 47-53.
- [8] Barrer, R. M., Macleod, D. M. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites[J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1955, 51: 1 290-1 293.
- [9] Brindley, G. W., Semples, R. E. Acidity and catalytic properties of aluminum pillared montmorillonite[J]. *Clay and Clay Miner.*, 1977, 12: 229-237.
- [10] Sterte, J. Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite[J]. *Clay and Clay Minerals*, 1986, 34(6): 644~658.
- [11] Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., *et al.* Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 265: 115-121.
- [12] Wang, Z. P., Xu, J. Visible light induced photodegradation of organic pollutants on nitrogen and fluoride co-doped TiO₂ photocatalyst[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, 17(1): 76-80.
- [13] Yin, S. Synthesis of visible-light reactive TiO_{2-x}N_y photocatalyst by mechanochemical doping[J]. *Solid State Sciences*, 2005, 7: 1 479-1 485.
- [14] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., *et al.* Visible-Light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(5 528): 269-271.
- [15] Morikawa, T., Asahi, R., Ohwaki, T., *et al.* Band-Gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping[J]. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, 2001, 40: 561-562.

可见光激发活性的二氧化钛柱撑蒙脱石多孔光催化剂

于占江

(咸阳师范学院化学与化工学院, 陕西 咸阳 712000)

摘要:以太酸四丁酯为初始钛源、甲硫氨酸为掺杂剂,采用两步法制备了硫(S)和氮(N)元素耦合掺杂二氧化钛(TiO₂)柱撑蒙脱石(MMT)光催化剂.通过X射线光电子能谱(XPS)、漫反射光谱及比表面积和孔结构分析对光催化剂进行了表征,并通过甲醛气体降解实验对催化剂的光催化效率进行了评价,可见光照射 300 min,甲醛气体的降解率接近 85%.由此认为光催化剂的高催化活性是硫和氮元素耦合掺杂、大的比表面积、细小均匀的微孔结构以及催化剂的量子尺寸效应协同作用的结果.

关键词:可见光激发; 耦合掺杂; 柱撑; 光催化剂; 孔隙度

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A

* 文章编号:1000-5811(2010)02-0017-07

PARTICLE SWARM OPTIMIZATION BASED ON TENT MAP AND LOGISTIC MAP

TIAN Dong-ping^{1,2}, ZHAO Tian-xu²

(1. Institute of Computer Software, Baoji University of Arts and Science, Baoji 721007, China; 2. Institute of Computational Information Science, Baoji University of Arts and Science, Baoji 721007, China)

Abstract: Particle swarm optimization (PSO) is a population-based stochastic optimization originating from artificial life and evolutionary computation. PSO, however, has a feature of un-stability during its running, and like other evolutionary algorithms, has a tendency to get stuck in local optimal solutions during the search process. So, two improved particle swarm optimization are proposed in this paper, which are PSO with an initial population of tent map solutions and Gaussian mutation based on maximal focus distance (Tent-PSO) and PSO with an initial population of logistic map solutions and Gaussian mutation based on maximal focus distance (Logistic-PSO), respectively. Simulation results on two benchmark functions illustrate that the PSO proposed in this paper is feasible and efficient.

Key words: PSO; tent map; logistic map; uniformity; maximal focus distance (maxdist); gaussian mutation; stability

CLC Number: TP301.6 **Document Code:** A

0 Introduction

Particle swarm optimization (PSO) is a swarm-based stochastic optimization algorithm^[1-3]. It is unlike most of other population-based evolutionary algorithms, however, in that PSO is motivated by the simulation of social behavior instead of survival of the fittest, and each candidate solution is associated with a velocity. Due to the convenience of realization and promising optimization ability, PSO has been paid much attention to by researchers since its advent.

Although PSO converges fast and has very few parameters to be adjusted. Meanwhile, its efficiency is influenced little by the number of peaks and dimensions of the problems. There are still a couple of things unresolved. First, both canonical PSO and improved PSO, such as DPSO^[4], HPSO^[5] and AEP-SO^[6], are all unstable. That is, to some extent, the performance of them is stochastic. The reason lies in the non-uniform distribution of initial particles. Second, PSO, like other global optimization algorithms, tends to get stuck in local optimum, especially in the optimization of complex multi-peak functions. The current paper proposes a new PSO in which tent map and logistic map are employed to produce particles to improve the initial distribution of population. At the same time, the paper introduces maximal focus distance (Max Dist) into the PSO to prevent it from premature convergence. Experimental results under a same condition show that the PSO proposed in this paper outperforms others, especially the Tent-PSO.

* 收稿日期:2009-12-23

作者简介:田东平(1981—),男,陕西省宝鸡市人,讲师,硕士,研究方向:模糊推理、专家系统和智能优化计算
基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(No. 09JK335)

1 The Canonical PSO

PSO is originally designed by Kennedy and Eberhart^[7]. It is inspired by natural concepts such as bird flocking and fish schooling. In PSO system, each candidate solution is called a particle, each particle moves in the search space with a velocity that is dynamically adjusted according to the corresponding particle's experience and the particle's companions' experience. Mathematically, the particles are manipulated according to the following equations:

$$v_{id}(t+1) = \omega \times v_{id}(t) + c_1 \times r_1 \times [p_{id}(t) - x_{id}(t)] + c_2 \times r_2 \times [p_{gd}(t) - x_{id}(t)] \quad (1)$$

$$x_{id}(t+1) = x_{id}(t) + \alpha \times v_{id}(t+1) \quad (2)$$

Where c_1 and c_2 are positive constants, called acceleration coefficients. r_1 and r_1 are two random functions in the range $[0, 1]$. ω is the inertia weight, it has characteristics that are reminiscent of the temperature parameter in the Simulated Annealing(SA). A large inertia weight facilitates a global exploration while a small inertia weight facilitates a local exploitation. The i -th particle is represented as $X_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iD})$. The best previous position (the position giving the best fitness value) of the i -th particle is recorded and represented as $P_i = (p_{i1}, p_{i2}, \dots, p_{iD})$. The index of the best particle among all the particles in the population is represented by the symbol g . The rate of the position change (velocity) for particle i is represented as $V_i = (v_{i1}, v_{i2}, \dots, v_{iD})$. During the update, the maximum velocity of each dimension of a particle is restricted to v_{\max} , whose coordination of every dimension is also restricted to the permission scope. D represents the dimension of the search space.

In equation (1), the first part is the previous velocity of the particle. The second is the “cognitive” part, representing the exploring of its own experience, where c_1 is individual factor. And the third is the “social” part, representing the shared information and mutual cooperation among the particles, where c_2 is societal factor.

2 Tent Map and Logistic Map

2.1 Tent map

The expression of tent map is defined by equation (3), whose variant through Bernoulli shift transformation is shown by equation (4)^[8]:

$$g(x) = \begin{cases} 2x, 0 \leq x \leq 1/2 \\ 2(1-x), 1/2 < x \leq 1 \end{cases} \quad (3)$$

$$g(x) = \begin{cases} 2x, 0 \leq x \leq 1/2 \\ 2x-1, 1/2 < x \leq 1 \end{cases} \quad (4)$$

Notice that the equation (4) can be compressed into one representation, that is, $x_{n+1} = g(x_n) = (2x_n) \bmod 1$. Its bifurcation diagram is shown in Fig. 1(a). When tent map iterates on the computer for the floating-point numbers in the range $[0, 1]$, it, actually, shifts the binary digits of the fractional part to the left un-signedly, which uses the specific performance of computer for calculation completely, in particular, is fitting for processing the large amount of data. It has been proved that tent map and logistic map are topologically conjugate and the iterative speed of tent map is faster than that of logistic map.

Tent map, however, is not perfect. The reason is that due to the word length of computer is limited, the binary digits of the fractional part of floating-point numbers will tend to zeros after a certain number of left shifting, i. e., plunge into some fixed points. Such as 4-period (0.2, 0.4, 0.8, 0.6) as well as some unstable period points 0.25, 0.5, 0.75, which will get stuck at the fixed point 0 after some steps of iteration. Therefore, in order to avoid plunging into the small periodic cycles, the procedure of tent map to generate optimization variables is devised as follows:

Step 1: Generate the initial value x_0 (x_0 should be avoided plunging into the small periodic points), and mark it by symbol $z(0)$.

Step 2: Iterate according to equation (4) and generate variables $x(i), i=1, 2, \dots, n$.

Step 3: When the maximal iteration number is reached, carry out Step 5; otherwise, when $x(i)$ plunges into the fixed points or the small periodic cycles, execute Step 4; otherwise, turn to Step 2 directly.

Step 4: Change the iterative initial value by equation $x(i) = z(j+1) = z(j) + \epsilon$ (ϵ is a very small positive real number), and then turn to Step 2.

Step 5: Terminate the program and save the optimization variables produced.

2.2 Logistic map

Logistic map is a common nonlinear discrete-time dynamical systems^[9]. It is defined as follows:

$$x_{n+1} = f(\mu, x_n) = \mu x_n (1 - x_n), x_n \in [0, 1], n = 0, 1, 2, \dots \quad (5)$$

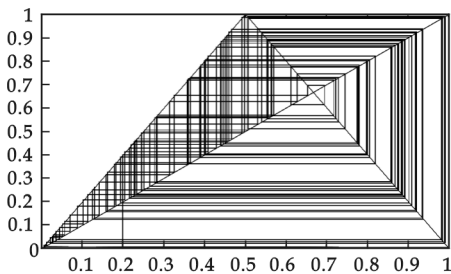
Where x_n represents an arbitrary value between $[0, 1]$ except for some periodic fixed points (0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) and μ , usually, is a constant predetermined. When μ increases from zero, the dynamic system generated by equation (5) will change from one fixed point to two, and until 2^n . A large number of multiple period components locate in the narrower and narrower intervals of μ as it increases. This phenomenon, obviously, is free from constraint. But μ has a limiting value $\mu_t = 3.569\ 945\ 672$, when μ_t tends to μ , the period will be infinite, i. e., non-periodic. At that time, the whole system occurs chaotic state. And when μ is greater than 4, the system is unstable. Hence, the range $[\mu_t, 4]$ is considered as the chaotic region of the whole system. Its bifurcation diagram is shown in Fig. 1(b).

The basic idea of chaos initialization is that, to begin with, generate the same number of chaos variables corresponding to the designing ones, and then introduce them into the designing variables, meanwhile, transform the ergodic range of chaotic motion into the domain of variables designed. Here, equation (5) is chosen as the chaotic signal generator, where μ is called the bifurcation parameter and is set to 4. The procedure of logistic map to generate optimization variables is as follows:

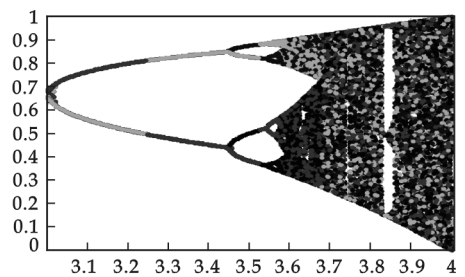
Step 1: Generate the initial value z_0 (z_0 should be avoided plunging into the periodic fixed points (0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)) in the range $[0, 1]$ and n different chaos variables $\{z_{ij}, i=1, 2, \dots, n; j=1\}$.

Step 2: Transform the chaotic variables into the optimization variables by equation $x_{ij} = a_i + (b_i - a_i) * z_{ij}$, where a_i and b_i are lower and upper bounds of the optimization variables, respectively.

Step 3: Execute chaos iterations according to equation (5) and generate new $z_{ij} (i=1, 2, \dots, n; j=j+1)$.



(a) Tent Map



(b) Logistic Map

Fig. 1 Bifurcation diagrams of tent map and logistic map

Step 4: When the maximal iteration number is reached, carry out Step 6; otherwise, when z_{ij} plunges into the periodic fixed points, execute Step 5; otherwise, turn to Step 2 directly.

Step 5: Change z_{ij} according to equation $z_{ij} = z_{ij} + \epsilon$ (ϵ is a very small positive real number), and then turn to Step 2.

Step 6: Finish the program and save the optimization variables generated.

By computing histograms of tent map and logistic map for 3 000 iterations in the range $[0,1]$, it is clear that much uniform initial solutions can be produced by tent map. Though it seems not to be better than the middle part of logistic map, its whole distribution is uniform and superior to logistic map. Obviously, logistic map outperforms random map.

3 PSO Based on Tent Map and Logistic Map

The PSO proposed in this paper is based on the framework of the canonical PSO. On the one hand, tent map and logistic map are introduced into it to improve the initial particles distribution, which are favor of the stability of the PSO. On the other hand, the strategy of Gaussian mutation based on the maximal focus distance (Max Dist) is proposed to break away from the local optimum when stagnation happens, which can make the PSO proceed with searching in other regions of the solution space. Here, to check whether the PSO proposed in this paper plunges into the local optimum or not, the maximal focus distance (Max Dist) is introduced as well as a threshold of the Max Dist (T-Max Dist) predetermined. The Max Dist is defined as follows^[10]:

$$MaxDist = \max_{i=1, \dots, m} \left(\sqrt{\sum_{d=1}^D (p_{id} - x_{id})^2} \right) \quad (6)$$

Where m is the number of neighborhood particles, p_{id} is the previous best position, and x_{id} represents the sub-vector of the d -th dimension of the i -th particle in the search space.

The detailed procedure of Tent-PSO or Logistic-PSO proposed in this paper is as follows:

Step 1: Initialize the position of the particles using tent map or logistic map, and initialize the velocity of the particles randomly in the swarm.

Step 2: Set p_{id} of the i -th particle on the current position, and p_{gd} on the primal optimal position of the initial swarm.

Step 3: Carry out the following operations for all the particles in the swarm:

(1) Update the velocity and position of particles according to equations (1) and (2). (2) Calculate the fitness of particles. (3) If the fitness of the particle is better than that of p_{id} , set p_{id} as the new position. (4) If the fitness of the particle is better than that of p_{gd} , set p_{gd} as the new position.

Step 4: Calculate the maximal focus distance of the swarm according to equation (6).

Step 5: When the Max Dist is less than the threshold of Max Dist predetermined, carry out Step 6; otherwise, turn to Step 3.

Step 6: Execute Gaussian mutation for the global optimal position p_{gd} in the swarm. That is, $p_{gd} = p_{gd} \times (1 + \eta)$. Here, η is a Gaussian (0,1) distribution.

Step 7: When the stopping criterion is met, output p_{gd} and the program is finished; otherwise, turn to Step 3.

4 Simulation Results and Analysis

4.1 Simulation functions

Two well-known benchmark functions are used to evaluate the performance of the PSO proposed in this paper. The expressions of them are defined as follows:

Sphere:
$$f_1(x) = \sum_{i=1}^d x_i^2 \quad \text{with } -100 \leq x_i \leq 100$$

Rastrigrin:
$$f_2(x) = \sum_{i=1}^d [x_i^2 - 10 \cos(2\pi x_i) + 10] \quad \text{with } -10 \leq x_i \leq 10$$

It is noteworthy that Sphere function is a unimodal function with only one peak value, while Rastrigrin function is a multimodal function with a considerable number of local optima in the region of interest. For experimental comparison under a same condition, the parameters are set at: the fixed inertia weight is set to $\omega=1$, while the linearly decreasing inertia weight varies from $\omega_{\max}=0.9$ at the beginning of the search to $\omega_{\min}=0.4$ at the end. The acceleration coefficients c_1 and c_2 are set to 2. All the populations consist of 40 individuals. The dimension of the tested functions adopts 10. The stopping criterion is set as reaching the maximal iteration of 800. And the threshold of Max Dist is predetermined to be 0.28 by trial and error.

4.2 Simulation results

For the given functions, thirty independent runs of each of the different algorithms are executed, and each run loops 800 iterations. The best solution and its corresponding variables as well as standard deviations are obtained and shown in Tab. 1 and Tab. 2, respectively.

Tab. 1 Optimization results of Sphere function

Optimization Methods	Mean Best Solutions	Best Solutions	Variables Corresponding to the Best Solutions					Standard Deviations	Consuming Time/s
Rand-CwPSO	1.158 3	0.149 14	−0.003 077 −0.001 297 3	−0.004 460 9 0.001 878 8	0.000 757 82 −0.003 415 4	−0.000 260 28 0.003 874	−0.003 931 8 5.545 9e-005	2.320 7e-001	6.559 4
Rand-LDwPSO	3.790 3e-003	7.753 8e-005	0.059 487 0.302 33	−0.109 17 0.078 552	−0.010 107 0.091 461	−0.090 094 −0.134 45	0.007 449 0.038 096	6.199 9e-001	6.365 8
Tent-CwPSO	5.541 2e-027	2.953 8e-038	−9.032 6e-025 −4.517 6e-026	−5.353 e-023 7.531 7e-024	6.883 5e-020 5.431 6e-021	−2.028 6e-021 −1.037 7e-020	2.111 e-028 1.456 6e-026	1.177 2e-002	14.771 8
Tent-LDwPSO	2.464 8e-163	1.458 2e-168	9.480 1e-086 −2.829 5e-087	3.813 3e-085 2.717 e-086	−1.985 7e-085 8.507 6e-086	−9.855 e-086 1.103 9e-086	1.226 3e-087 −3.418 4e-086	1.691 6e-002	16.521 8
Logistic-CwPSO	7.724 3e-023	2.342 8e-032	−4.545 4e-023 6.143 9e-022	1.744 4e-020 −9.647 5e-018	−2.096 3e-019 4.397 8e-021	−4.080 1e-021 −3.289 7e-019	−3.078 2e-020 −3.534 5e-022	1.583 2e-001	13.531 2
Logistic-LDwPSO	5.077 8e-157	4.397 1e-168	7.115 e-087 −2.297 5e-087	1.267 3e-087 2.552 3e-086	5.681 e-090 6.940 4e-085	−2.806 7e-088 3.627 e-090	5.770 9e-087 −2.397 3e-087	9.722 2 e-001	14.709 2

Tab. 2 Optimization results of Rastrigrin function

Optimization Methods	Mean Best Solutions	Best Solutions	Variables Corresponding to the Best Solutions					Standard Deviations	Consuming Time/s
Rand-CwPSO	2.029 16e+001	1.242 86e+001	−0.989 43 −0.999 91	1.001 1 0.001 103 4	0.001 775 9 −2.008 1	−1.001 7 −0.034 885	−1.962 2 0.004 092 6	3.632 4e−001	12.053 2
Rand-LDwPSO	3.013 9 1e+001	1.908 83e+001	−0.996 15 1.996 7	−1.008 4 −0.011 551	−0.984 46 −0.981 69	0.995 68 −0.002 894 1	−2.973 5 −0.982 92	1.194 5e-001	12.025 2
Tent-CwPSO	3.552 8e-016	0	−3.484 3e-013 −4.661 2e-010	1.502 3e-011 −1.792 4e-011	8.205 8e-013 7.980 7e-012	−1.481 3e-011 −6.120 6e-013	−5.265 7e-012 1.863 e-010	7.475 4e-002	19.821 8
Tent-LDwPSO	0	0	8.473 1e-013 −1.146 3e-010	3.304 9e-011 3.411 9e-012	5.589 2e-011 −3.802 4e-011	−1.379 9e-010 9.272 2e-011	4.179 1e-011 −1.809 2e-011	8.301 2e-002	21.431 2
Logistic-CwPSO	1.195 0e-008	0	2.460 6e-010 4.145 5e-011	6.026 7e-011 −8.303 5e-012	−1.268 4e-009 6.243 2e-011	2.300 4e-011 −1.867 8e-011	2.044 5e-010 −5.311 7e-011	4.300 6e-002	15.974 8
Logistic-LDwPSO	0	0	1.640 9e-010 −4.342 4e-010	−1.081 4e-012 −1.315 9e-011	−2.59 2e-012 −6.149 6e-011	4.659 1e-012 1.363 3e-012	6.307 8e-012 −1.027 8e-011	2.879 1e-001	21.815 8

From the tables, it is easy to see that the Logistic-PSO proposed in this paper is evidently superior to the Rand-PSO, i. e. , the canonical PSO. This means that the distribution of initial particles can be improved by using logistic map initialization. At the same time, the premature convergence of population can be effectively prevented by adopting the strategy of Gaussian mutation based on the maximal focus distance among particles. By this way, the performance of canonical PSO is improved to a certain extent. It is noteworthy that the Tent-PSO proposed in this paper outperforms others, especially the

Tent-LDwPSO. As can be seen from Tab. 1 and Tab. 2, the standard deviations of Tent-PSOs are smaller than those of other algorithms, which imply that the PSO with an initial population of tent map solutions is very stable. In other words, this further illustrates that the importance of the initial particles distribution to the convergence performance of the algorithm and the linearly decreasing inertia weight to be balancing the global and local search.

Fig. 2 graphs the evolution curves of the Max Dist of each algorithm for the two tested functions. And the evolution curves of the best solutions are illustrated in Fig. 3. To show the evolutionary processes clearly, here, the y axes of Fig. 2 and Fig. 3 are all the fitness logarithm values. Especially Fig. 2 (a), the former part is scaled up to a certain degree. In actual fact, each algorithm corresponding to each curve shown in Fig. 2(a) is run for 800 iterations.

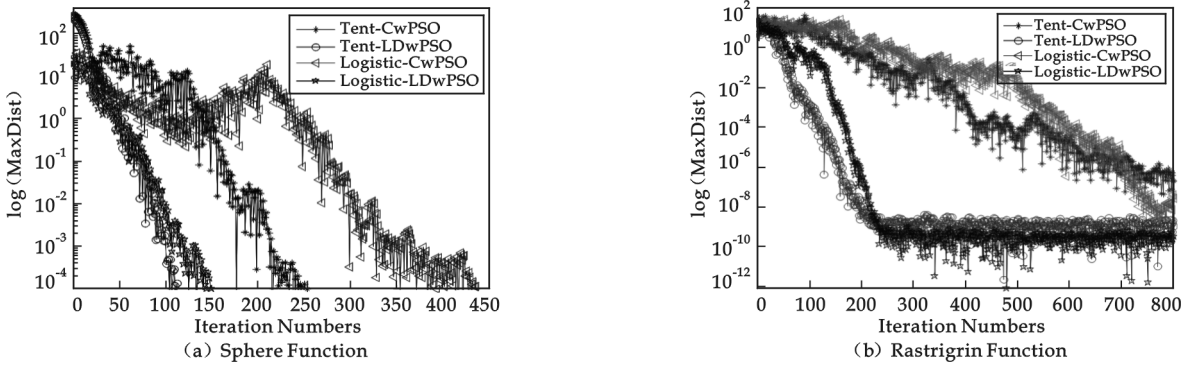


Fig. 2 The evolution curves of the Max Dist for two benchmark functions

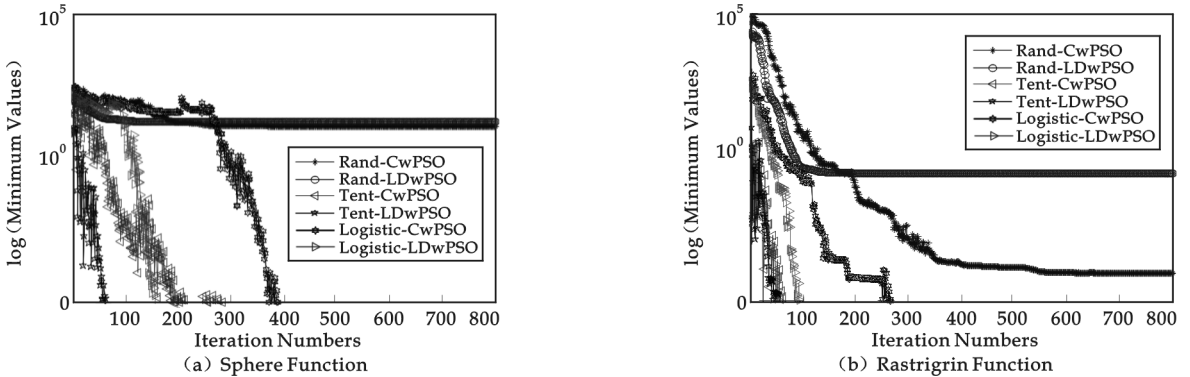


Fig. 3 The evolution curves of the best solutions of each algorithm for the two benchmark functions

In Fig. 2, the evolution curves of maximal focus distance of Tent-PSO and Logistic-PSO on Sphere function and Rastrigrin function are given. As can be seen, the particles tend to premature convergence from the point, where the curve of Tent-LDwPSO decreases rapidly. So, Gaussian mutation is employed in time to escape from the local optimum and to make the particles proceed with searching in other regions of the solution space until the global optimum is found. Comparatively, the curves of Logistic-PSO decrease slowly as search proceeds.

In Fig. 3, the evolution curves of the best convergence solutions on the test functions are illustrated. As seen in Fig. 3, Tent-LDwPSO keeps fast speed of convergence constantly, and finally converges on the global optimum effectively.

5 Conclusion

This paper presents Tent-PSO and Logistic-PSO, whose main aim is to the unstability and prema-

ture convergence problems of PSO. On the one hand, tent map and logistic map are employed to generate initial particles to improve the stability. On the other hand, the strategy of Gaussian mutation based on the maximal focus distance among particles is proposed to break away from the local optimum when stagnation occurs. The simulation results on two benchmark functions show that the PSO proposed in this paper, has not only the powerful ability to search the global optimum, but also can effectively avoid the premature convergence in time, especially the Tent-PSO. Therefore, the PSO proposed in this paper, to some extent, is feasible and effective, at least for the two benchmark functions. Future research will be focused on testing more benchmark functions and trying to find the influence of initial particles distribution on the convergence of PSO.

References

[1]Angeline P J. Evolutionary optimization versus particle swarm optimization: philosophy and performance differences[J]. Evolutionary Programming VII,1998,(6):84-89.

[2]Dorigo M, Luca Maria Gambardella. Ant Colony System: A Cooperative Learning Approach to the Traveling Salesman Problem [C]. IEEE Transactions on Evolutionary Computation, 1997;53-56.

[3]Holland J H. Adaptation in Natural and Artificial Systems[M]. London: The MIT Press,1995.

[4]Xie X F, Zhang W J. A dissipative particle swarm optimization[C]. In: Proc. of the IEEE Int'l Conf. on Evolutionary Computation. Honolulu; IEEE Inc. ,2002;1 456-1 461.

[5]Ratnaweera A, Halgamuge SK. Self-Organizing hierarchical particle swarm optimizer with time-varying acceleration coefficients [C]. IEEE Trans. on Evolutionary Computation,2004,8;240-255.

[6]He R, Wang YJ. An improved particle swarm optimization based on self-adaptive escape velocity[J]. Journal of Software,2005,16 (12);2 036-2 044.

[7]Kennedy J, Eberhart R C. Particle swarm optimization[C]. In: Proc. of the IEEE Int. Conf. on Neural Networks, IEEE Service Center, Piscataway, NJ,1995;1 942-1 948.

[8]Shan L, Qiang H. Chaotic optimization algorithm based on tent map[J]. Control and Decision,2005,20(2):179-182.

[9]Silva C P. Survey of chaos and its applications[C]. In: Proc. of the IEEE MTT-S Int'l Microwave Symposium Digest(Part III), San Francisco, USA, 1996;1 871-1 874.

[10]Li N, Liu F. A study on the particle swarm optimization with mutation operator constrained layout optimization[J]. Chinese Journal of Computers,2004,27(7):897-903.

基于 Tent 映射和 Logistic 映射的粒子群优化算法

田东平^{1,2}, 赵天绪²

(1. 宝鸡文理学院计算机软件研究所, 陕西 宝鸡 721007; 2. 宝鸡文理学院计算信息科学研究所, 陕西 宝鸡 721007)

摘要:粒子群优化算法是一种基于群体智能的随机优化算法,针对粒子群优化算法稳定性较差和易陷入局部收敛的缺点,作者提出了一种基于 tent 映射和 logistic 映射的粒子群算法,一方面,分别应用 tent 映射和 logistic 映射初始化均匀分布的粒群提高了初始解的质量;另一方面,设定粒子聚集程度的量化计算公式和判定阈值,并引入自适应高斯变异策略,增强了算法跳出局部最优解的能力.通过对基准测试函数的仿真计算,证明该算法具有稳定性好和收敛速度快的特点.

关键词:粒子群优化; tent 映射; Logistic 映射; 均匀性; 最大聚集距离; 高斯变异; 稳定性

中图法分类号:TP301.6 **文献标识码:**A

INFLUENCE OF ROTATION ON A CELL IN NEUTRON STAR OUTER CRUST

LI Bao-jiang, LI Si-nong, CHEN Wei

(Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Using the relativistic mean field theory and Thomas-Fermi approximation, we study the influence of rotation on the property such as energy density, neutron density and scalar density of neutron matter in a cell which is in the outer crust of a neutron star. And we find that this effect is significant when the neutron star with radius of 12 km rotate with a period of a sub-millisecond pulsar in SN1987A remnant. We also find that all calculated quantities of the spherically symmetric cell are greater than that of the cylindrically symmetric cell.

Key words: neutron star; mean field theory; rotation; equation of state

CLC Number: O469

Document Code: A

0 Introduction

A star which is composed of neutrons, that is the neutron star, was predicted by Landau after Chadwick found the neutron in 1932^[1]. According to the present theory, a neutron star is one of the possible ends of a star. It is born in the aftermath of a successful supernova explosion as the stellar remnant with massive stars($4M_{\odot} \leq M \leq 8M_{\odot}$) used up the nuclear fuel. The discovery of the Crab and the rapidly rotating pulsar (PSR0531) in its remnant as well as SN1987A supports this theory. The later observations make the neutron star's image in people's mind fullness continuously: the first theoretical calculation of neutron stars was performed independently by Tolman^[2], Oppenheimer and Volko^[3] in 1939 and Wheeler around 1960; the first neutron star as a radio pulsar was discovered by Bell and Hewish in 1967^[4], and was identified as a rotating neutron star by Pacini^[5]; the Pulsar is a neutron star in the high speed were identified by Gold in 1968; the first binary pulsar was discovered by Hulse and Taylor in 1973.

Neutron stars have been absorbing many author's attention due to their extreme condition such as high density, strong magnetic field etc. And they are usually regarded as the natural laboratory for the research of nuclear and particle physics. Up to now, the neutron stars have been studied extensively and deeply. First, the mechanism for the birth of neutron star and its evolution was discussed in detail^[6]. Second, the mass of neutron star is found to be about 1.4 MJ and its radius to be 10 km^[7]. In further, the rotating and gravitational property of these stars were also studied^[8].

In these works, the equation of state (EOS) of neutron star matter is a key input. There are various factors which influence the EOS of neutron stars. The composition of neutron star matter is an important factor which decides its EOS. The composition of neutron star matter is different in different region of a neutron star. In the surface region of neutron stars, with typical density $\rho < 10^6$ g/cm³, there

* 收稿日期:2009-12-16

作者简介:李宝江(1981—),男,山东省临沭县人,在读硕士生,研究方向:凝聚态理论

exist iron atoms. In the outer crust, the density about $10^6 \text{ g/cm}^3 < \rho < 4 \cdot 10^{11} \text{ g/cm}^3$ is a solid region where a coulomb lattice of heavy nuclei coexist in β -equilibrium with a relativistic degenerate electron gas. In the inner crust, the density about $4 \cdot 10^{11} \text{ g/cm}^3 < \rho < 2 \cdot 10^{14} \text{ g/cm}^3$ consists of a lattice of neutron-rich nuclei together with a superfluid neutron gas and an electron gas. We usually study the EOS of neutron star matter in these two regions by the concept of cell which appears in solid physics^[9]. The neutron liquid for $2 \cdot 10^{14} \text{ g/cm}^3 < \rho < 1 \cdot 10^{15} \text{ g/cm}^3$ contains mainly superfluid neutron with a smaller concentration of superconducting protons and normal electrons^[10]. At higher densities, there may be hyperons and quarks, and many phase transition such as pion or kaon condensation etc. may take place. The neutron star matters in these regions are usually regarded as uniform nuclear matter in β -equilibrium and charge neutrality when we study its EOS.

The temperature, magnetic field etc. are also the factors that cannot be neglected. On the other hand, neutron stars rotate rapidly, and the speed in the surface access to the speed of light. The relativistic effect on the cells in the surface of neutron star should be significant since these cells move with the neutron star. The influences of translating and rotating on the EOS of nuclear matter had been studied by some authors, then these influences on the EOS of neutron star matter are an interesting subject. We study the energy density, neutron density and scalar density of the cell in different speed of rotation of neutron star, and the cell is considered to be composed of pure neutron star matter in this paper for simplicity.

1 Theoretical Model

In the first instance, we introduce a model of relativistic quantum field theory for the nuclear many-body system. The Lagrangian density for this model is given by

$$\zeta = \bar{\psi} [\gamma_\mu (i\partial^\mu - g_v V^\mu) - (M - g_s \phi)] \psi + \frac{1}{2} (\partial_\mu \phi \partial^\mu \phi - m_s^2 \phi^2) - \frac{1}{3!} c \phi^3 - \frac{1}{4!} d \phi^4 - \frac{1}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} + \frac{1}{2} m_v^2 V_\mu V^\mu \quad (1)$$

with

$$F_{\mu\nu} \equiv \partial^\mu V_\nu - \partial^\nu V_\mu \quad (2)$$

ψ, ϕ, V_μ are the field of neutron, scalar meson and vector meson, respectively. g_s, g_v are the coupling constants between neutron and scalar, vector meson, respectively. c, d are the self-coupling constant of scalar meson, they are decided by the saturation property of infinite symmetric nuclear matter, and M, m_s, m_v are the mass of neutron, scalar meson and vector meson, respectively.

The neutrons interact with the scalar meson by the Yukawa coupling and $\bar{\psi}\phi\psi$ the vector mesons couple to the conserved baryon current $i\bar{\psi}\gamma_\mu\psi$.

Lagrange's equations

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} \left[\frac{\partial \zeta}{\partial (\partial q_i / \partial x^\mu)} \right] - \frac{\partial \zeta}{\partial q_i} = 0 \quad (3)$$

Where q_i is one of the generalized coordinates, yield the field equations

$$(\partial_\mu \partial^\mu + m_s^2) \phi + \frac{1}{3} c \phi^2 + \frac{1}{6} d \phi^3 = g_s \bar{\psi} \psi \quad (4)$$

$$\partial_\mu F^{\mu\nu} + m_v^2 V^\nu = g_v \bar{\psi} \gamma^\nu \psi \quad (5)$$

$$[\gamma^\mu (i\partial_\mu - g_v V_\mu) - (M - g_s \phi)] \psi = 0 \quad (6)$$

Equation (4) is simply the Klein-Gordon equation with a scalar source. Equation (5) looks like massive QED with the conserved baryon current

$$B^\mu \equiv i\bar{\psi} \gamma^\mu \psi \quad (7)$$

Finally, Equation (6) is the Dirac equation with the scalar and vector field introduced in a minimal fashion.

The energy-momentum stress tensor is defined by

$$T_{\mu\nu} = -g_{\mu\nu}\zeta + \frac{\partial q_i}{\partial x^\nu} \frac{\partial \zeta}{\partial (\partial q_i / \partial x_\mu)} \quad (8)$$

Where the repeated index i is summed over all generalized coordinates. The substitution of our previous expression into Eq. (8) and subsequent use of the field Eq. (6) leads to

$$T_{\mu\nu} = \frac{1}{2}[-\partial_\lambda \phi \partial^\lambda \phi + m_s^2 \phi^2 + \frac{1}{3}c\phi^3 + \frac{1}{12}d\phi^4]g_{\mu\nu} + \frac{1}{2}[\frac{1}{2}F_\lambda F^\lambda - m_v^2 V_\lambda V^\lambda]g_{\mu\nu} + i\bar{\psi}\gamma_\mu \partial_\nu \psi + \partial_\nu \phi \partial_\mu \phi + \partial_\nu V^\lambda F_{\lambda\mu} \quad (9)$$

$$T_{\mu\nu} = T_{\mu\nu}^N + T_{\mu\nu}^S + T_{\mu\nu}^V$$

$$T_{\mu\nu}^N = i\bar{\psi}\gamma_\mu \partial_\nu \psi$$

$$T_{\mu\nu}^S = \frac{1}{2}[-\partial_\lambda \phi \partial^\lambda \phi + m_s^2 \phi^2 + \frac{1}{3}c\phi^3 + \frac{1}{12}d\phi^4]g_{\mu\nu} + \partial_\nu \phi \partial_\mu \phi$$

$$T_{\mu\nu}^V = \frac{1}{2}[\frac{1}{2}F_\lambda F^\lambda - m_v^2 V_\lambda V^\lambda]g_{\mu\nu} + \partial_\nu V^\lambda F_{\lambda\mu}$$

We work in the mean field approximation, namely, ϕ , and V_μ are treated as their mean value $\langle \phi \rangle$ and $\langle V_\mu \rangle$ in the nuclear matter. In the non-uniform nuclear matter, the neutron is treated as if moving in locally constant field while the mean fields $\phi_0(x)$ and $V_\mu(x)$ are allowed to have slowly varying spatial configurations. So, the spatial dependence of the meson fields satisfies the static versions of Eq. (4,5) become to

$$(m_s^2 - \nabla^2)\phi_0 + \frac{1}{3}c\phi_0^2 + \frac{1}{6}d\phi_0^3 = g_s \rho_s \quad (10)$$

$$(\nabla^2 - m_v^2)\vec{V} = -g_v \vec{B} \quad (11)$$

$$(\nabla^2 - m_v^2)V_0 = -g_v \rho_B \quad (12)$$

Where $\rho_s = \langle \bar{\psi}\psi \rangle$, $\vec{B} = \langle i\bar{\psi}\vec{\gamma}\psi \rangle$ and $\rho_B = \langle i\bar{\psi}\gamma^0\psi \rangle$ are the scalar, neutrons current and neutrons densities.

The angular momentum density is given by

$$L_{0\mu\nu} = T_{0\mu}x_\nu - T_{0\nu}x_\mu \quad (13)$$

Where repeated Latin indicates are summed over the space components only, it can be solved:

$$\vec{L} = \vec{x} \times \frac{k}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} d^3k \cdot \vec{k} \quad (14)$$

In the Thomas-Fermi (TF) approximation, we minimize the energy density and incorporate the constrains through Lagrange multipliers μ and ω :

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial (k_F, \phi_0, V_0, \vec{V})} - \mu \delta \rho_B(k_F) - \omega \cdot \delta \vec{L}(k_F) = 0 \quad (15)$$

Here the ρ_B and L are independent of these quantities. At the same time, the stability of nuclear matter needs:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \phi_0} \right)_{k_F, V_0, \vec{V}} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V_0} \right)_{k_F, \phi_0, \vec{V}} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \vec{V}} \right)_{k_F, \phi_0, V_0} = 0 \quad (16)$$

The fields may be held constant during the variation of the surface δk_F . The remaining calculation yields an equation for the Fermi surface:

$$g_v V_0 + [(k_F - g_v \vec{V})^2 + M^{*2}]^{1/2} - \beta \cdot k_F = \mu = \text{const} \quad (17)$$

Where

$$\beta \equiv \omega \times X \quad (18)$$

The effective mass is defined to be

$$M^* = M - g_s \phi \quad (19)$$

In order to make calculation convenient, we introduce the “kinetic momentum”:

$$l^{TM} k - g_v \vec{V} \quad (20)$$

The resulting equations are then given by

$$\epsilon = \frac{k}{(2\pi)^3} \int_0^{l_F} d^3 l [l^2 + M^{*2}]^{1/2} + \frac{1}{2} m_s^2 \phi^2 + \frac{1}{6} c \phi^3 + \frac{1}{24} d \phi^4 + \frac{1}{2} m_v^2 V_0^2 + \frac{1}{2} m_v^2 \vec{V}^2 \quad (21)$$

$$\rho_B = \frac{k}{(2\pi)^3} \int_0^{l_F} d^3 l \quad (22)$$

$$\rho_s = \frac{k}{(2\pi)^3} \int_0^{l_F} d^3 l \frac{M^*}{(l^2 + M^{*2})^{1/2}} \quad (23)$$

The equation for the Fermi surface Eq. (17) becomes

$$(l_F^2 + M^{*2})^{1/2} - l_F \cdot \beta = \mu_{\text{eff}} \quad (24)$$

Where the effective chemical potential

$$\mu_{\text{eff}} = \mu - g_v V_0 (1 - \beta \cdot \vec{V}/V_0) = \mu - g_v V_0 (1 - \beta^2) \quad (25)$$

Given the form of the Fermi surface in Eq. (17) it is possible to do the integrals over wave numbers with no further approximation. It is straightforward to show that:

$$\rho_B = \frac{k}{6\pi^2} \gamma (\gamma^2 \mu_{\text{eff}}^2 - M^{*2})^{3/2} \quad (26)$$

$$\rho_s = \frac{kM^*}{4\pi^2} \{ \gamma \mu_{\text{eff}} (\gamma^2 \mu_{\text{eff}}^2 - M^{*2})^{1/2} - M^{*2} \ln \{ \frac{\gamma \mu_{\text{eff}} + (\gamma^2 \mu_{\text{eff}}^2 - M^{*2})^{1/2}}{M^*} \} \} \quad (27)$$

$$\epsilon = \frac{1}{4} (4\gamma^2 - 1) \mu_{\text{eff}} \rho_B + \frac{1}{4} (M + 1 - M^*) \rho_s + \frac{1}{2} g_v V_0 \rho_B + \frac{1}{2} g_v \vec{V} \cdot \vec{B} + \frac{1}{6} c \phi_0^3 + \frac{1}{24} d \phi_0^4 \quad (28)$$

Where

$$\gamma = (1 - \beta^2)^{-1/2} \quad (29)$$

2 The Numerical Results

The values of parameters we adopt here are $g_s = 8.839$, $g_v = 9.78$, $c = 3415.58$, $d = -22.06$, respectively. They are fitted to reproduce the saturation property of infinite uniform symmetric nuclear matter. Using these parameters we study the energy density, neutron density and scalar density of neutron matter in cylindrically symmetric cell and spherical symmetric cell which are in the surface of a neutron star with radius $R = 12$ km. And this neutron star is assumed to rotate with a period of 1.337 s, 0.09 s and 0.5 ms (the period of CP1919^[4], Vela and a pulsar in SN1897 remnant), respectively.

In order to simplify the Eq. (11) and Eq. (12), we assume that the field of vector meson keeps invariant everywhere in the cell. And now only Eq. (10) remains to be integrated.

2.1 The cylindrically symmetric cell

In the cylindrically symmetric cell, the Eq. (10) can be reduced to

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi_0 + \frac{1}{x} \frac{d}{dx} \phi_0 - m_s^2 \phi_0 - \frac{1}{3} c \phi_0^2 - \frac{1}{6} d \phi_0^3 = -g_s \rho_s \quad (30)$$

The boundary condition is:

$$\rho_B = 0, x \geq R_c \quad (31)$$

$$\frac{dM^*}{dx} = 0, x = 0 \quad (32)$$

The energy density and neutron density of neutron matter at different position in the cylindrically

symmetric cell are shown in Fig. 1 and Fig. 2, respectively. The solid, dotted and dashed curves represent the cell is in the surface of a neutron star rotating with the period of 1.337 s, 0.09 s and 0.5 ms, respectively, and the first two coincide with each other. We can see that the rotation may have a significant impact on the property of the cell if the neutron star rotates with the period of 0.05 ms. On the other hand, the energy density and neutron density become zero at $r = 5.73$ fm. This is almost the maximum radius of the cell we can obtained in our numerical calculation. And these results are consistent with Ref. [9]. Fig. 3 represent the scalar density in the same condition with Fig. 1 or Fig. 2, it can be seen that the rotation has no influence on the scalar density.

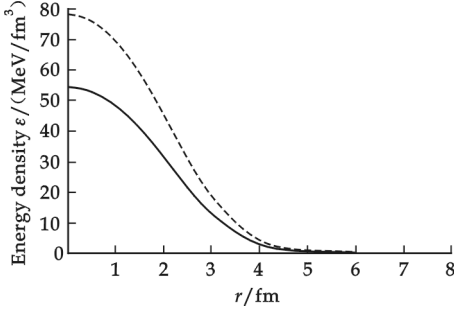


Fig. 1 The distribution of the energy density of neutron matter in the cylindrically symmetric cell

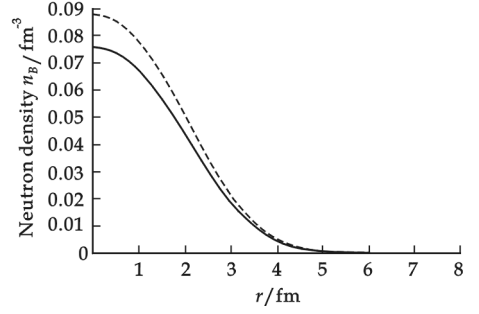


Fig. 2 The distribution of neutron density in the cylindrically symmetric cell that the average density is about 0.03 fm^{-3}

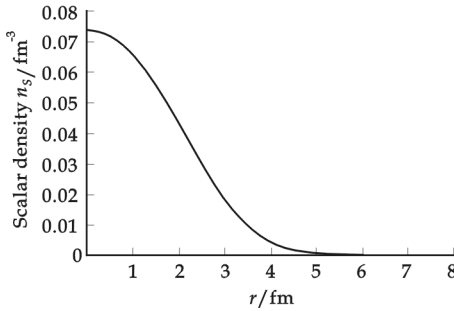


Fig. 3 The distribution of scalar density of neutron matter in the cylindrically symmetric cell

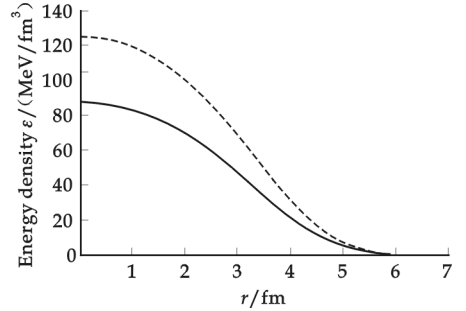


Fig. 4 The distribution of energy density of neutron matter in the spherically symmetric cell

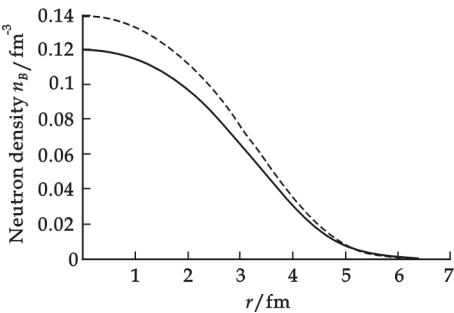


Fig. 5 The distribution of neutron density in the spherically symmetric cell that the average density is about 0.03 fm^{-3}

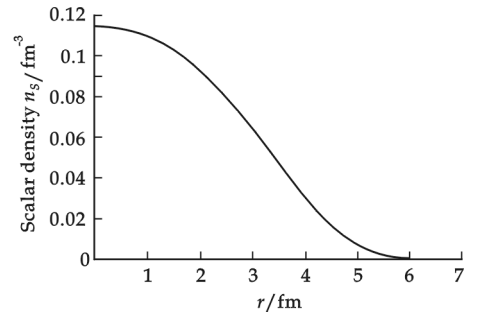


Fig. 6 The distribution of scalar density of neutron matter in the spherically symmetric cell

2.2 The spherically symmetric cell

In the spherically symmetric cell, the Eq. (10) can be reduced to:

$$\frac{d^2}{dx^2}\phi_0+\frac{2}{x}\frac{d}{dx}\phi_0-m_s^2\phi_0-\frac{1}{3}c\phi_0^2-\frac{1}{6}d\phi_0^3=-g_s\rho_s$$

(33)

and the boundary condition is the same with Eq. (31, 32).

The energy density, neutron density and scalar density of neutron star matter in the spherically symmetric cell are shown in Fig. 4~Fig. 6. And the energy density and neutron density become zero at $r = 6.73$ fm. Comparing Fig. 1 to Fig. 4, Fig. 2 to Fig. 5 and Fig. 3 to Fig. 6 we can see that rotation impose similar influences on these three quantities of neutron star matter in two types of cells. However, the three quantities and maximum radius in spherically symmetrical cell are greater than the counterparts in cylindrically symmetrical cell in the same condition.

3 Summary

By the relativistic mean field model and Thomas-Fermi approximation we have studied the energy density etc. of neutron matter in the cylindrically symmetric cell and spherically symmetric cell, respectively. The cell is assumed to be in the surface of neutron star with radius of 12 km and rotating with a period of 1.337 s, 0.09 s and 0.5 ms. It is found that the rotation impose significant influence on the energy density, the neutron density but not on the scalar density when the period is 0.5 ms. On the other hand, all calculated quantities of spherically symmetric cell are greater than that of cylindrically symmetric cell. We assume that the cell is only composed of neutrons for simplicity, and we will consider the proton and electron in the cell in our next work.

References

[1] Henning. Heiselberg, Morten Hjorth-Jensen. Phases of dense matter in neutron stars[J]. Phys. Rev., 2000, 328: 237-327.
[2] R. C. Tolman. Static solutions of Einstein's field equations for spheres of fluid[J]. Physical Review, 1939, 55(4): 364-373.
[3] J. R. Oppenheimer, G. M. Volkoff. On massive neutron cores[J]. Phys. Rev., 1939, 55: 374-381.
[4] A. Hewish, S. J. Bell, J. D. H. Pilkington, et al. Observation of a rapidly pulsating radio source[J]. Nature, 1968, 217: 709-713.
[5] F. Pacini. Energy emission from a neutron star[J]. Nature, 1967, 216: 567-568.
[6] M. Prakash, J. Lattimer, J. A. Pons, et al. Reddy, evolution of a neutron star from its birth to old age[J]. Lect. Notes Phys., 2001, 578: 364-423.
[7] W. David. Arnett, Richard. L. Bowers. A microscopic interpretation of neutron star structure[J]. Astrophysical Journal Supplement, 1977, 33: 415-436.
[8] Benjamin J. Owen, Lee Lindblom, Curt Cutler, et al. Gravitational waves from hot young rapidly rotating neutron stars[J]. Phys. Rev., 1998, 58: 84-90.
[9] H. Shen, H. Toki, K. Oyamatsu, et al. Relativistic equation of state of nuclear matter for supernova and neutron star[J]. Nucl. Phys., 1998, A637: 435-450.

旋转对中子星外壳层里一个元胞的影响

李宝江, 李思农, 陈伟

(暨南大学物理系, 广东 广州 510632)

摘要:利用相对论平均场(RMF)理论和托马斯-费米(Thomas-Fermi)近似研究了旋转角速度对中子星外壳层内一个元胞的能量密度、中子密度和标量密度等物理性质的影响,并且发现当半径为12 km的中子星在以SN1987 A残余中一颗亚毫秒脉冲星的角速度旋转时这种影响是很大的,此外发现在同等条件下所有的计算的物理量在球对称的元胞内都比柱对称的元胞内要大些.

关键词:中子星; 平均场; 旋转; 物态方程

中图法分类号:O469

文献标识码:A

* 文章编号:1000-5811(2010)02-0030-05

1-MCP- α -环糊精和羧甲基 β -环糊精 对杨梅保鲜的研究

王 瑾¹, 陈均志¹, 孙根标², 何 飞¹

(1. 浙江温州轻工研究院, 浙江 温州 325003; 2. 青田稼洧食品有限公司, 浙江 丽水 323903)

摘 要:采用 1-MCP- α -环糊精包合物和羧甲基 β -环糊精处理杨梅, 通过对处理前后杨梅花青素、维生素 C、总糖、总酸、水分含量等生理指标的测定, 表明该方法可以有效抑制果实的呼吸强度, 延缓果实衰老, 提高果实的耐藏性和品质, 延长保鲜期, 使营养成分得到较大程度的保留。

关键词:1-MCP- α -环糊精包合物; 羧甲基 β -环糊精; 杨梅; 保鲜

中图法分类号:TS255.3 **文献标识码:**A

0 前言

杨梅是我国南方的特有水果, 主要分布在长江以南的江苏、浙江、福建、广东等省。杨梅果实酸甜多汁、风味浓郁、营养价值高, 富含蛋白质、脂肪、果糖、葡萄糖、氨基酸、柠檬酸、多种维生素以及铁、钙、磷等矿物质。杨梅还具有医疗保健和药用价值, 其果实、仁、叶、皮均可入药, 而且还含有一定的抗癌物质, 对肿瘤细胞的生长有抑制作用。

杨梅主要产量集中在 6 月中、下旬的十几天时间内, 适逢高温高湿的梅雨季节, 由于果实柔软多汁、外果皮很薄、柱状突起易受伤害, 属于呼吸作用较强的水果^[1], 因此极易变质, 在普通室内贮藏保质期极短, 故有“一日变味, 二日变色, 三日变质”之说。杨梅的贮运问题已严重影响了当地果农的经济收入和当地农村的经济发展, 成为制约杨梅产业发展的瓶颈, 也成为当地政府和果农十分关注的课题。

目前对杨梅保鲜的方法多种多样, 如郑永祥^[4]、席玑芳^[5]、李共国^[6]等人采用低温储藏保鲜, 但不能贮藏过久。王益光等^[9]研究采用安全无毒化学药剂处理和低温储存相结合的技术对杨梅进行涂膜处理, 然而这种化学药剂又极大地影响了杨梅的口感。本实验采用目前国外用于蔬菜水果保鲜的最新型保鲜剂—1-甲基环丙烯(1-MCP)的 α -环糊精(α -CD)包结物(1-MCP- α -CD)和羧甲基 β -环糊精(β -CD)溶液处理杨梅, 结果表明该方法可以有效抑制果实的呼吸强度, 延缓果实衰老, 提高果实的耐藏性和品质, 延长保鲜期, 使营养成分得到较大程度的保留。

1 实验材料与仪器

1.1 主要实验材料

供试杨梅产于浙江省丽水市青田县, 果实于 2008 年 6~7 月杨梅成熟前和完熟期间采收, 采后立即低温运回实验室, 选择大小基本一致、无损伤及无病害的健康果实作为实验材料。

1-MCP 的 α -环糊精包合物(1-MCP- α -CD)(咸阳西秦生物科技有限公司); 羧甲基 β -环糊精(实验室自

* 收稿日期:2010-02-06

作者简介:王 瑾(1985—), 男, 陕西省西安市人, 助教, 硕士, 研究方向:天然产物开发

基金项目:浙江省重大科技专项; 计划编号 2008C12014—3

制).

1.2 仪器与设备

恒温水浴锅:HH-4,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;阿贝折射仪:上海光学仪器五厂有限公司;红外水分测定仪:MA150,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;电导率仪:DDS-307,上海世义精密仪器有限公司;酸度计:PB-21,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;可见分光光度计:T6 新悦,北京普析通用仪器有限责任公司.

2 测定方法和实验

2.1 测定方法

(1)水分含量的测定:用红外水分测定仪测定.(2)可溶性固形物含量:阿贝折射仪法^[11].(3)总酸含量:滴定法^[12].(4)维生素 C 含量:2,6-二氯靛酚滴定法^[13].(5)总糖含量:费林试剂氧化还原滴定法^[14].(6)花青素含量和呼吸强度测定按参考文献[16]方法进行.

2.2 杨梅果实的保鲜

(1)样品分组:将预处理好的杨梅果实分为 7 组:第一组,对照组,不做任何处理;第二组,用 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 1-MCP- β -CD 处理;第三组,用 $30\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 1-MCP- β -CD 处理;第四组,用 $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 1-MCP- β -CD 处理;第五组,用 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 1-MCP- β -CD 处理.

(2)处理方法:将以上各组待实验的杨梅置于体积为 7 m^3 的密闭空间中,分别处理 6、7、8、9、10、12 h,然后置于聚乙烯塑料袋中室温保存,测定呼吸强度及相对电导率,确定最佳 1-MCP- α -CD 处理的体积浓度和处理时间.

将 0.5%、1.0%、1.5%的羧甲基 β -环糊精分别喷洒于用最佳浓度 1-MCP- α -环糊精溶液在 7 m^3 体积中熏蒸最佳时间的杨梅果实上,测定呼吸强度,确定出最佳的质量浓度,再测定维生素 C 含量、花青素、腐烂率、相对电导率等.

3 结果及讨论

1-甲基环丙烯(1-methylcyclopropene, 1-MCP)是一种环丙烯类化合物,它可以强烈阻断乙烯与受体蛋白的结合,抑制乙烯诱导果实成熟和衰老.1-MCP 具有稳定、高效、无毒的优点,在国际上被视为安全、高效的乙烯作用抑制剂,已在苹果、梨、香蕉、猕猴桃、枣和番茄等果蔬保鲜中应用并已经取得了十分理想的效果.对于杨梅这种非呼吸跃变型果实来说,1-MCP 的作用效应及其机理目前还不十分清楚.本文采用 α -环糊精包接的 1-MCP 及羧甲基 β -环糊精联合处理杨梅果品,对其保鲜作用进行了研究和讨论.

3.1 不同浓度 1-MCP- α -CD 对杨梅果实呼吸强度及相对电导率的影响

果实呼吸作用是其生命存在的重要条件,呼吸作用促使果实中营养物质不断地被消耗,最终导致细胞和组织衰老.

固定处理时间 6 h,对不同浓度 1-MCP- α -CD 溶液处理的杨梅呼吸强度测定如图 1 所示.由图 1 可以看出,浓度为 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 1-MCP- α -环糊精溶液处理的杨梅呼吸强度较其他组弱,此时果实中的营养物质消耗比较小.同时从图中还可以看出,对照组的呼吸强度最大,经 1-MCP- α -CD 溶液处理过的杨梅果实呼吸强度均较对照组低,说明 1-MCP- α -CD 溶液可以有效抑制杨梅果实的呼吸强度,从而延缓果实的衰老.

相对电导率表示了果肉组织结构的完整性、细胞膜透性和果实的衰老程度.相对电导率越小表明细胞膜结构、果肉组织结构越完整,衰老程度较慢.

由电导率测定结果(如图 2 所示)可知,随着贮藏时间的延长,杨梅果实的相对电导率逐渐增加.对照样明显快于处理样,表明 1-MCP- α -CD 处理能有效地保持杨梅果实的细胞膜结构、果肉组织结构的完整性和细胞的正常功能,可以推迟衰老.而不同浓度 1-MCP- α -CD 溶液的处理样中,浓度为 $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的处理

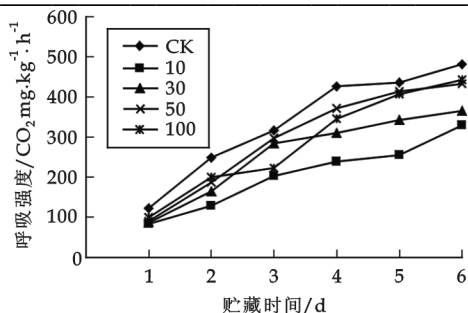


图 1 不同浓度 1-MCP- α -CD 溶液对杨梅果实呼吸强度的影响

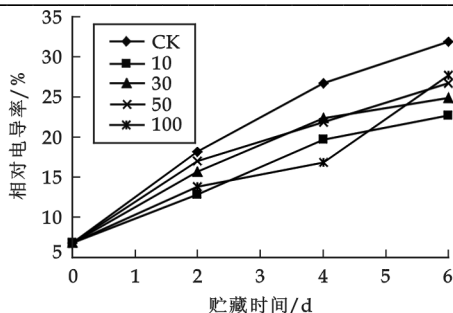


图 2 不同浓度 1-MCP- α -CD 溶液对杨梅果实相对电导率的影响

样相对电导率变化比较缓慢。

3.2 相同浓度 1-MCP- β -环糊精对杨梅果实呼吸强度及相对电导率的影响

实验将 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 1-MCP- α -CD 溶液 10 mL 置于体积为 7 m^3 的密闭空间中分别处理 4、5、6、7、8 h, 讨论相同浓度 1-MCP- β -环糊精对杨梅果实的呼吸强度及相对电导率的影响。

实验结果表明, 处理 6 h 呼吸强度为 $301.56 \text{ CO}_2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 而处理 4、5、7、8 h 及对照样的呼吸强度分别为: $354.95 \text{ CO}_2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $334.897 \text{ CO}_2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $328.39 \text{ CO}_2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 $337.65 \text{ CO}_2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 及 $410.01 \text{ CO}_2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 说明相同浓度的 1-MCP- α -CD 溶液对杨梅果实处理不同时间其呼吸强度同样随着贮藏时间的增加而呈上升趋势, 而且经处理的杨梅果实呼吸强度明显低于对照样, 其中处理 6 h 的杨梅果实呼吸强度低于其他处理样及对照样。在贮藏第 6 d 时, 处理 4 h 和处理 8 h 的杨梅果实的呼吸强度相差不大, 说明并不是处理时间越长效果越好。

不同处理时间对果实相对电导率的影响比较大, 在第 6 d 时, 对照样的相对电导率为 31.9%, 而处理样的相对电导率为 22.7%, 表明 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 1-MCP- α -CD 溶液在 7 m^3 体积中熏蒸 6 h 可以有效延缓果实衰老, 从而延长杨梅果实的保鲜期。

3.3 1-MCP- α -CD 结合羧甲基- β -环糊精对杨梅果实呼吸强度的影响

β -环糊精水溶液形成的薄膜具有选择性通气的特性, 能延缓果实超氧化歧化酶(SOD)、抗坏血酸过氧化物酶(APX)和谷胱甘肽还原酶(GR)的活性, 维持果实分解产物丙二醛(MDA)在较低水平, 抑制活性氧的产生速率, 从而起到明显的保鲜效果, 又因其无毒, 因此适合于果蔬涂膜保鲜。本实验将 1-MCP 处理和 β -环糊精涂膜相结合, 研究其对杨梅的复合保鲜作用。

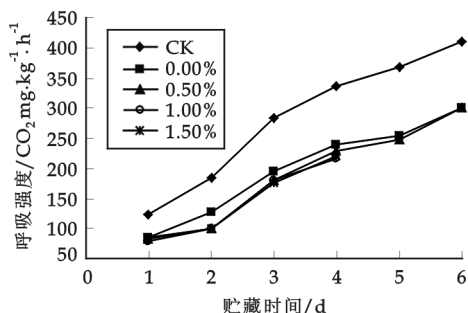


图 3 羧甲基- β -环糊精对 1-MCP- α -CD 处理的杨梅果实呼吸强度的影响

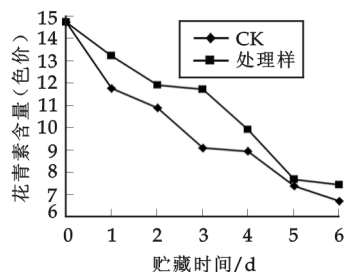


图 4 β -环糊精衍生物对杨梅果实花青素含量的影响

实验将 0.5%、1.0%、1.5% 的羧甲基- β -环糊精溶液分别喷洒于用 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 1-MCP- α -CD 溶液在 7 m^3 密闭体积中熏蒸 6 h 的杨梅果实上, 测定其呼吸强度, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 喷洒羧甲基- β -环糊精溶液的杨梅果实其呼吸强度均小于未喷洒的, 但是喷有 1.0% 和 1.5% 羧甲基- β -环糊精溶液的杨

梅果实贮藏时间相对较短,所以经 1-MCP- α -CD 处理的杨梅再在其上喷洒 0.5% 的羧甲基- β -环糊精溶液可以得到较好的保鲜效果.

3.4 1-MCP- α -CD 结合羧甲基- β -环糊精对杨梅果实花青素含量、维生素 C、总糖、总酸以及水分含量等生理指标的影响

用 10 mg · L⁻¹ 的 1-MCP- α -环糊精溶液处理杨梅 6 h,再在其上喷洒 0.5% 的羧甲基- β -环糊精溶液,测定花青素、维生素 C、总糖、总酸、水分含量等生理指标的变化.

3.4.1 1-MCP- α -CD 结合羧甲基- β -环糊精对杨梅花青素含量的影响

从图 4 可以看出贮藏期间杨梅果实花青素含量均呈下降趋势,处理样及对照从 14.77(色价)分别降到 7.417(色价)和 6.69(色价).

3.4.2 1-MCP- α -CD 结合羧甲基- β -环糊精对杨梅维生素 C 含量的影响

其结果为:在贮藏第 6 d 时对照组及处理样的 Vc 含量由 9.364 2 mg/100 g 分别下降到 3.45 mg/100 g 和 4.613 mg/100 g,由此可以看出 1-MCP- α -CD 结合羧甲基- β -环糊精可以显著延缓维生素 C 的下降,对保持杨梅果实的营养品质有利.

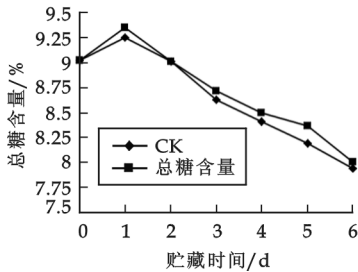


图 5 β -环糊精衍生物对杨梅果实总糖含量的影响

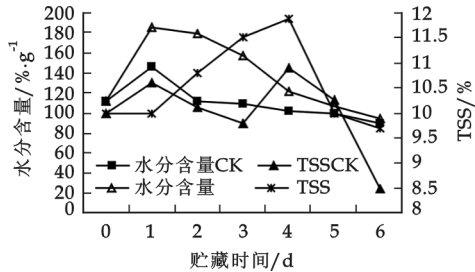


图 6 β -环糊精衍生物对杨梅果实水分含量及可溶性固形物含量的影响

3.4.3 1-MCP- α -CD 结合羧甲基- β -环糊精溶液对杨梅总糖含量的影响

贮藏期间总糖含量呈下降趋势,由图 5 可以看出对照及处理样总糖含量的变化差异不是很大,在贮藏第 2 d 时对照及处理样总糖含量均由 9.018 8%下降到 9.003%及 9.006%,差异不是很大,而到了第 6 d 时,总糖含量又分别降为 7.94%和 8.001%.表明 1-MCP- α -CD 结合羧甲基- β -环糊精溶液处理对于杨梅果实总糖含量变化的影响不是很明显.

3.4.4 1-MCP- α -CD 结合羧甲基- β -环糊精溶液对杨梅总酸含量的影响

杨梅的呼吸作用会消耗一部分酸从而影响果实的风味,酸含量降低则果实的风味就会变差.从实验得出处理样的 pH 值相对对照组而言变化较慢,说明处理样酸含量降低的比较慢,进而证明 1-MCP- α -CD 结合羧甲基- β -环糊精溶液可以延缓果实的衰老,增加商品价值.

3.4.5 1-MCP- α -CD 结合羧甲基- β -环糊精对杨梅水分及可溶性固形物含量的影响

杨梅果实的水分含量随着贮藏时间呈现先上升后下降的趋势,由图 6 可以看出在第 1 d 时水分含量呈现上升趋势,对照样及处理样从 111.95%分别上升到 146.257%和 185.463%,处理样上升速度快于对照样.第 1 d 后水分含量开始下降,对照样的下降速度快于处理样.

可溶性固形物含量在贮藏初期会有所升高,后期则下降比较快,这是由于贮藏初期果实中各种酶的作用使一些大分子物质水解得到可溶性成分,随着呼吸作用的进行,可溶性成分不断被消耗而趋于减少.由图 6 可知处理样可溶性固形物含量的峰值出现在 4 d,而对照样峰值出现在第 1 d,说明 1-MCP- α -CD 结合羧甲基- β -环糊精可以有效抑制酶的生理活性,从而延缓果实的衰老.可溶性固形物含量出现峰值后对照样的急速下降,其下降趋势明显快于处理样,而且对照样最终的可溶性固形物含量为 8.5%,处理样为 9.7%,明显高于对照样.

3.4.6 1-MCP- α -CD 结合羧甲基- β -环糊精对杨梅腐烂率的影响

通过统计对照样的腐烂率明显高于处理样,而且处理样腐烂率上升比较缓慢.贮藏第 4 d 时对照样的腐烂率均达到 85.9%,而处理样为 57.9%,到第 6 d 时处理样的腐烂率达 80.1%.

4 结论

(1)在 7 m³ 密闭体积中用 10 mg · L⁻¹ 的 1-MCP- α -CD 处理杨梅 6 h,可以得到较好的效果,延缓果实的衰老,延长保鲜期,减缓果实经济价值的损失.

(2) 1-MCP- α -CD 配合浓度为 0.5% 的羧甲基- β -环糊精溶液对杨梅果实进行处理,实验证明可以有效抑制杨梅果实的呼吸强度.

(3)实验证明,1-MCP- α -CD 结合羧甲基- β -环糊精溶液处理可以有效减缓杨梅花青素、维生素 C、总糖、总酸、水分含量等生理指标的降低.

参考文献:

- [1]陈蔚辉,余林丽,张福平,等. 杨梅采后保鲜研究进展[J]. 保鲜与加工, 2003,(5): 4-6.
- [2]韩金宏,蒋跃明,励建荣. 杨梅果实采后生物学和贮运保鲜技术研究进展[J]. 亚热带农业研究, 2005, 1 (1): 62-65.
- [3]朱正军,李世杰,陈茂彬. 杨梅深加工技术研究进展[J]. 亚热带农业研究, 2006,2(1): 69-71.
- [4]郑永祥,吴世军,张建斌,等. 杨梅贮藏保鲜试验[J]. 浙江林业科技, 2008,28 (2): 61-64.
- [5]席琼芳. 杨梅果实采后的衰老生理[J]. 园艺学报, 1994, 21(3): 213-216.
- [6] 李共国,马子骏. 杨梅冰温贮藏保鲜研究[J]. 食品工业科技, 2004, 25 (3):130-131.
- [7]何志刚,林晓姿,陆东和. 杨梅果实采后包装、保鲜技术研究[J]. 福建农业学报, 2003, 18(4): 268-269.
- [8]王益光. 壳聚糖涂膜处理对杨梅活性氧代谢的影响[J]. 果树学报, 2001, 18(6): 349-351.
- [9]吴晓英,陈慧英,林 影. 溶菌酶涂膜保鲜杨梅[J]. 贮运保鲜, 2005, 26(8):157-158.
- [10]GB12295-90. 水果蔬菜制品可溶性固形物含量的测定折射仪法[S],1990.
- [11]GB12293-90. 水果、蔬菜制品可滴定酸度的测定[S]1990.
- [12]GB6195-86. 果、蔬菜维生素 C 含量测定法(2,6-二氯酚滴定法)[S]. 1986.
- [13]GB6194-86. 水果、蔬菜可溶性糖测定法[S].
- [14]励建荣. 杨梅保鲜及深加工关键技术研究[D]. 杭州:浙江大学硕士学位论文, 2001.
- [15] 杨振生,袁 唯. 果蔬呼吸强度测定方法[J]. 保鲜与加工, 2003, 3(2): 24-25.

STUDY OF 1-MCP- α -CYCLODEXTRIN AND β -CYCLODEXTRIN ON CHINESE BAYBERRY QUALITY

WANG Jin¹, CHEN Jun-zhi¹, SUN Gen-biao², HE Fei¹

(1. Zhejiang Wenzhou Research Institute of Light Industry, Wenzhou 325003, China; 2. Food Co. Ltd of Qing-tian Janong, Lishui 323903, China)

Abstract: In this paper, Chinese bayberry was dealt with 1-MCP- α -cyclodextrin and carboxymethyl- β -cyclodextrin. Experiments show this method can effectively inhibit the fruit's respiration rate, delay fruit's senescence, increase the storage capability of the fruits, improve the fruits quality, prolong storage period, making less lost of fruit nutrition by the analysis of anthocyanidin, Vc, total sugar, total acid, water content and so on.

Key words: 1-MCP- α -cyclodextrin, carboxymethyl- β -cyclodextrin; Chinese bayberry; fresh-keeping

* 文章编号:1000-5811(2010)02-0035-05

纳米 SiO₂/有机硅改性聚丙烯酸酯 无皂乳液的合成和膜性能研究

周建华^{1,2}, 张琳¹, 陈超¹, 侯小青¹

(1. 陕西科技大学资源与环境学院, 陕西 西安 710021; 2. 浙江温州轻工研究院, 浙江 温州 325003)

摘要:采用无皂乳液聚合技术和溶胶凝胶技术,合成了纳米 SiO₂/有机硅改性聚丙烯酸酯无皂乳液,考察了乳化剂、乙烯基硅油和正硅酸乙酯对乳液和膜性能的影响.结果表明,无皂乳液比普通乳液具有更好的聚合稳定性、冻融稳定性和储存稳定性;当乙烯基硅油的质量分数为 8% 时,乳液的聚合稳定性好,胶膜具有优良的耐水性和较好的机械强度;随着正硅酸乙酯 (TEOS) 用量的增加,乳液的离心稳定性下降;纳米 SiO₂ 不仅改善了有机硅改性聚丙烯酸酯的耐热性能,且明显提高了胶膜的耐水性.

关键词:纳米二氧化硅;有机硅;聚丙烯酸酯;无皂乳液

中图法分类号:TS529.1

文献标识码:A

0 引言

有机硅改性聚丙烯酸酯乳液(硅丙乳液)既具有有机硅树脂的耐热性、耐候性、保光性和耐紫外光等性能,又具有聚丙烯酸酯的优良柔韧性、高附着性等性能,被广泛应用于建筑涂料、皮革涂饰剂、织物整理剂、压敏胶等领域^[1].但由于有机硅具有较低的表面能和较差的力学性能,因此使改性后的聚丙烯酸酯降低了粘接强度,增加了固化时间,而且力学性能下降^[1-5].纳米 SiO₂ 具有小尺寸效应、表面效应、体积效应和宏观量子隧道效应等^[6],可作为交联点克服有机硅改性聚丙烯酸酯(硅丙树脂)的缺陷,增加硅丙树脂的粘接强度和力学性能,并进一步提高涂层的耐水性、耐溶剂性、耐热性和耐磨性.

硅丙乳液中的小分子乳化剂以物理吸附的方式附着在乳胶粒子表面,容易受外界环境的影响发生解吸使乳液的稳定性变差,在成膜过程中,乳化剂迁移到膜表面,影响膜的粘着力、耐水性、耐干湿擦性、致密性、平整性和光泽等^[7].在乳液聚合中使用反应性乳化剂,可避免小分子乳化剂存在的弊端^[8,9].溶胶-凝胶法制备有机-无机纳米杂化材料以其条件温和、所得复合材料的分散尺度低等特点而引人注目. TAMAI 等^[10]发现通过无皂乳液聚合制得的含有硅烷氧基的丙烯酸酯聚合物乳液与 TEOS 的溶胶-凝胶过程相结合,制得丙烯酸酯聚合物/SiO₂ 复合乳液,可形成表面形态规则、透明和耐溶剂性好的薄膜.本文先合成出有机硅改性聚丙烯酸酯乳液,然后加入正硅酸乙酯 (TEOS),使其在乳液中发生水解和缩聚反应形成纳米 SiO₂ 胶体,得到稳定的杂化乳液,考察了乳化剂、乙烯基硅油和正硅酸乙酯对乳液和膜性能的影响,并通过射电子显微镜 (TEM)、热失重分析 (TGA) 等方法对所得产物进行了表征.

1 实验部分

1.1 实验原料

甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BA)、丙烯酸 (AA): 化学纯,天津市博迪化工有限公司,用前均经过减压蒸馏除去阻聚剂;正硅酸乙酯 (TEOS): 化学纯,天津市大茂化学仪器供应站;硅烷偶联剂 (KH

* 收稿日期:2010-01-18

作者简介:周建华(1973—),女,河南省新乡市人,副教授,在读博士生,研究方向:皮革助剂和纺织品后整理助剂的合成与应用
基金项目:温州市科技计划项目(No. H20080012),国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2008AA03Z311),陕西省自然科学基金研究项目(No. 2007E110),陕西省教育厅项目(No. 07JK202)

570):工业品,南京曙光化工集团有限公司;过硫酸钾(KPS):分析纯,西安化学试剂厂;烷基乙烯基磺酸盐(AVS):工业品,进口分装;乙烯基硅油(VSI):黏度为 22 mPa·s,乙烯基质量分数为 8%,自制^[11]. 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和辛基酚聚氧乙烯(10)醚(OP-10):分析纯,天津市登峰化学试剂厂.

1.2 纳米 SiO₂/有机硅改性聚丙烯酸酯无皂乳液的合成

将 MMA、BA、AA、VSI 按一定的比例混合均匀,取 2/3 份混合单体放在滴液漏斗中. 在装有搅拌器、温度计及加料装置的三口瓶中加入去离子水、1/2 份过硫酸钾、反应性乳化剂和 1/3 份混合单体,搅拌至完全溶解,通氮气 30 min. 升温至 80 ℃,在 60~90 min 内同步滴加 1/2 份过硫酸钾的水溶液和 2/3 份混合单体. 加入 KH 570,保温反应 60~120 min,然后加入 TEOS 反应 12 h,即得到纳米 SiO₂/有机硅改性聚丙烯酸酯无皂乳液.

1.3 性能测试和表征

1.3.1 凝胶率测定

聚合反应结束后,用 200 目铜网过滤乳液,并将搅拌桨和瓶壁上的胶渣小心地刮下,将所有凝胶用自来水反复洗涤后,倒入洁净恒重的表面皿中,于 120 ℃烘 2 h;然后置于干燥器中冷却至室温,称量后,按下式计算凝胶率:

$$\text{凝胶率} = \frac{m_1}{m_0} \times 100\%$$

式中: m_1 为干燥后的固体物质,g; m_0 为单体总量,g.

1.3.2 乳液稳定性测试

(1)乳液冻融稳定性. 将一定量的乳液在 -18 ℃下放置 16 h,然后在 25 ℃放置 8 h. 每经过一次这样的循环,乳液稠度不发生变化,且没有凝胶则冻融指数增加 1,结果用 0,1,2,3,4,5 表示.

(2)50 ℃储存稳定性. 将试样放在 100 mL 的广口瓶中,在 50 ℃的恒温箱中放置 20 h,在室温下冷却 3 h,用目视法观察有无分层.

(3)离心稳定性. 取乳液 10 mL,在 3 500 r/min 的转速下,经 10 min 离心沉降后取出,对比样品的沉淀量.

(4)耐碱稳定性. 将 10 mL 试样放入 50 mL 的烧杯中,加入 5% 氨水溶液 2 mL,搅拌均匀,放置 10 min,有凝聚现象出现为破乳,无凝聚现象出现为不破乳.

(5)钙离子稳定性. 取 3 mL 乳液于 10 mL 刻度管中,加入 3 mL CaCl₂ 质量分数为 5% 的 CaCl₂ 水溶液,边加边摇;完毕静置于试管架上,观察出现凝胶的时间,48 h 未出现凝胶即合格.

(6)耐电解质稳定性. 取 10 mL 试样于 50 mL 烧杯中,加入 3% Na₂SO₄ 溶液 2 mL,搅拌均匀,放置 10 min,观察有凝聚现象为破乳,无凝聚现象为不破乳.

1.3.3 乳胶粒形态观察

将乳液稀释至固体的质量分数约为 1%,滴于覆膜铜网上,待样品半干后,用 2% 磷钨酸染色数分钟;用日本 NEC 公司的 JEM-100SX 透射电子显微镜观察并拍照,取 10~50 个乳胶粒直径的算术平均值作为乳胶粒的平均粒径.

1.3.4 膜抗张强度的测定

在制成的膜上,依次用哑铃型裁刀取样 3 个,并编号. 在试样中间标出 20 mm 距离平行线,每条标线与试样中心等距. 用厚度测试仪测量试样标线内不同位置的厚度,测量点不少于 3 处. 将试样垂直夹在拉力机上、下夹持器间,拉伸速度为 100 mm/min,启动开关,记录断裂时的负荷值.

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

式中: X :试样抗张强度(N/mm²); F :试样被拉断时的负荷值(N); S :试样断裂点的横截面积(mm²).

1.3.5 膜吸水率测试

将膜裁成 2 cm×2 cm 的试样,称重 W_0 ,放在去离子水中,于室温浸泡 24 h 后取出,立即用滤纸将其表面水份擦干,称湿重 W_1 ,根据湿重和干重计算膜的吸水率.

吸水率 = $\frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100\%$

1.3.6 热重分析

准确称取一定量胶膜,使用 PerkinElmer 热重分析仪在氮气保护下测定,升温速率 10 ℃ · min⁻¹,升温范围 25~500 ℃.

2 结果与讨论

2.1 反应性乳化剂对乳液稳定性的影响

乳化剂在乳液聚合过程中起着非常重要的作用,不但影响乳液的聚合稳定性,而且对乳液的储存稳定性和冻融稳定性有较大的影响. 本实验固定 ω(VSI) = 8%, ω(KPS) = 1%, 反应温度为 80 ℃, 考察不同类型乳化剂对乳液稳定性的影响, 选取常规乳化体系 SDBS/OP-10 与反应性乳化剂 AVS 进行对比, 结果如表 1 所示. 从表中可以看出, 采用反应性乳化剂制得的乳液的聚合稳定性、冻融稳定性和 50 ℃ 储存稳定性均好于常规乳化剂制得的乳液, 这是因为反应性乳化剂通过分子中的 C=C 双键参与聚合反应并成为聚合物的一部分, 避免了乳化剂在外界条件作用下从乳胶粒子上解吸, 所以稳定性很好. 综上所述, 用反应性乳化剂能有效地增加乳液的稳定性.

表 1 普通乳液与无皂乳液性能的比较

乳化体系	$n(\text{SDBS})/n(\text{OP-10})=2$	AVS
凝胶率/%	3.68	1.59
冻融稳定性/循环次数	0	5
50 ℃ 储存稳定性	分层	稳定

2.2 乙烯基硅油用量对乳液和膜性能的影响

乙烯基硅油用量对乳液聚合稳定性和膜性能有较大的影响. 本实验固定 ω(KPS) = 1%, ω(AVS) = 3.5%, ω(AA) = 3%, 反应温度为 80 ℃, 考察了乙烯基硅油用量对乳液和膜性能的影响. 从图 1 可以看出, 随着乙烯基硅油用量的增加, 聚合反应中的凝聚物增多, 这是因为有机硅的低表面能和聚硅氧烷的长链大分子结构, 难以被乳化剂乳化进入胶束, 从而使乙烯基硅油和丙烯酸酯类单体的共聚合受到很大限制^[12], 乙烯基硅油可能发生自聚, 形成类似凝胶的不溶物, 影响乳液的聚合稳定性.

由图 2 可知, 有机硅的加入使膜的吸水率降低, 耐水性增强, 且随着有机硅用量的增加, 耐水性越来越好. 聚硅氧烷分子呈螺旋结构, 甲基向外排列并围绕—Si—O—Si—键旋转, 分子摩尔体积大, 内聚能密度低, 表面张力小使其具有优异的憎水性, 故在丙烯酸树脂中引入有机硅可提高膜的耐水性. 为了使聚丙烯酸酯膜具有柔软滑爽的手感, 我们采用硅氧烷链段较长的非交联型聚二甲基硅氧烷改性聚丙烯酸酯. 一般来说, 由于有机硅分子间的作用力较小, 用其改性聚丙烯酸酯会引起聚丙烯酸酯膜的机械强度下降, 但从图 2 可以看出, 乙烯基硅油的用量对纳米杂化膜的强度几乎没有影响, 这是因为在杂化膜中纳米 SiO₂ 粒子作为交联点通过共价键—Si—O—Si—与聚丙烯酸酯相连接, 使膜形成交联网状结构, 在外力作用下聚合物分子链不易发生相对滑移, 从而使有机聚硅氧烷对膜机械性能的影响程度很小. 综合考虑, 本实验选择 ω(VSI) = 8%.

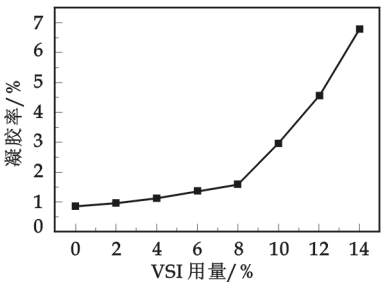


图 1 乙烯基硅油用量对乳液聚合稳定性的影响

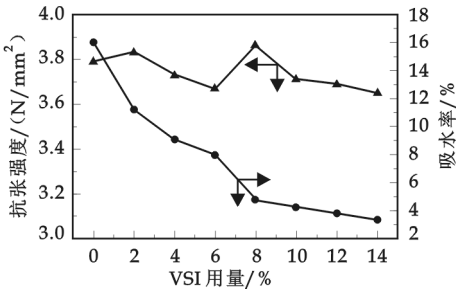


图 2 乙烯基硅油用量对膜抗张强度和吸水率的影响

2.3 TEOS 用量对乳液稳定性的影响

正硅酸乙酯(TEOS)在乳液中发生水解和缩聚反应形成纳米 SiO₂ 胶体粒子,其用量的多少对乳液的稳定性有较大的影响. 本实验固定 $\omega(\text{AVS}) = 3.5\%$, $\omega(\text{VSI}) = 8\%$, $\omega(\text{KPS}) = 1\%$, 反应温度为 80 ℃, 考察 TEOS 用量对乳液稳定性的影响. 由表 2 可知, TEOS 用量对杂化乳液的耐化学稳定性没有影响, 随着 TEOS 用量增加, 纳米复合乳液的离心稳定性逐渐降低. KH-570 硅烷偶联剂一端具有烷氧基, 使其可与纳米 SiO₂ 粒子表面的羟基键合, 另一端具有不饱和双键, 易与丙烯酸酯单体发生聚合反应, 从而使聚合物

表 2 TEOS 用量对纳米复合乳液性能的影响

TEOS 质量分数/%	乳液外观	离心稳 定性/g	耐电解质 稳定性	钙离子 稳定性	耐碱 稳定性
2	乳白色,有蓝光	0.030 4	稳定	稳定	稳定
4	乳白色,有蓝光	0.031 1	稳定	稳定	稳定
6	乳白色,有蓝光	0.033 6	稳定	稳定	稳定
8	乳白色,有蓝光	0.044 2	稳定	稳定	稳定
10	乳白色,有蓝光	0.047 8	稳定	稳定	稳定

与纳米 SiO₂ 的结合界面成为化学键结合, 显著提高了界面的相容性. 当 TEOS 的用量较少时, SiO₂ 胶体粒子通过共价键与有机聚合物结合; 当 TEOS 的用量增加到一定程度时, 在纳米复合乳液中游离的 SiO₂ 胶体粒子的数目增多, 在外部机械力的作用下, 这些 SiO₂ 胶体粒子会发生团聚,

使复合乳液的机械稳定性下降.

2.4 纳米 SiO₂/有机硅改性聚丙烯酸酯无皂乳液的微观形态

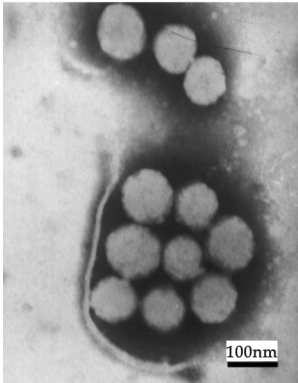


图 3 纳米复合乳液的电镜照片

图 3 是 TEOS 用量为 6% 的纳米复合乳液的电镜照片. 纳米 SiO₂/有机硅改性聚丙烯酸酯无皂乳液的乳胶粒子的粒径为 90 nm 左右, 表面粗糙, 有颗粒状物质粘附乳胶粒子表面, 这些颗粒状物质为纳米 SiO₂ 胶体粒子. 另外, 还存在少量纳米 SiO₂ 胶体粒子分散在乳胶粒子周围. 电镜分析结果表明, 乳液中的纳米 SiO₂ 胶体粒子大部分沉积在乳胶粒子表面, 少量以小颗粒的形式分散在乳液中.

2.5 TEOS 用量对纳米 SiO₂/有机硅改性聚丙烯酸酯杂化膜耐水性的影响

从图 4 可以看出, 纳米 SiO₂/有机硅改性聚丙烯酸酯杂化膜的耐水性显著好于有机硅改性聚丙烯酸酯膜, 且随着 TEOS 的用量的增加杂化膜的吸水率减小. 这是因为在杂化膜中, 纳米 SiO₂ 粒子通过共价键—Si—O—Si—与聚丙烯酸酯相结合, 增加了无机相和有机相间的相容性, 其作为交联点使杂化膜具有交联网状结构, 且随着 TEOS 用量的增加, 膜的交联密度增加, 聚合物分子结合得更加紧密, 水分子难以渗透进去, 因而吸水率大大下降.

2.6 纳米 SiO₂/有机硅改性聚丙烯酸酯杂化材料的热性能

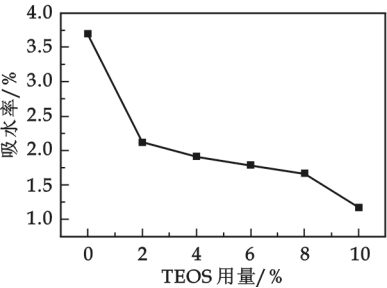


图 4 TEOS 用量对膜吸水率的影响

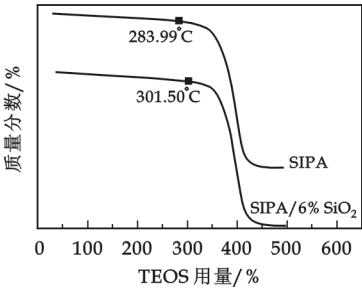


图 5 SIPA 膜和 SIPA/6%SiO₂ 膜的热失重曲线

在 N₂ 气中, 以 10 ℃/min 的升温速率对有机硅改性丙烯酸树脂(SIPA)膜和纳米 SiO₂/有机硅改性聚丙烯酸酯(简称为 SIPA/ $x\%$ SiO₂, 假设 TEOS 全部转变成纳米 SiO₂, 则 x 表示 TEOS 相对于单体总量的质量分数)膜进行热失重分析. 从图 5 可以看出, SIPA 膜和 SIPA/6%SiO₂ 膜失重 5% 所对应的温度分别为 283.99 ℃ 和 301.50 ℃, 这说明纳米 SiO₂/有机硅改性聚丙烯酸酯比有机硅改性丙烯酸树脂有更高的耐热温度, 表明二氧化硅在体系中起到了交联点作用, 抑制了聚合物的分子链的运动, 提高了聚丙烯酸树

脂的耐热性。

3 结束语

采用反应性乳化剂合成了纳米 SiO₂/有机硅改性聚丙烯酸酯无皂乳液,其具有很好的聚合稳定性、冻融稳定性和储存稳定性,TEM 测试表明,SiO₂ 胶体粒子主要沉积在乳胶粒子表面。随着乙烯基硅油用量的增加,乳液的聚合稳定性下降;随着 TEOS 用量的增加,乳液的离心稳定性下降。有机硅和纳米 SiO₂ 可明显提高纳米 SiO₂/有机硅改性聚丙烯酸酯杂化膜的耐水性,纳米 SiO₂ 粒子的引入明显提高了有机硅改性聚丙烯酸酯的耐热性能。

参考文献

- [1] Kan C. Y., Yuan Q., Wang M. C., *et al.* Syntheses of silicone-acrylate copolymer latexes and their film properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1996, 7 (2): 95-97.
- [2] Zou M. X., Zhao Q. C., Nie J., *et al.* Preparation and characterization of polysiloxane-polyacrylates composite lattices by two seeded emulsion polymerization and their film properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103:1 406-1 411.
- [3] Cao S. S., Liu B. L., Deng X. B., *et al.* Core/shell particles containing 3-(methacryloxypropyl)-trimethoxysilane in the shell: synthesis, characterization, and application[J]. *Macromol. Biosci.*, 2005, 5: 669-667.
- [4] Zou M. X., Huang F. Z., Nie J., *et al.* Preparation and characterization of polysiloxane-polyacrylates composite lattices and their film properties[J]. *Polym Int.*, 2005, 54:861-869.
- [5] 周建华,马建中,王立.核壳型有机硅改性丙烯酸酯乳液皮革涂饰剂的合成研究[J]. *中国皮革*, 2007, 36(23): 31-35.
- [6] Hu J., Ma J. Z., Deng W. J.. Properties of acrylic resin/nano-SiO₂ leather finishing agent prepared via emulsifier-free emulsion polymerization[J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 2 931-2 934.
- [7] 李刚辉,沈一丁,任庆海.无皂乳液聚合的稳定方法和应用进展[J]. *化工进展*, 2005, 24(5): 489-492.
- [8] Guyot A. Advances in reactive surfactants[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, 108-109: 3-22.
- [9] Schoonbrood H. A. S., Unzué M. J., Beck O. J., *et al.* Reactive surfactants in heterophase polymerization. 7. emulsion copolymerization mechanism involving three anionic polymerizable surfactants (surfmers) with styrene-butyl acrylate-acrylic acid[J]. *Macromolecules*, 1997, 30 (20): 6 024-6 033.
- [10] Tamai T., Watanabe M. Acrylic polymer/silica hybrids prepared by emulsifier-free emulsion polymerization and the sol-gel process[J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44: 273-280.
- [11] 张利萍,刘述梅,梁广才,等.端乙烯基聚二甲基硅氧烷合成反应动力学的研究[J]. *有机硅材料*, 2005, 19(3): 17-20.
- [12] 黄芳,林中祥.氨基硅油改性核壳型涂料印花胶黏剂的制备[J]. *化学与粘合*, 2005, 27(6): 347-351.

SYNTHESIS OF NANO-SILICA MODIFIED SILICONE-ACRYLATE EMULSIFIER-FREE EMULSION AND THE PROPERTIES OF ITS FILM

ZHOU Jian-hua^{1,2}, ZHANG Lin¹, CHEN Chao¹, HOU Xiao-qing¹

(1. School of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2. Zhejiang Wenzhou Research Institute of Light Industry, Wenzhou 325003, China)

Abstract: Nano-silica modified silicone-acrylate emulsifier-free emulsion was synthesized by emulsifier-free emulsion polymerization and sol-gel technique. The effects of some parameters on the properties of emulsion and film were studied, such as emulsifier, vinylsilicone oil and tetraethoxysilane (TEOS). Compared with the conventional emulsion, the emulsifier-free emulsion had better polymerization stability, freeze-thaw stability, and storage stability. The emulsion with good polymerization stability and film with good water-resistance and good mechanical strength were obtained when the mass fraction of was 8% based on the total mass of monomers. The centrifuging stability of emulsion decreased as the dosage of TEOS increased. The incorporation of nano-silica contributed to improvement the thermal stability and water-resistance of the film.

Key words: nano-silica; silicone; polyacrylate; emulsifier-free emulsion

* 文章编号:1000-5811(2010)02-0040-05

硫与铋比例对水热合成 Bi_2S_3 粉体形貌的影响

刘 运¹, 谈国强¹, 朱刚强²

(1. 陕西科技大学电子与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 陕西 西安 710062)

摘 要:以硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)和硫化钠(Na_2S)为原料,采用水热法制备了 Bi_2S_3 纳米粉体,通过 X-射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、选区电子衍射(SAED)和高分辨透射电镜(HRTEM)对其结构和形貌进行了表征,并研究了硫与铋的比例和反应温度对 Bi_2S_3 纳米结构形貌和尺寸的影响.结果表明,所制备的粉体均为纯净正交相 Bi_2S_3 ;随着硫与铋的比例增大,产物的长度和直径都增大;紫外-可见光吸收光谱测量表明,所有粉体的吸收谱相对于正交相 Bi_2S_3 块体都出现了蓝移.

关键词:水热合成; 纳米管; 硫化铋

中图法分类号:O782⁺.2 **文献标识码:**A

0 引言

纳米材料具有特殊的结构和性能,可广泛应用于化学、物理学、电子学、光学、机械和生物医学等领域^[1-3],其中一维或准一维纳米结构体系的研究既是研究其它低维材料的基础,又与纳米电子器件及微型传感器密切相关,是近年来国内外研究的前沿^[4,5],并已经在通信、微波、电子开关或光电器件方面得到了广泛应用^[6,7].一维纳米材料主要包括纳米管、纳米线、纳米带以及纳米棒等.目前,制备一维纳米材料的方法主要有:气相沉积法、模板法、高温分解法、溶胶凝胶法、微胶模板法以及水热(溶剂热)法等.

Bi_2S_3 是一种重要的直接带系半导体材料.纳米尺度的 Bi_2S_3 不仅能引起吸收波长与荧光发射发生蓝移,还能产生非线性光学响应,并增强纳米粒子的氧化还原能力,具有更优异的光学催化活性,在发光材料、非线性光学材料、光催化材料等方面有着广泛的应用前景^[8,9].由于 Bi_2S_3 是一种具有典型层状结构的晶体,具有很强的向 C 轴生长的趋势,因此 Bi_2S_3 易于形成一种高长径比的一维晶体结构^[10,11].近年来,研究者通过水热法、溶剂热法、模板法和气相沉积法制备了大量一维的 Bi_2S_3 纳米线、纳米棒和纳米带^[12-15].纳米管具有特殊的结构特征,跟其它的一维纳米结构相比,已报道过的 Bi_2S_3 纳米管制备方法很少,而此前我们已报道了利用水热法在 120 °C 低温下制备了尺寸均匀的纳米管^[11].

本实验以硫化钠和硝酸铋为原料,尿素为矿化剂,通过在反应溶液中加入不同比例的 S/Bi,研究了不同硫与铋的比例对 Bi_2S_3 纳米管形貌和尺寸的影响.

1 实验部分

1.1 原料

本实验采用的试剂:硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,分析纯,天津市化学试剂公司);硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,分析纯,天津市化学试剂公司);尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,分析纯,天津市化学试剂公司);乙二醇

* 收稿日期:2009-10-12

作者简介:刘 运(1963—),男,陕西省富平县人,副教授,硕士,研究方向:纳米材料的制备及其性能
基金项目:陕西省自然科学基金资助项目(2009JM6007)

(C₂H₆O₂, 分析纯, 天津市化学试剂公司); 去离子水(自制).

1.2 实验过程

将 3 份 0.73 g Bi(NO₃)₃ 分别加入 5 mL 的乙二醇中, 用搅拌子搅拌 5 min, 完全溶解得到澄清溶液 A₁、A₂、A₃, 分别将 3 份质量为 1.5 g, 1.9 g, 2.3 g 的 Na₂S · 9H₂O 溶于 10 mL 去离子水中, 得到溶液 B₁、B₂、B₃; 将溶液 B₁、B₂、B₃ 分别缓慢逐滴地滴入 A₁、A₂、A₃ 中, 同时不断快速搅拌, 形成黑色前驱物; 最后, 分别向前驱物中加入 0.76 g 的 CO(NH₂)₂ 并配成 30 mL 溶液(去离子水与有机溶液的体积比为 5 : 1), 倒入容量为 50 mL 带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 再将反应釜放置在 120 °C 的恒温箱里进行恒温加热 12 h. 反应结束后, 产物用去离子水清洗数次, 然后在 80 °C 干燥 6 h.

1.3 结构表征

采用日本理学 D/max2550/PC 型 X 射线衍射仪对 Bi₂S₃ 粉体进行物相定性和结构分析, 测试条件为: 铜靶辐射源(λ = 0.154 06 nm), 石墨单色器, 管压 40 kV, 管流 50 mA, 扫描速度 10° · min⁻¹, 狭缝宽 10 mm, 步长 0.02°, 测量范围为 10°~60°; 用荷兰 FEI Quanta 200 型扫描电镜(SEM)和日本 JEM-3010 型透射电镜(TEM)以及高倍透射电镜(HRTEM)观察粉体的颗粒形貌和尺寸; 用美国 Perkin-Elmer Lambda 950 型紫外-可见近红外光谱仪测量粉体的吸收光谱.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 显示的是不同硫与铋的比例(S/Bi = 2.5 : 1, 3.5 : 1, 4.5 : 1), 乙二醇-去离子水为反应溶剂, 以尿素为矿化剂, 在 120 °C 保温 12 h 反应得到的硫化铋纳米粉体的 XRD 图谱. XRD 图谱中所有衍射峰与正交相的 Bi₂S₃ (JCPDS: 17-0320) 的衍射峰相对应, 并由图 1a 中 XRD 计算出 Bi₂S₃ 纳米管的晶胞参数为: a = 1.115 0 nm, b = 1.130 6 nm, c = 0.398 1 nm, 与标准卡中的晶格参数符合得很好. 从 XRD 图可以看出没有其它的杂质, 并且随着硫与铋比例的增大衍射峰的强度也相应增强.

2.2 SEM 和 TEM 分析

图 2a 为硫与铋的比例为 2.5 : 1 时在 120 °C 条件下反应 12 h 所制备的 Bi₂S₃ 纳米管的 SEM 图. 由图中可以看出, 所得到的产物是由大量直径为纳米尺寸的棒状产物组成, 线的表面光滑均匀, 外径在 100~300 nm 之间, 长达 1~5 μm, 并可以清楚地观察到部分末端中空的结构. 图 2b TEM 照片可更清楚地观察到 Bi₂S₃ 的形貌. 从照片中还可以看出, 所制备的产物由大量的 Bi₂S₃ 纳米管组成, 进一步验证了 Bi₂S₃ 纳米管的存在. 图 2c 是大倍数的 TEM 照片, 纳米管的外径为 200 nm, 内径

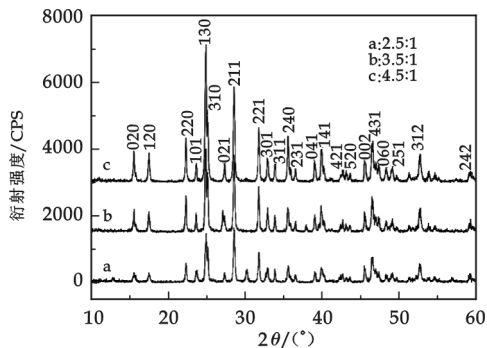


图 1 不同硫与铋比例所制备的 Bi₂S₃ 粉体的 XRD 图谱((a) 2.5 : 1 ; (b) 3.5 : 1 ; (c) 4.5 : 1)

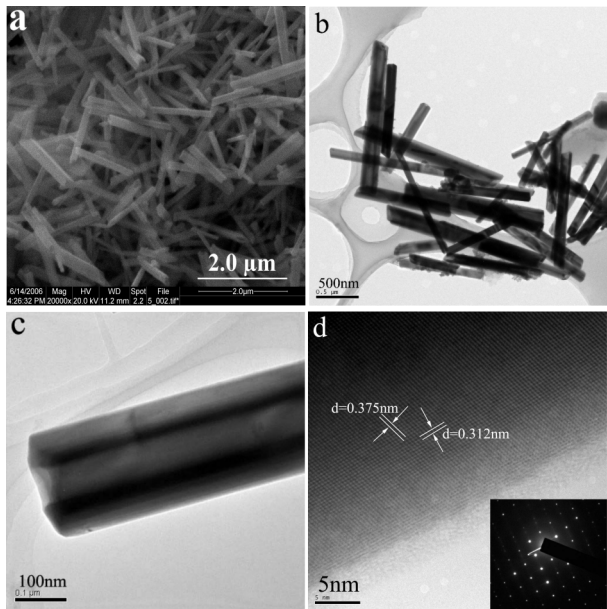


图 2 (a) Bi₂S₃ 纳米管的 SEM 照片; (b) Bi₂S₃ 纳米管的 TEM 照片; (c) 高放大倍数 Bi₂S₃ 纳米管的 TEM 照片; (d) Bi₂S₃ 纳米管的 HRTEM 照片, 插图 为 Bi₂S₃ 纳米管的选区电子衍射照片

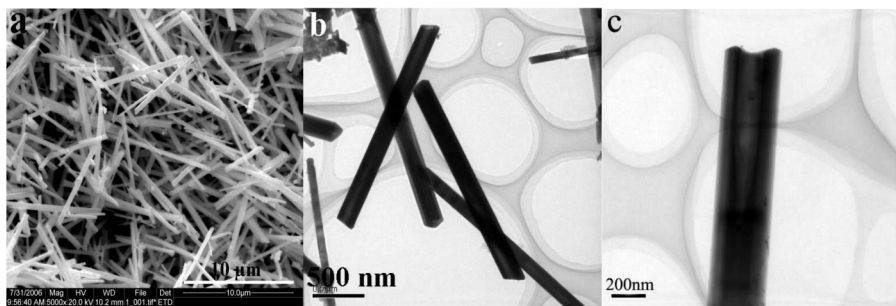


图 3 (a) Bi_2S_3 纳米管的 SEM 照片, (b) 低放大倍数 Bi_2S_3 纳米管的 TEM (101) 和 (211) 晶面的间距照片, (c) 单根 Bi_2S_3 纳米管的大倍数 TEM 照片

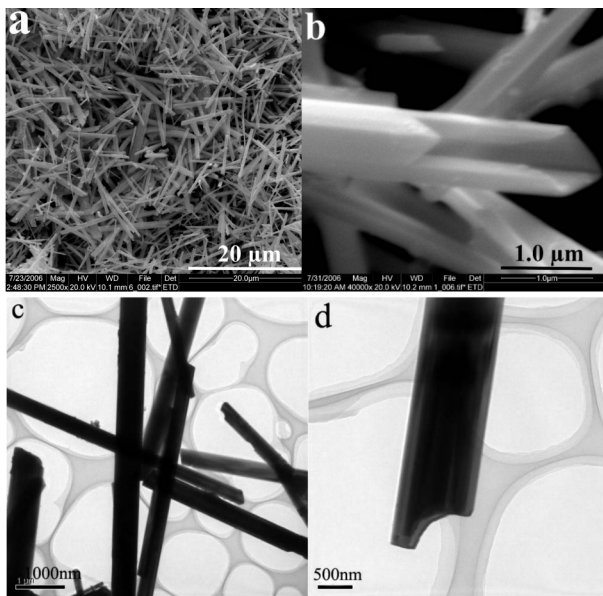


图 4 (a) Bi_2S_3 纳米管的 SEM 照片, (b) 高放大倍数 Bi_2S_3 纳米管的 SEM 照片, (c) Bi_2S_3 纳米管的 TEM 照片, (d) 高放大倍数单根 Bi_2S_3 纳米管的 TEM 照片

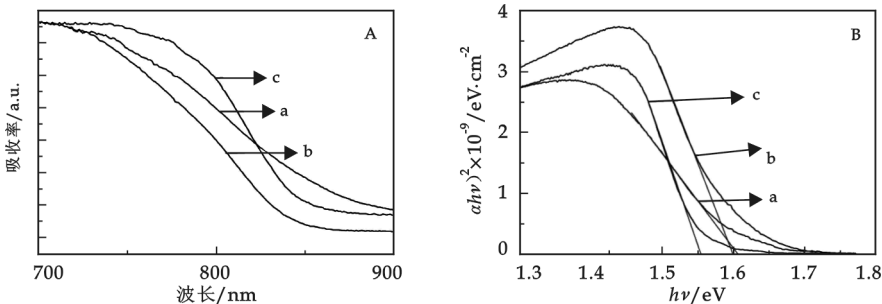


图 5 (A) 不同硫和铋的比例所制备的 Bi_2S_3 粉体的紫外-可见吸收光谱: a: 2.5 : 1; b: 3.5 : 1; c: 4.5 : 1; (B) 由 $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系作出的带隙宽

为 80 nm, 管壁为 60 nm. 图 2d 是 Bi_2S_3 纳米管管壁上的 HRTEM 图, 从图中可以清晰看到晶格的排列, 并测出了两个方向的相邻晶格间的间距分别为 0.375 nm 和 0.312 nm, 对应着 Bi_2S_3 正交相

衍射图样, 从图中可以看到明亮的电子衍射斑点, 并且这些衍射斑点呈线状排列. 由于从同一根纳米管的不同位置得到了同样的结果, 因此说明所制备的纳米管为单晶.

图 3 是硫与铋的比例为 3.5 : 1 时在 120 °C 反应 12 h 所制备的 Bi_2S_3 粉体的 SEM 和 TEM 图. 从图 3a 可以看出, 所制得的产物是由大量直径为纳米尺寸的线状产物组成, 线的表面光滑均匀, 外径为 200~700 nm, 长度为 2~10 μm . 图 3b 和图 3c 是产物的 TEM 照片, 从图中可清楚地观察到产物是由 Bi_2S_3 纳米管组成. 图 4 是硫与铋的比例为 4.5 : 1 时在 120 °C 反应 12 h 所制备的 Bi_2S_3 粉体的 SEM 和 TEM 图. 从图 4a 可以看出, 所制得的产物是由大量尺寸不均的线状产物组成, 线的表面光滑均匀, 外径为 500 nm~2 μm , 长度为 5~15 μm . 图 4b 为大倍数的 SEM 图片, 从图中可以看到一根末端并没有生长完整的微管, 其直径为 1 μm . 图 4c 是 Bi_2S_3 微管的透射电镜照片, 由于管壁较厚, 因此并没有在图中观察出中空的特征, 而从图 4d 可以看出这个 Bi_2S_3 微管端口中空的特征. 从图

2~图 4 的 SEM 和 TEM 照片可以看出, Bi_2S_3 产物随着硫与铋比例的增大, 其长度和直径都增大, 而且长度和直径大小分布也越来越不均匀, 但是从图中可见不同硫与铋的比例并没有影响到 Bi_2S_3 管状特征的变化, 而只是对其长度和直径有影响, 且所得产物 Bi_2S_3 纳米管均为单晶. 其

原因在于 Bi_2S_3 是具有典型层状结构的晶体,具有很强的向 C 轴生长的趋势;在本实验中所制备的 Bi_2S_3 纳米管是由“自我卷曲”形成的,即先形成 Bi_2S_3 纳米薄片,然后随着时间的延长纳米薄片自我卷曲形成 Bi_2S_3 纳米管^[11]。而溶液中硫化钠的增加会导致溶液的粘度增加,不利用离子的流动,因此在溶液中晶体的生长速率大于成核速率,最终导致晶体的尺寸变大。

2.3 UV-vis 光谱分析

图 5A 是硫化铋纳米粉体的紫外-可见吸收光谱,由于纳米粉体的尺寸分布不均可能导致吸收带变宽。曲线 a、b 和 c 分别是硫和铋的比例为 2.5 : 1、3.5 : 1 和 4.5 : 1 时所制备的粉体的吸收谱线,根据公式 $\alpha = k(h\nu - E_g)^{n/2}/h\nu$ 可以算出粉体的带隙宽度,以 $h\nu$ 为 x 轴, $(\alpha h\nu)^2$ 为 y 轴可以作出图 5B,通过其切线得到粉体的带隙宽分别为 1.55 eV、1.60 eV 和 1.61 eV,其带隙相对于块体的 Bi_2S_3 (1.32 eV) 均发生了明显的蓝移。结合前面硫化铋粉体尺寸的变化我们认为正是纳米结构和尺寸的变化造成了吸收峰的蓝移。

3 结论

以硫化钠和硝酸铋为原料,尿素为矿化剂,去离子水为反应溶剂,采用水热合成法在 120 °C 下反应 12 h 制备了高长径比的 Bi_2S_3 纳米管,并通过 X-射线粉末衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、选区电子衍射、高分辨透射电镜和 UV-vis 光谱对其结构和形貌进行了表征。测试结果表明,所制备的产物是单晶正交相 Bi_2S_3 纳米管;随着硫与铋的比例增大,合成的 Bi_2S_3 纳米管的长度和直径都增大,因此通过控制不同硫与铋的比例可以很好地控制纳米管的形貌和尺寸。

参考文献

- [1] Patzke G R, Krumeich F, Nesper R. Oxidic nanotubes and nanorods-anisotropic modules for a future nanotechnology[J]. Angew Chem Int Ed, 2002, 41: 2 446-2 461.
- [2] Alfredo M. Morales, Charles M. Lieber. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires[J]. Science, 1998, 279(9): 208-211.
- [3] Banerjee S, Dan A, Chakravorty D. Review synthesis of conducting nanowires[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(20): 4 261-4 271.
- [4] Shen X P, Liu H J, Fan X, *et al.* Construction and photoluminescence of In_2O_3 nanotube array by CVD-templates method[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 276: 471-477.
- [5] Chen C C, Yeh C C, Chen C H, *et al.* Catalytic growth and characterization of gallium nitride nanowires[J]. American Chemical Society, 2001, 123(12): 2 791-2 798.
- [6] Young-wook Jun, Sang-Min Lee, Nam-Jung Kang, *et al.* Controlled synthesis of multi-armed CdS nanorod architectures using monosurfactant system[J]. Journal of American Chemistry Society, 2001, 123(21): 5 150 -5 151.
- [7] Christopher Ma, Daniel Moore, Jing Li, *et al.* Nanobelts, nanocombs and nano-windmills of wurtzite ZnS [J]. Advanced Material, 2003, 15: 228.
- [8] Hongmei Cuia, Hong Liua, Xia Lia, *et al.* Synthesis of Bi_2Se_3 thermoelectric nanosheets and nanotubes through hydrothermal co-reduction method [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177: 4 001-4 006.
- [9] D Arivuoli, F D Gnanam, P Ramasamy. Growth and microhardness studies of chalcogenides of arsenic, antimony and bismuth[J]. Journal of Materials Science Letters, 1988, 7: 711-713.
- [10] Yee Wee Koh, Chian Sing Lai, An Yan Du, *et al.* Growth of bismuth sulfide nanowire using bismuth trisxanthate single source precursors[J]. Chemistry Letters, 2003, 15: 4 544-4 554.
- [11] Liu Yun, Miao Hongyan, *et al.* Effect of reaction solvents on morphology of Bi_2S_3 [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 2: 240-243.
- [12] Jyoti R Ota, Suneel K Srivastava. Low temperature micelle-template assisted growth of Bi_2S_3 nanotubes[J]. Nanotechnology, 2005, 16: 2 415-2 419.
- [13] Zhang H, Ji Y J, Ma X Y, *et al.* Long Bi_2S_3 nanowires prepared by a simple hydrothermal method[J]. Nanotechnology, 2003, 14: 974-977.

- [14] Michael B. Sigman, Jr., Brian A. Korgel. Solventless synthesis of Bi_2S_3 (bismuthinite) nanorods, nanowires, and nanofabric[J]. Chemistry Letters, 2005, 17: 1 655-1 660.
- [15] Xingfu Zhou, Xin Zhao, Danyu Zhang, *et al.* Hollow microscale organization of Bi_2S_3 nanorods[J]. Nanotechnology, 2006, 17: 3 806~3 811.

MOLAR RATIO OF S/Bi EFFECT ON THE MORPHOLOGY OF Bi_2S_3 POWDERS SYNTHESIS BY HYDROTHERMAL METHOD

LIU Yun¹, TAN Guo-qiang¹, ZHU Gang-qiang²

(1. School of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: High-crystalline Bi_2S_3 powders were successfully prepared by a facile hydrothermal reaction between $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$ and (Na_2S) at a low reaction temperature of 120 °C. The morphology and structure of as-prepared samples were investigated by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM), selective area electron diffraction(SAED) and high-resolution transmission electron microscopy(HR-TEM). The effect of the molar ratio of S/Bi on the morphology and size was investigated. The results show that the nanotubes are well-crystallized orthorhombic phase Bi_2S_3 . With the increasing of the molar ratio of S/Bi, the length and diameter of the tube-like structures were increased. The UV-vis measurement show a clear blue shift relative to the bulk orthorhombic Bi_2S_3 .

Key words: hydrothermal synthesis; nanotube; bismuth sulfide

~~~~~  
(上接第 5 页)

## 南瓜多糖的超声场强化超滤浓缩

傅晓琴, 李 琳, 王文宗, 陈 玲, 李 冰

(华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 610640)

**摘 要:**将超声场引入超滤过程,研究开发出全自动超声强化超滤中试系统并用于南瓜多糖的分离纯化,考察了超滤过程中超声频率、超声功率和超滤温度、压力对膜分离性能的影响.结果表明:超声可显著提高膜通量和截留率,减轻超滤过程的膜污染,超滤 120 min 后,超声强化的超滤膜通量最多仅下降 11%,远低于未加超声时的 30%;随功率增加,平均膜通量和截留率增大;低频超声对超滤的强化效果优于高频超声;高温和低压更有利于超滤过程的超声强化.

**关键词:**超声;超滤;南瓜多糖;膜通量

中图分类号:TQ028

文献标识码:A



\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0045-04

# 水热法制备多种 ZnO 纳米结构及其发光性能

陈亚飞, 马拥军, 裴重华

(西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

**摘要:**以氯化锌( $\text{ZnCl}_2$ )和氨水( $\text{NH}_4\text{OH}$ )为原料,以十六烷基三甲基氯化铵(1631)为辅助剂,采用水热法制备出了多种形貌的 ZnO 纳米结构,运用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和室温光致发光谱研究了 ZnO 样品的结构、形貌和光学性质,探讨了表面活性剂 1631 在多种 ZnO 结构形成过程中的作用机理.研究表明多种 ZnO 纳米结构均为单晶,随着表面活性剂用量的增加,ZnO 纳米结构的长径比减小;ZnO 纳米结构都出现一个强的蓝紫外发射峰,ZnO 的蓝紫外发受到其比表面积的影响.

**关键词:**ZnO; 水热合成; 十六烷基三甲基氯化铵(1631); 光学性质  
**中图法分类号:**TQ132.4; O782      **文献标识码:**A

## 0 引言

自 1991 年日本科学家 Iijima 发现碳纳米管以来<sup>[1]</sup>,一维氧化物纳米材料成为了人们研究的热点. ZnO 是一种直接宽禁带Ⅱ~Ⅵ族化合物半导体,室温下其禁带宽度为 3.37 eV,远大于其它宽禁带半导体,如 GaN:21~25 meV. ZnO 有较高的激子束缚能(60 meV)和光增益系数( $300\text{ cm}^{-1}$ ),由于其超高的机械强度、高发光效率、高化学稳定性和热稳定性,使 ZnO 纳米线在低压荧光、短波激光器、化学传感器、太阳能电池、场发射显示器<sup>[2,3]</sup>等领域有着广泛的应用前景,越来越受到人们的关注.器件的高度集成和微小化也对材料的尺寸与形貌提出了更为苛刻的要求,随着研究的不断深入,各种新颖的一维 ZnO 纳米材料如纳米管、纳米带、纳米线、棒<sup>[4-9]</sup>等相继被发现并因其潜在的应用价值而被广泛研究.目前, ZnO 纳米材料的制备方法主要有气相沉积法、模板法及催化助溶法、电化学法,其它还有诸如沉淀法、溶胶-凝胶法、多羟基化合物水解法<sup>[10-14]</sup>等.近年来水热法制备 ZnO 纳米材料成为了研究者关注的热点<sup>[15-17]</sup>,但多数着眼于产物尺寸的控制,而对形貌控制的报道不多.本文以锌氨络离子( $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ )为前驱体,在表面活性剂 1631 的辅助下利用水热法制备出了多种 ZnO 纳米结构,探讨了表面活性剂与 ZnO 形貌的作用机理,研究了其不同形貌与光学性质之间的关系.

## 1 实验

### 1.1 实验过程

实验所用药品氯化锌( $\text{ZnCl}_2$ )、氨水( $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ )、十六烷基三甲基氯化铵(1631)均为分析纯.称取 1 g 氯化锌溶于 200 mL 蒸馏水中,使其充分溶解,滴加一定量氨水,在磁力搅拌下充分反应 1 h,待溶液从白色浑浊液转变为清澈的均匀溶液,然后分别加入 0.1、0.3、0.5、0.7、1、2 g 表面活性剂 1631,搅拌使其溶解.将此溶液转移至聚四氟乙烯高压容器中,在 180 ℃保温 24 h,反应结束后,待容器自然冷却到室温,对生成物过滤,用去离子水反复洗涤至除去  $\text{Cl}^-$ 、表面活性剂等,在 45 ℃烘箱中干燥,得 ZnO 纳米结构样

\* 收稿日期:2010-01-20  
作者简介:陈亚飞(1983—),男,陕西省岐山县人,在读硕士生,研究方向:水热合成

品.

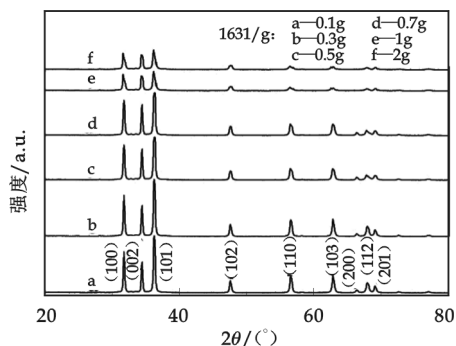


图 1 ZnO 纳米结构 XRD 图谱

## 1.2 分析测试

使用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪分析产物的物相结构 (CuK $\alpha$ , 管压 60 kV, 管流 50 mA); 产物结构、形貌、尺寸等特征采用美国 FEI 公司 Nova600i 型 SEM 和 F20 型 TEM 表征; 产物 PL 光谱由美国 PE 仪器公司 PE LS55 型荧光分光光度计 (波长精度:  $\pm 2$  nm, 灵敏度:  $S/N \geq 100:1$ , 分辨率: 1.0 nm) 测得。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

加入不同量 1631 所得到的样品其 X 射线衍射 (XRD) 图谱如图 1 所示, 所得衍射峰均与标准六方相氧化锌 (JCPDS card No. 3621451) 的峰相完全吻合, 没有其它杂质峰出现, 说明用这种方法制得的样品为六方相 ZnO 单晶纳米棒。从图 1 可以看出, 随着加入表面活性剂量的增加, XRD 的衍射峰变得愈加不明锐, 说明表面活性剂是影响其结晶程度的重要因素。

### 2.2 形貌分析

(1) 加入不同量 1631 所得到的样品其扫描电镜 (SEM) 照片如图 2 所示。图 2(a) 为加入 0.1 g 1631 时所得到的多枝状 ZnO 纳米棒图, 其断面为六方形。可以看出, 得到的样品为粒径在 100 nm 左右、长度在 1  $\mu$ m 范围的纳米棒, 样品结晶较完美。加入的 1631 量为 0.3 g 时, 所得到的样品如图 2(b), 样品为多枝状 ZnO 纳米棒, 分枝密度低于图 2(a), 其纳米棒直径在 100~200 nm 左右, 长度在 1  $\mu$ m 范围。图 2(c) 为表面活性剂 0.5 g 时所得到的 ZnO 纳米结构扫描电镜图, 可以看出此结构为六方纳米棒聚集体, 其直径在 200 nm 左右, 长度在 1  $\mu$ m 范围。当加入的表面活性剂为 0.7 g 时, 得到的样品扫描电镜图如图 2(d), 产物为六方锥状纳米棒自组装而成的多枝状 ZnO 纳米结构。图 2(e) 为表面活性剂为 1 g 时所得产物的扫描电镜图, 样品为六方短柱状的颗粒, 颗粒直径在 300 nm 左右。图 2(f) 为表面活性剂为 2 g 时所得产物的扫描电镜图, 表明随着表面活性剂量的增加, ZnO 纳米结构的长径比逐渐减小, 比表面积逐渐增大。

(2) 选取图 2(a)、(b)、(c) 中样品做透射电镜 (TEM) 分析, 结果分别对应于图 3(a)、(b)、(c), 图 3(d) 是该图 3(c) 矩形框区域纳米

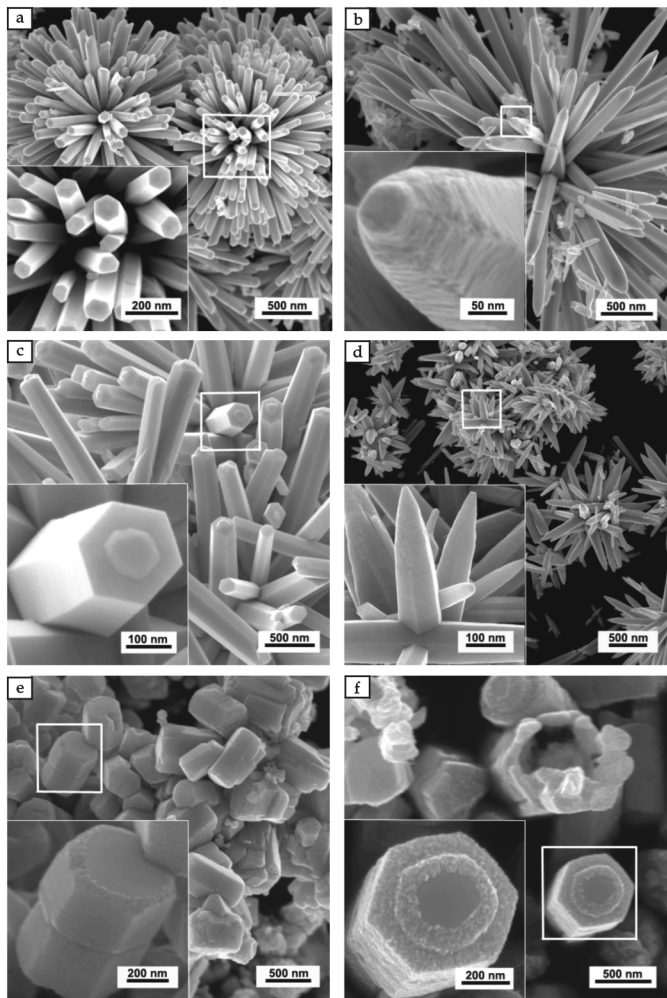


图 2 ZnO 纳米结构 SEM 图谱

(a) 0.1 g; (b) 0.3 g; (c) 0.5 g; (d) 0.7 g; (e) 1 g; (f) 2 g 1631

棒的 HRTEM 图像, 显示纳米棒晶化程度好, 沿  $c$  轴方向生长, 其选区电子衍射结果如图 3(b) 中插图, 图

中衍射斑点明锐,可见纳米棒为单晶,并可标定为六角 ZnO 结构,这与 XRD 结果相符.

2.3 机理分析

在水热条件下, ZnO 纳米结构的生长,首先是  $\text{ZnCl}_2$  在溶液中水解生成  $\text{Zn}^{2+}$  并与  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$  溶液中水解生成的氨根离子和  $\text{OH}^-$  相结合生成  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  胶体,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  在过量氨根离子存在的条件下水解形成生长基元锌氨络离子 ( $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ), 然后一部分生长基元通过氧桥合作用形成具有一定结构的 ZnO 晶核, 残余的生长基元在 ZnO 晶核上继续定向生长, 当加入表面活性剂的量不同时生成的 ZnO 纳米结构的形态不同, 如图 4 所示, 水热反应方程如下:

$$\text{ZnCl}_2 + 2\text{NH}_4 \cdot \text{OH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$$
$$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4 \cdot \text{OH} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{ZnO} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

图 4 为 ZnO 纳米结构的生长机理示意图, 当 ZnO 晶核形成后, 1631 的弱碱性可以使  $\text{ZnCl}_2$  更快地水解释放出  $\text{Zn}^{2+}$  阳离子, 当 ZnO 晶核形成后, 1631 与晶核结合影响晶核的发育生长, 加入少量 1631 时, 得到的产物为比表面积较小的纳米棒自组装而成的多枝状 ZnO 纳米结构, 如图 4 (a)~(c); 当加入 1631 的量逐渐增加时, 得到的产物为比表面积较大的六方柱的团聚体和六方短柱状的颗粒, 如图 4 (d)~(e), 表明在 ZnO 纳米结构的生长过程中, 1631 对产物的比表面积有着显著的影响. 经过分析, 表面活性剂 1631 在 ZnO 晶核形成后的生长过程中主要有以下 4 种作用: (1) 弱碱性作用, 增大溶液的 pH 值有助于  $\text{ZnCl}_2$  水解释放出  $\text{Zn}^{2+}$ ; (2) 吸附作用, 表面活性剂吸附在 ZnO 晶核或粒子的表面可以抑止其二维平面生长; (3) 侵蚀作用, 当表面活性剂的浓度增大到一定值时, 其可侵蚀 ZnO 晶体的表面, 在表面形成一定数量的缺陷, 为后来 ZnO 晶粒提供二次成核的位置; (4) 分散作用, 表面活性剂可以分散已生长完全的 ZnO 晶体, 防止其团聚.

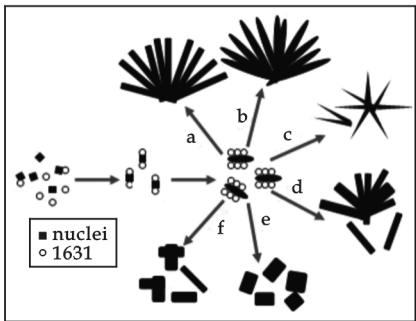


图 4 ZnO 纳米结构的生长机理示意图

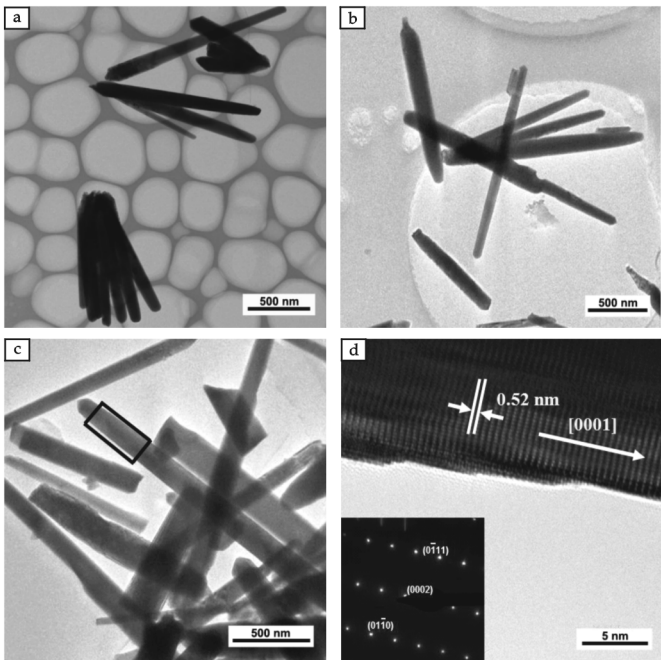


图 3 多枝状 ZnO 纳米棒的 TEM 图  
(a)0.1 g; (b)0.3 g; (c)0.5 g 1631; (d)c 图矩形区域内 ZnO 纳米棒 HRTEM 图及选区电子衍射图

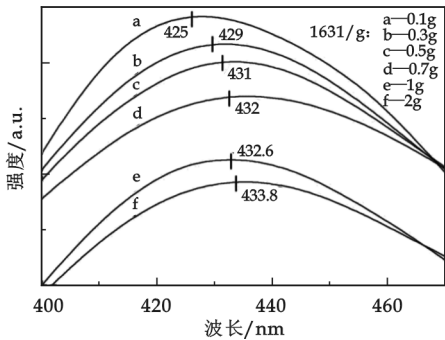


图 5 ZnO 纳米结构 PL 光谱图  
(a) 0.1 g; (b)0.3 g; (c)0.5 g; (d)0.7 g; (e)1 g; (f)2 g 1631

2.4 光学性质

图 5 是 ZnO 样品的光致发光谱, 从图中可以看出, 所有样品都出现了一个强的蓝色光发射峰 (425~434 nm), 对于氧化锌的蓝光发射的报道不多, SHI 等人<sup>[18]</sup> 曾经在 ZnO 中发现过位于 430~460 nm 的蓝色发光带. 对于这个蓝色发光带的解释, SHI 等人<sup>[18]</sup> 认为 ZnO 中存在一种双空位缺陷结构, 即 ZnO 中同

时存在一定数量的氧空位和锌空位,氧空位形成本征浅施主能级,锌空位形成浅受主能级.他们推断蓝色的发光来自于两种电子的跃迁机制:从浅施主能级到价带顶的电子跃迁发光和从导带底到浅受主能级的电子跃迁发光.对于本文中观察的蓝色发光带的发射机制,我们认为主要是来源于氧空位产生的缺陷.从图中可以看出,随着表面活性剂 1631 量的增加,产物蓝色光发射强度越来越低,且发射峰向右发生微小偏移.从图 2 可知,随着表面活性剂 1631 量的增加,得到 ZnO 产物的比表面积越来越大,由此可以推断 ZnO 的蓝色光发射受到其比表面积的影响,ZnO 的比表面积与其锌、氧空位的关系有待进一步研究.

### 3 结束语

本研究以锌氨络离子( $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ )为前驱体,以表面活性剂 1631 为辅助剂,采用水热合成法制备出了多种 ZnO 纳米结构,通过 XRD、SEM、TEM 对其成相及形貌进行了表征,结果表明产物均为单晶;探讨了不同形貌的纳米结构在 1631 作用下的形成机理;考察了不同形貌的产物与其光学性质的关系,研究表明 ZnO 纳米结构都出现了一个强的蓝紫外发射峰(428 nm),ZnO 的蓝紫外发受到其比表面积的影响.

### 参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354 (6 354):5 658.
- [2] Duan X, Huang Y, Cui Y, *et al.* Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and Optoelectronic devices[J]. Nature, 2001, 409: 66.
- [3] Huang M H, Mao S, Feick H, *et al.* Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. Science, 2001, 292(5 523):1 897.
- [4] Guo L, Ji Y L, Xu H B. Single-crystalline ZnO nanorods with wurtzite structure[J]. J. Am. Chem. Soc. ,2002,124(50):14 864-14 865.
- [5] Kong X Y, Wang Z L. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts[J]. Nano. Lett. , 2003,3(12):1 625-1 631.
- [6] Gao P X, Wang Z L. High-yield synthesis of single-crystal nanosprings of ZnO[J]. Small, 2005,1(10):945-949.
- [7] Zhang B, Binh N, Wakatsuki K, *et al.* Pressure-dependent ZnO nanocrystal growth in a chemical vapor deposition process[J]. J. Phys. Chem. B, 2004,108:10 899-10 902.
- [8] Yan H Q, He R R, Johnson J, *et al.* Dendritic nanowire ultraviolet laser array[J]. J. Am. Chem. Soc. , 2003, 125(16):4 728-4 729.
- [9] Wang Z, Qian X F, Yin J, *et al.* Large-scale fabrication of tower-like, flower-like, and tube-like ZnO arrays by a simple chemical solution[J]. Langmuir, 2004, 20(8):3 441-3 448.
- [10] Zhou J, Wang Z D, Wang L, *et al.* Synthesis of ZnO hexagonal tubes by a microwave heating method[J]. Superlattices and Microstructures,2006, 39(124):314.
- [11] Kong X H, Sun X M, Li X L, *et al.* Catalytic growth of ZnO nanotubes[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82(3) : 997.
- [12] Li D Z, Sun S X, Zhang W M, *et al.* Large-scale synthesis of ZnO nanotubes via a simple method[J]. Chin. J. Inorg. Chem. , 2005,21:1 772.
- [13] Li C Q, Fu M G. Synthesis of ZnO nanotubes with twelve alkyl  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  template[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(9):1 680.
- [14] Yang L P, Li Y, Deng H. Controlled growth of micrometer tubular ZnO[J]. Chin. J. Synthetic Crystals, 2006, 35(4): 876.
- [15] Zikun Li, Xintang Huang, Jinping Liu, *et al.* Morphology control and transition of ZnO nanorod arrays by a simple hydrothermal method[J]. Mater Lett. , 2008,62:1 503-1 506.
- [16] Sule Erten-Ela, Sadik Cogal, Siddik Icli. Conventional and microwave-assisted synthesis of ZnO nanorods and effects of PEG400 as a surfactant on the morphology[J]. Inorganica Chimica Acta,2009,362:1 855-1 858.
- [17] M. S. Chandrasekar, Shanmugasigamani, Malathy Pushpavanam. Morphology and texture of pulse plated zinc-cobalt alloy[J]. Materials Chemistry and Physics,2009,115: 603-611.
- [18] SHI Chao shu, ZHANG Guo bin, CHEN Yong hu, *et al.* Special spectroscopic properties of ZnO thin film and its mechanisms[J]. Chinese Journal of Luminescence,2004, 3:175-179.

(下转第 57 页)

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0049-05

# 中浓盘磨机纸浆流量与进浆口压力关系的研究

刘红峰, 朱小林

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘 要:**通过分析中浓盘磨机磨浆区纸浆的受力情况,推导出盘磨机允许通过量公式,该公式表明盘磨机的纸浆通过量主要与磨片间隙有关,进一步分析盘磨机最大可允许通过量与实际纸浆流量的关系,解释了盘磨机进浆管道存在压力的原因.通过分析实验数据证明盘磨机进口管道压力与实际纸浆流量及磨片间隙具有显著的对应关系.

**关键词:**中浓打浆; 受力分析; 纸浆流量; 压力

**中图分类号:**TS734<sup>+</sup>.1      **文献标识码:**A

## 0 引言

纸料纤维在处理过程中受到剪切力的作用统称为磨(打)浆,打浆过程是制浆造纸过程中极为重要的一环,打浆质量对成纸质量有直接影响,采用不同打浆方式所抄造的纸张物理性能差别很大<sup>[1,2]</sup>.现在国内大部分造纸厂采用的是低浓打浆方式,低浓打浆设备及技术对纸浆纤维切断剧烈,具有成浆质量不均匀、生产能力比较低、成纸物理性能指标比较差及打浆能耗高等缺点<sup>[3,4]</sup>.中高浓打浆方式较好的克服了低浓打浆方式的缺点与不足,代表了打浆技术发展的趋势<sup>[5]</sup>.但利用中浓设备打浆在进行自动化控制时,遇到了流量测量的问题.对于纸浆流量的测量,在低浓5%以下,有专门的流量传感器测定管道内的纸浆流量.但ZDPM中浓盘磨机的打浆浓度在6%~13%,纸浆浓度较高,纸浆的流体性质与低浓时相比发生了较大的变化,此时纸浆在管道内的流送变得较为困难,管道内纸浆流量的测量成了棘手问题.虽然目前已有研究者利用超声波等理论开发出了高浓流体流量测量仪器,但其价格十分昂贵,采购这些先进流量测量仪器用于打浆控制系统会大大增加投资及维护成本.

在用ZDPM中浓盘磨机磨浆时,我们偶然在盘磨机进浆管道有了一个新发现:盘磨机进口管道的温度分布不均,管道的上部温度低,说明纸浆没有充满管道.这个新发现使我们联想到:盘磨机进口压力与盘磨机进口纸浆流量是否存在一定对应的函数关系,这样我们就可以通过测量盘磨机的进口管道压力来反映进口纸浆的流量.

基于以上设想,我们仔细分析研究了进口管道压力形成的原因及其与纸浆流量的关系.

## 1 纸浆在磨浆区受力分析及盘磨机可通过量分析

ZDPM中浓盘磨机为单盘磨,单动盘与单静盘之间称为盘磨机磨浆空间.纸浆通过盘磨机磨浆空间时,受到盘磨机的轴向压力及动盘施加的切向力作用.通过对这两个作用力的分析,可以推导出盘磨机的

\* 收稿日期:2010-02-03

作者简介:刘红峰(1982—),男,山东省菏泽市人,在读硕士生,研究方向:中浓盘磨机自动控制及中浓打浆打浆度软测量研究

通过量及其与进浆口压力的关系。

理论假设<sup>[6,7]</sup>如下:(1)从机械原理看,盘磨机是低速、低效率的离心泵;(2)磨浆时纤维在磨盘间隙形成浆层,磨盘通过对浆层的摩擦实现磨浆;(3)磨区在磨浆过程中保持均压状态,与磨盘间隙变化无关;(4)磨片磨齿无限多。

### 1.1 轴向压力与盘磨机通过量的关系

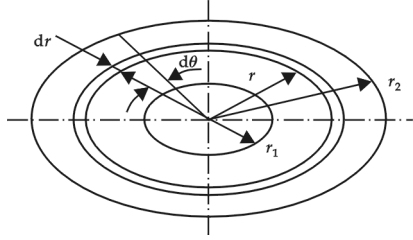


图 1 磨片及环形微元面积示意图

如图 1 所示,取磨片的极小环形作为分析对象,半径为  $r$ ,半径增量为  $dr$ ,则纤维与磨片的接触面积为:

$$dA = 2\pi r dr \quad (1)$$

设浆层所受的平均压强为  $P$ ,则环形区浆料所受的摩擦力为:

$$dF = f \cdot P \cdot \lambda \cdot dA = f \cdot P \cdot \lambda \cdot 2\pi r \cdot dr \quad (2)$$

式中: $f$ :浆料与磨盘表面的摩擦系数; $\lambda$ :动盘磨齿与静盘磨齿

接触面积的修正系数, $\lambda = \frac{a_d \cdot a_s}{(a_d + b_d) \cdot (a_s + b_s)}$ ,其中  $a_d$ 、 $a_s$  为动盘

与静盘磨齿的宽度,mm, $b_d$ 、 $b_s$  为动盘与静盘的槽宽,mm。

当动盘与静盘的磨齿及槽宽几何尺寸完全一致时, $\lambda = 1/4$ 。对做离心运动的质点进行受力分析,有:

$$dF = f \cdot P \cdot \lambda \cdot 2\pi r \cdot dr = dm \cdot \frac{v_{tf}^2}{r} \quad (3)$$

$$dm = \rho_p \cdot \left(\delta + \frac{c_d + c_s}{2}\right) \cdot 2\pi r \cdot dr \quad (4)$$

其中: $\rho_p$ :浆的密度,kg/m<sup>3</sup>; $c_d$ 、 $c_s$ :动盘及静盘齿槽的深度,mm; $\delta$ :动盘与静盘磨片间隙,mm; $r$ :磨片某点半径。则有:

$$f \cdot P \cdot \lambda \cdot 2\pi r \cdot dr = \rho_p \cdot \left(\delta + \frac{c_d + c_s}{2}\right) \cdot 2\pi r \cdot \frac{v_{tf}^2}{r} \cdot dr \quad (5)$$

积分后求得:

$$v_{tf} = \sqrt{\frac{f \cdot P \cdot \lambda \cdot (r_o + r_i)}{\rho_p \cdot (2\delta + c_d + c_s)}} \quad (6)$$

其中: $r_o$ 、 $r_i$  分别为磨片的外径与内径。

浆料的运动速度可分解为顺着流线的速度  $v_{if}$  与牵连速度即切向速度  $v_{tf}$ 。 $v_{if}$  与牵连速度  $v_{tf}$  的反向夹角  $\beta$  称之为相对浆流角。我们假定磨齿无限多,因此浆料的径向速度  $v_{rf}$  近似为顺着流线的速度  $v_{if}$ ,则: $v_{rf} = v_{if} = v_{tf} \cdot \sin\alpha_1$ ,于是磨区内的纸浆流量为:

$$Q_1 = v_{rf} \cdot 2\pi r \cdot \left(\delta + \frac{c_d + c_s}{2}\right) = \pi r \sin\alpha_1 \cdot \sqrt{\frac{f \cdot P \cdot \lambda \cdot (r_o + r_i) \cdot (2\delta + c_d + c_s)}{\rho_p}} \quad (7)$$

对于给定的浆种及磨片, $\alpha_1$ 、 $f$ 、 $r_o$  及  $r_i$  是确定的,磨区平均压强  $P$  也是定值。对以上纸浆流量公式进行分析:磨区的纸浆流量主要与磨片间隙及磨片半径有关,理论上在磨片的外径处  $Q_1$  最大,但计算盘磨机流量时一般取磨片的算术平均半径。由于中浓盘磨磨片设计有浆档,浆档处的齿槽深度相对较小,令浆档处平均半径为  $\bar{r}$ ,浆档处动盘与静盘的槽深分别为  $e_d$ 、 $e_s$ ,则磨区的纸浆流量  $Q_1$  的最大可允许通过量为:

$$Q_{1\max} = \pi \bar{r} \sin\alpha_1 \cdot \sqrt{\frac{f \cdot P \cdot \lambda \cdot (r_o + r_i) \cdot (2\delta + e_d + e_s)}{\rho_p}} \quad (8)$$

令  $k_1 = \pi \bar{r} \sin\alpha_1 \cdot \sqrt{f \cdot P \cdot \lambda \cdot (r_o + r_i)}$ ,则:

$$Q_{1\max} = k_1 \cdot \sqrt{\frac{(2\delta + e_d + e_s)}{\rho_p}} \quad (9)$$



其中:  $\rho_p$ : 浆的密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $\delta$ : 动盘与静盘磨片间隙,  $\text{mm}$ ;  $e_d, e_s$ : 动盘与静盘浆档处槽深,  $\text{mm}$ .

### 1.2 切向力与盘磨通过量的关系

浆料在磨区内主要分布在盘磨间隙及齿槽内, 动盘施加的切向力主要作用于分布在盘磨间隙及磨盘齿槽内的浆料上. 浆料速度矢量图如图2所示, 实际上中浓磨浆时, 切向速度  $v_u$  远大于顺着流线的速度  $v_{\dot{u}}$ . 浆料的径向速度  $v_r$  近似为  $v_{\dot{u}}$ , 所以:

$$v_r = v_{\dot{u}} = v_u \cdot \sin \alpha_2 = r\omega \cdot \sin \alpha_2 \quad (10)$$

则磨区的纸浆流量为:

$$Q_2 = v_r \cdot 2\pi r \cdot (\delta + \frac{c_d + c_s}{2}) = \pi \omega r^2 \cdot (2\delta + c_d + c_s) \cdot \sin \alpha_2 \quad (11)$$

其中:  $\alpha_2$ : 切向速度  $v_u$  与浆流总速度的夹角;  $c_d, c_s$ : 动盘及静盘齿槽深度,  $\text{mm}$ ;  $\delta$ : 动盘与静盘磨片间隙,  $\text{mm}$ ;  $\omega$ : 动盘角速度;  $r$ : 磨片半径.

分析  $Q_2$  可知: 对于给定的磨片及盘磨电机,  $Q_2$  主要随  $\delta$  及  $r$  的变化而变化, 理论上在磨片的外径处  $Q_2$  最大. 一般取磨片的算术平均半径计算盘磨机纸浆通过量, 但中浓盘磨机磨片设计有浆档, 浆档处磨齿齿槽深度要小于  $c_d, c_s$ , 浆档的存在极大地增加了纸浆的流动阻力, 令浆档处平均半径为  $\bar{r}$ , 浆档处动盘与静盘的槽深分别为  $e_d, e_s$ , 则磨区的纸浆流量  $Q_2$  的最大可允许通过量为:

$$Q_{2\max} = \pi \omega \bar{r}^2 \cdot (2\delta + e_d + e_s) \cdot \sin \alpha_2 \quad (12)$$

令:  $k_2 = \pi \omega \bar{r}^2 \cdot \sin \alpha_2$ , 则:

$$Q_{2\max} = k_2 \cdot (2\delta + e_d + e_s) \quad (13)$$

### 1.3 磨区纸浆的最大可允许通过量

综上所述: 磨区纸浆的最大可允许通过量由两部分组成:

$$Q_{\max} = Q_{1\max} + Q_{2\max} = k_1 \cdot \sqrt{\frac{(2\delta + e_d + e_s)}{\rho_p}} + k_2 \cdot (2\delta + e_d + e_s) \quad (14)$$

其中:  $k_1 = \pi \bar{r} \sin \alpha_1 \cdot \sqrt{f \cdot P \cdot \lambda \cdot (r_o + r_i)}$ ,  $k_2 = \pi \omega \bar{r}^2 \cdot \sin \alpha_2$ . 分析  $Q_{\max}$ 、 $\delta$  一定时,  $Q_{\max}$  的数值是确定的.

### 1.4 盘磨机最大可允许通过量与实际流量分析

盘磨机正常磨浆时实际进浆流量为  $Q_f$ , 则在当前磨浆参数下, 盘磨机最大可允许通过量  $Q_{\max}$  与实际进浆流量  $Q_f$  存在以下3种关系(令盘磨机进口管道压力为  $P_i$ ):

(1)  $Q_{\max} = Q_f$ , 盘磨机最大可允许通过量与实际进浆流量相等, 这是盘磨机磨浆的理想情况, 盘磨负荷平衡. 此时, 盘磨机的磨浆能力得到全部利用, 进浆管道不会积存压力,  $P_i = 0$ ;

(2)  $Q_{\max} > Q_f$ , 盘磨机的最大可允许通过量大于实际进浆流量, 盘磨机的负荷小于额定负荷, 盘磨机的磨浆能力有剩余. 此时盘磨机的进浆流量不能满足盘磨机需求, 进浆管道会产生负压, 即  $P_i < 0$ .

(3)  $Q_{\max} < Q_f$ , 盘磨机的最大可允许通过量小于实际进浆流量, 盘磨机负荷过载, 短时间内盘磨机仍可正常运行. 此时, 进浆管道会拥堵, 产生正压力, 即  $P_i > 0$ . 盘磨机长时间过载运行, 管道及盘磨磨区内浆料淤积过多, 产生的压力超过盘磨机液压的压力, 盘磨机会自动退刀, 以免损坏机器.

我们推测:

$$Q_{\max} - Q_f = f(P_i)$$

$$Q_f = Q_{\max} - f(P_i) = k_1 \cdot \sqrt{\frac{(2\delta + e_d + e_s)}{\rho_p}} + k_2 \cdot \omega \bar{r}^2 \cdot (\delta + \frac{e_d + e_s}{2}) - f(P_i) \quad (15)$$

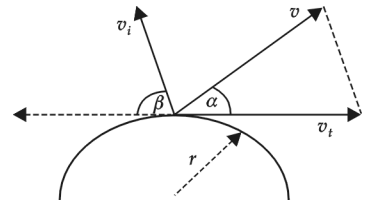
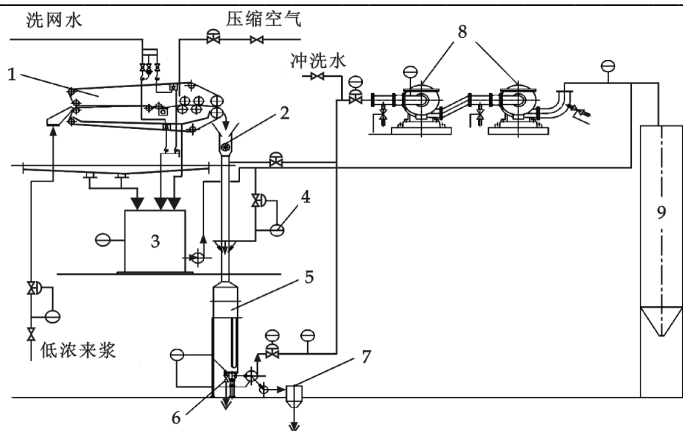


图2 磨区内任一点的速度矢量图



1—双网挤浆机,2—螺旋破碎输送机,3—白水槽,4—清水泵,5—中浓泵,  
6—流量计,7—真空泵,8—中浓盘磨机,9—贮浆塔

图 3 中浓磨浆工艺流程

浆浓度 9%,然后输送至中浓盘磨机磨浆,磨后浆与从白水槽泵送的白水混合稀释后进入贮浆塔。中浓盘磨机进浆口装有压力变送器,通过数据卡采集压力数据。中浓立管采用了 PLC 控制系统,纸浆流量实时显示且可随时调整。由于磨片间隙不好测量其绝对值,所以在盘磨机进浆前首先调整磨片间隙为最小,此时设定磨片间隙为  $\delta=0$ ,磨浆时磨片间隙变化量都是关于  $\delta=0$  的相对值。ZDPM 中浓盘磨机也有控制系统,盘磨间隙利用 PLC 控制系统可手动或自动调整,磨片间隙及电流数据实时显示。

### 3 实验数据分析与讨论

#### 3.1 磨片间隙 $\delta$ 固定, $Q_f$ 与 $P_i$ 的相互关系

调整磨片间隙  $\delta$  较大,使其在实验流量范围内,盘磨机不会自动退刀。调整流量(L/min)为:250、300、350、400、450、500 进行实验。

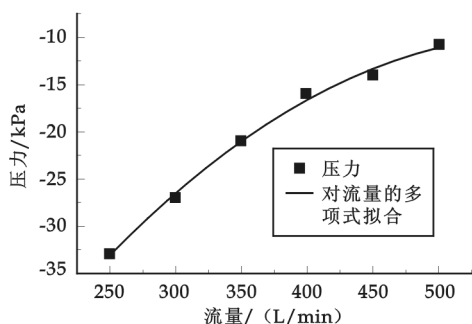


图 4 固定磨片间隙时压力随流量的变化曲线

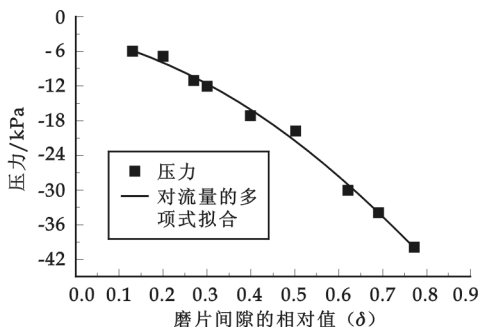


图 5 固定流量时压力随磨片间隙的变化曲线

压力  $P_i$  关于流量  $Q_f$  呈明显的线性趋势,两者具有显著的相关性,我们对压力  $P_i$  与流量  $Q_f$  利用多项式回归,压力  $P_i$  关于流量  $Q_f$  的多项式为:

$$P_i = -82.8571 + 0.2541 \cdot Q_f - 0.0002 \cdot Q_f^2$$

$$R^2 = 0.9948$$

实验数据及回归分析说明,当磨片间隙  $\delta$  固定在一个较大值时,纸浆实际流量与盘磨机进口所测压力具有显著相关性,所以通过测量盘磨机进口压力来反映纸浆实际流量是可行的。

公式中变化量主要为  $\delta$  与  $P_i$ ,所以公式

可改写为:

$$Q_f = f(\delta, P_i) \quad (16)$$

根据上述公式,我们设计了实验,通过调整  $Q_f$ 、 $\delta$  与  $P_i$  的数值分析  $Q_f$ 、 $\delta$  与  $P_i$  间的相互关系。

## 2 实验

如图 3 所示,中浓磨浆系统主要由双网挤浆机、螺旋破碎输送机、白水槽、中浓泵、中浓盘磨机和贮浆塔等组成。

纸浆经过双网挤浆机浓缩,白水进入白水槽,浓缩纸浆再经过螺旋破碎输送机输送至中浓泵,通过中浓泵调整至实验设定的纸



3.2 固定  $Q_f=450\text{ L/min}$  时  $P_i$  随  $\delta$  的变化关系

图 5 表明:固定  $Q_f=450\text{ L/min}$  时,调整磨片间隙  $\delta$ ,盘磨机进口管道压力随之变化. 调整磨片间隙  $\delta$ ,盘磨机的最大可允许通过量发生变化,联系  $Q_{\max}$  公式,由于我们固定了纸浆实际流量,必然会引起盘磨机进口管道压力变化,可见实验数据与理论公式是一致的. 我们对进口管道压力  $P_i$  与磨片间隙  $\delta$  进行了多项式回归:

$$P_i = -2.793\ 2 - 17.640\ 2 \cdot \delta - 40.042\ 7 \cdot \delta^2$$
$$R^2 = 0.994\ 2$$

4 结束语

(1)对磨浆区纸浆的受力情况进行了分析,推导出盘磨机的最大可允许通过量公式为:

$$Q_{\max} = k_1 \cdot \sqrt{\frac{(2\delta + e_d + e_s)}{\rho_p}} + k_2 \cdot (2\delta + e_d + e_s)$$

其中: $k_1 = \pi r \sin \alpha_1 \cdot \sqrt{f \cdot P \cdot \lambda \cdot (r_o + r_i)}$ ;  $k_2 = \pi \omega r^2 \cdot \sin \alpha_2$ ;  $\rho_p$ :浆的密度,  $\text{kg/m}^3$ ;  $e_d$ 、 $e_s$ :动盘与静盘浆档处的槽深,  $\text{mm}$ .

(2)解释了盘磨机进浆管道压力的成因,盘磨机进口管道压力与实际纸浆流量及磨片间隙具有显著的对应关系.

参考文献

[1] 谢来苏,詹怀宇. 制浆原理与工程[M]. 北京. 中国轻工业出版社,2001.  
[2] 皮道映,孙优贤. 打浆过程机理模型的研究现状与展望[J]. 中国造纸学报,1996,10:86-93.  
[3] 刘士亮. 高效节能型盘磨中浓打浆技术生产应用及理论初探[J]. 江苏造纸,2008,3:10-15.  
[4] 刘士亮,陈中豪,李世扬. 盘磨机中浓打浆能耗及成浆纤维物性纸和造纸[J]. 1998,(2):36-38.  
[5] A. Rudd, O. Battegaard. Medium consistency refining-status repeat[J]. Paper Technology,1993, (1-2):448-450.  
[6] Leider, P. J. and Rihs, J. Understanding the disk refiner: the hydraulic behavior[J]. Tappi,1977,60(9): 98-102.  
[7] Leider, P. J. and Rihs, J. Understanding the disk refiner: mechanical treatment of the fibers[J]. Tappi,1977,60(10):85-89.

RESEARCH ON THE RELATIONSHIP BETWEEN PULP FLOW AND  
LNLET PRESSURE OF MID-CONSISTENCY REFINER

LIU Hong-feng, ZHU Xiao-lin

(State Key Lab of Pulp & Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Through analyzing the force of pulp in refining zone, the allowable pulp flow formula is derived. Formula indicates; the allowable pulp flow of refining machine mainly depends on mill gap. Further analyzing the relationship between the maximum allowable pulp flow and the actual pulp flow; explain the causes of inlet pipeline pressure. By analyzing the experimental data; there are remarkable relationships between inlet pipeline pressure and mill gap.

**Key words:** mid-consistency refining; force analysis; pulp flow; pressure

# 微晶纤维素特性的研究

徐永建<sup>1,2</sup>, 敬玲梅<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学造纸工程学院, 陕西省造纸技术与特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘要:**对微晶纤维素 MCC 的聚合度、吸水性、比表面积、表面形状等进行了总结和个别分析, 分析了 MCC 主要特性间的相关性及特性与生产工艺以及本身结构的关系, 并对 MCC 较少研究的性质如真实密度、玻璃化转化温度进行了较细致的叙述, 希望通过对 MCC 的全面研究达到将其更好地运用于生产的目的。

**关键词:**微晶纤维素; MCC; Tg; DP; 真实密度

**中图法分类号:**TS71<sup>+</sup>1

**文献标识码:**A

## 0 引言

微晶纤维素(Microcrystalline Cellulose, 简称 MCC)是由可自由流动的纤维素晶体组成的天然聚合物, 它是纤维原料经稀酸水解并经一系列处理后得到的极限聚合度的产物<sup>[1]</sup>. MCC 具有多方面的特性, 如今国内外对其在需求和应用上都在不断扩大, 对 MCC 特性的研究也在不断深入。目前在制药、食品等行业对 MCC 的聚合度、吸水性、比表面积等特性的应用相当广泛, 国内外研究人员也正在努力对 MCC 的特性进行更全面的探索, 使其应用到更广阔的领域, 实现 MCC 的多元化利用, 提高利用价值, 创造效益。

## 1 MCC 特性及用途分析

### 1.1 MCC 的特性分析

以往对 MCC 的聚合度、吸水性、比表面积等特性已有很多研究, 有了公认的检测方法和基本参数。比如: MCC 结晶度的分析一般采用 x-射线衍射分析。通过分析表明, MCC 均保留有纤维素 I 的结晶, 且结晶度与晶体大小比纤维原料的要大, 结晶度  $K_p$  一般都在 0.60 以上。不同种类及不同浓度的 MCC 吸水值有所不同, 但都有一个极限值所对应的浓度, 极限值一般在 200% 以上<sup>[1]</sup>. SEM 常用于观察 MCC 的表面形态, 如 SEM 分析 PH 102 MCC, 发现整体表现为粗糙的球形, 表面是密集的薄片<sup>[4]</sup>. MCC 挤出物的性质可通过傅里叶变换拉曼光谱法(Fourier transform (FT) Raman spectroscopy)和环境扫描电子显微镜(environmental scanning electron microscopy, ESEM)进行分析, FT-Raman spectroscopy 能区别原先的物质和干湿挤出物<sup>[6]</sup>. 这些对 MCC 的研究方法和特性已得到公认, 近几年国外对 MCC 又有了较新的研究进展。

MCC 的性质并不是统一规范的, 具体情况下需要具体分析。将纤维素粉(PC)与 MCC 进行比较, PC 由于比 MCC 有着更高的聚合度, 因此其表现出海绵般的特性, 而 MCC 则表现出胶体特性。挤压时, PC 中的水由于是以自由水形式存在的, 因此很容易被挤压出去。纯的 PC 挤出成粒时需要大量的水, 但在挤出过程中又会失去很多水, 所以纯的 PC 不能挤出颗粒, 而 MCC101、MCC301 在挤出时则有很大的含水

\* 收稿日期: 2010-02-27

作者简介: 徐永建(1970—), 男, 陕西省西安市人, 教授, 博士, 研究方向: 低污染/溶剂制浆技术和植物纤维资源化

基金项目: 陕西省重点实验室项目“棉短绒综合利用”及陕西省“13115”工程重大科技专项“秸秆无污染分解高质化利用技术”

范围,所以能成粒,但不同的含水量相应的产品质量也不同.通过 SEM 分析 MCC101 和 MCC301,可观察到 MCC101 制成的球粒表面多孔且不像 MCC301 那样会出现裂缝,相对 MCC301 来说,MCC101 成粒效果更佳,具有操作容易和产品性质受欢迎的特点.

有研究发现,通过 BET 法分析 Avicel PH 102 MCC 的表面积大约为  $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ,其表面积的测定与在空气中或真空中无关,但 MCC 在空气中暴露的时间过长亮度会降低.另一方面依靠结晶度和吸水性分析得到的表面积却比 BET 法得到的大得多( $S_{\text{cris}}=800\sim 1\,000 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $S_w=300 \text{ m}^2/\text{g}$ )<sup>[4]</sup>,可见不同的研究方法有不同的结果.

此外,还有相关研究表明 MCC 的真实密度与目前的一些研究结果存在差异.完美的  $\alpha$  和  $\beta$ -纤维素晶体的密度分别为  $1.582 \text{ g/cm}^3$  和  $1.599 \text{ g/cm}^3$ ,而 100%天然纤维素晶体的真实密度是在  $1.582 \text{ g/cm}^3$  和  $1.599 \text{ g/cm}^3$  之间.但 MCC 的结晶度都低于 100%,所以其真实密度会低于  $1.582 \text{ g/cm}^3$ ,可见在一些研究中 MCC 的真正密度被高估了.MCC 的真实密度最开始是随着含水量的增加而增加的,到一定程度后开始减少.这是由于早先的质量增加克服了体积增加,而在吸水量超过 5%时则相反,在含水量降到 3.3%左右时就会导致实验数据的错误<sup>[7]</sup>.

MCC 中的水分分为 3 种,最少的是通过水-水作用形成的多层吸附,较多的是通过氢键形成的单层水分吸附在 MCC 表面,最后是在 MCC 结构中“溶解”的水分,其只能通过缓慢的扩散来除去.温度、时间是影响 MCC 含水量的主要因素,但温度不是 MCC 脱水的关键因素,在给定的温度下,时间似乎才是控制解吸速度的关键参数.如 PH 102 MCC 对饱和蒸汽的吸收是可逆的,但在解吸过程中表现出不同的解吸速率<sup>[4]</sup>.

MCC 在水中形成凝胶时,凝胶中主要有两种形式的水分存在,一部分为游离水,一部分为结合水,并且相互之间迅速交换,这就为保持微晶纤维素凝胶稳定性提供了条件.胶态微晶纤维素在低浓度下可形成弱凝胶,这可能是在氢键的作用下形成的.由于胶态微晶纤维素在水中可形成的凝胶具有空间障碍的作用,再加上凝胶强度不大,因此可作为饮料的稳定剂.胶态 MCC 在水中形成凝胶的主要性质有:(1)具有摇溶性.(2)具有剪切稀变性.(3)具有良好的时变性.(4)高温和高压处理可提高胶态 MCC 在水中的分散性,有利于凝胶的形成.(5)在低酸性条件下,胶态 MCC 的水溶液具有较好的稳定性.(6)二价金属离子可显著影响胶态 MCC 溶液的粘度<sup>[3]</sup>.

在实际应用中需要的 MCC 的特性往往与生产的 MCC 产品是有差距的,这需要对 MCC 的性质进行更进一步的探索,除了应对 MCC 的聚合度、吸水性、表面特性等一般特性进行进一步的研究外,还要加大对其它特性的研究,从而改善工艺条件,生产出符合要求的产品.

## 1.2 MCC 的特性与生产工艺的关系

不同的原材料和工艺影响到所制得的 MCC 的性质.目前 MCC 主要是通过酸水解工艺制备,而 DP (聚合度)、结晶度指标、表面粗糙度、完整度都跟水解因素( $P<0.05$ )有很大关系.影响水解的 3 个变量分别是浓度、温度、时间.MCC 的 DP 随着 HCl 浓度和温度的增加而减少,MCC 聚合物链的规律性不受水解的浓度、温度及时间的影响,而其表面粗糙度和圆度则随变量的增加而增加.MCC 产品微粒形态的匀度和表面平滑度随着 HCl 浓度、温度及时间的增加而增加.高的容积密度有利于压片,而在压片过程中提高 MCC 粉末的流动性有利于稳定压片质量.药片的抗张强度部分取决于制粉基底的可压缩性和药片的加速压缩恢复性,高的可压缩性和塑性导致高的抗张强度,而抗张强度的减少会使药片的加速压缩恢复性减少的同时还会产生多孔性.加速压缩恢复性随着水解因素的增加而减少<sup>[2]</sup>.化学法制得的 MCC 是多羟基物质,与两性物质(表面活性剂)的反应很相似,甚至可以假设分子在乳状液或溶液中具有憎水性<sup>[4]</sup>.Kleinebudde 等发现 DP 在均质化和挤出过程中会发生变化<sup>[5]</sup>.同样的,未加工的 MCC 随着研磨时间的不同,其吸水性也不同,且随着时间的增加而增加<sup>[4]</sup>,可见不论是前期还是后续的工艺和加工对 MCC 的性质都有着重要的影响.在实际生产中应根据需要和实际条件制定工艺,并对 MCC 的特性和功能进行全面

了解才能严格把关,达到规范 MCC 产品的质量要求、增加合格率并提高生产效益的目的。

### 1.3 MCC 特性间以及与结构的相互关系

DP 对 MCC 的物理化学性质有着显著的影响. DP 越高的 MCC,其吸水性、可压缩性、表面积、Hausner 因素及制成的 MCC 药片的硬度也越高,而流动性、体积密度及真实密度却降低,如 DP 244 由于较 DP 190 具有更好的成型性和可压缩性,所以 DP 190 制备的药片呈不规则圆形及多孔渗水的表面形态,而 DP 244 制备的药片则呈形状几乎相同的圆形且表面光滑<sup>[5]</sup>。

DP、表面粗糙度及圆度都对 MCC 产品的容积密度、粉末流动性、吸水性、加速压缩恢复性及紧凑性有着中到高的影响<sup>[2]</sup>。Rowe 等发现 MCC 的粒度比结晶度更能影响药片的性质。Pesonen 和 Paronen 发现影响药片的断裂强度最重要的因素是所用物质的表面积,与结晶度、颗粒尺寸、物质的初始形状及成型性无关<sup>[5]</sup>。MCC 的成型性受机械连锁和可塑性影响较大<sup>[2]</sup>。

经初步研究发现 MCC 的吸水性与多孔性有很大关系,吸水性和聚合度有很大的正向关系,即大分子的吸水性更强。湿度影响到 MCC 的机械强度和流动性。当湿度超过 5%时,水分子相当于可塑剂,影响 MCC 的黏弹性和机械性能,导致 MCC 片的抗张强度较低,随着湿度的增加,粉末流动性降低。由于 MCC 具有一定的可塑性,其在形成片剂时不能形成新的表面积,微粒接触面积减少,从而导致 MCC 制成的药片抗张强度降低<sup>[2]</sup>。

Glass transition temperature(Tg)是玻璃化转化温度。MCC 表现出 3 个不同的 Tg,且都低于绝干纤维素的 Tg(绝干纤维素的 Tg 为 230℃)。专家认为 MCC 过渡温度的多样性是由于 MCC 的制备过程中结构发生变化所引起的。水解过程中无定形区 100~200 聚合度的解聚作用造成相对分子质量减少,且无定形区的解聚作用还造成 MCC 结构的空隙增多,从而使 MCC 表现出低的 Tg,对此还有另外一种假说认为其原因是无定形区结构的互异性及次要结构的重新整理。首先 MCC 结构不同会有不同的热量性能,相对分子质量是影响 Tg 的关键因素,不同的相对分子质量有不同的化学结构,比如不同的相对分子质量其羧基含量不同,这些基团存在于无定形区易受水解影响,从而导致不同的 Tg。其次不同的取代基也会影响 Tg,可能由于不同取代基在无定形区的不同分配造成区间的互异性,而不同的区间产生不同的 Tg,从而出现 3 个不同的 Tg。而微纤维的存在也会使热量发生变化,引起过渡温度的改变。非结晶区的 Tg 受水的影响会减小,但相同含水量的情况下仍会有不同的 Tg,不过总体是稳定的<sup>[8]</sup>。

## 2 结束语

总的来说,国内主要研究了 MCC 的聚合度、表面结构、吸水性等特性,并已有较多的研究成果,而对 MCC 其它特性的研究却较少。国外对 MCC 正进行着更全面的研究,发现了文中所述几个新的特性,这对扩大 MCC 的应用范围有着重要的意义。MCC 在绝干、含水量一定以及水溶液状态下的性质是有差异的,需对不同状态下 MCC 的性质进行全面的研究,以便对其进行更好的利用,创造更多的经济效益。

## 参考文献

- [1] 王宗德,胡庆国.微晶体纤维素的特性及其应用[J].江西林业科技,2000,(1):26-28.
- [2] Wu Jen-Sen, Ho Hsiu-O. A statistical design to evaluate the influence of manufacturing factors on the material properties and functionalities of microcrystalline cellulose[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2001,(12):417-425.
- [3] 成坚,曾庆孝,林珊妹.胶态微晶纤维素的流变特性研究[J].食品技术,2003,(8):14-17.
- [4] S. Ardizzone, F. S. Dioguardi, T. Mussini. Microcrystalline cellulose powders: structure, surface features and water sorption capability[J]. Cellulose, 1999,(6):57-69.
- [5] G. Shlieout, K. Arnold, G. Müller. Powder and mechanical properties of microcrystalline cellulose with different degrees of polymerization[J]. AAPS Pharm Sci Tech, 2002,3(2): 1-11.
- [6] Petra M. Fechner, Siegfried Wartewig. Properties of microcrystalline cellulose and powder cellulose after extrusion/spheronization

as studied by fourier transform raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy[J]. AAPS Pharm Sci, 2003,5 (4): 1-13.

[7] SUN Chang-quan. True density of microcrystalline cellulose[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2005,94(10):2 132-2 134.

[8] Katharina M. Characterization of the thermal properties of microcrystalline cellulose by modulated temperature differential scanning calorimetry[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2002,91(2):342-349.

## STUDY ON THE CHARACTERISTICS OF MICROCRYSTALLINE CELLULOSE

XU Yong-jian, JING Ling-mei

(1. Shaanxi University of Science & Technology, Shaanxi province key laboratory of papermaking technology and specialty paper, Xi'an 710021, China; 2. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & technology for Chemical industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Degrees of polymer dization, water sorption capability, surface area and features and so on of microcrystalline cellulose (MCC) powders were summarized and analyzed respectively. Analysis of the relations between the properties of MCC and manufacturing factors or itself structures were studied. And true density, glass transition temperature (T<sub>g</sub>) that few reported were illustrated in detail. Hoped that MCC could be used more all-around and bring much more benefits to the society.

**Key words:** microcrystalline cellulose; MCC; T<sub>g</sub>; DP; True Density

(上接第 48 页)

## HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF MULTIFORM ZnO NANOSTRUCTURES AND THEIR PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES

CHEN Ya-fei, MA Yong-jun, PEI Chong-hua

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** By using the hydrothermal method, as ZnCl<sub>2</sub> and NH<sub>4</sub>OH for reagents, 1631 as subsidiary, ZnO nanostructures were successfully synthesized. The phase and morphology of the product were characterized by means of powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM), and researched the effect of 1631 in process of ZnO growth. The results show that ZnO were single crystal. With address of 1631, the ratio of length to radii was minished. and all of ZnO nanostructures have a strong indigo-apex, and the indigo-apex was affected by specific surface area of ZnO.

**Key words:** zinc oxide; hydrothermal; 1631; optical properties

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0058-03

# 废报纸脱墨浆漂白及其配抄普通文化用纸研究

韦黎, 曹云峰\*, 熊林根, 杨洋, 刘祝兰

(南京林业大学江苏省制浆造纸重点实验室, 江苏 南京 210037)

**摘要:**研究了废报纸脱墨浆(ONP) $\text{H}_2\text{O}_2$ 漂白段 $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量、NaOH用量、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 用量、漂白温度及时间对纸浆白度的影响,并分析了用漂白废报纸脱墨浆配抄纸张物理性能的变化.结果表明:废报纸脱墨浆采用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 漂白时,其适宜工艺条件为: $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量4%,EDTA用量0.2%,硅酸钠用量1.5%,硫酸镁用量0.05%,氢氧化钠用量0.5%,浆浓20%,温度80℃,时间2.5h,漂后纸浆白度可达64%(ISO).普通文化用纸的抗张指数、裂断长、耐破度和耐折度随漂白废报纸脱墨浆用量的增加而下降.

**关键词:**废报纸脱墨浆;过氧化氢;漂白;普通文化用纸

**中图法分类号:**TS743+.11 **文献标识码:**A

## 0 前言

造纸行业面临着原料短缺、能源紧张和环境污染严重3大问题,而废纸回收再利用可以节省资源、保护环境,从而促使废纸回收和利用率持续上升.废纸作为再生资源其应用领域从最初的生产纸箱,扩展到生活用纸、新闻纸和各种文化用纸<sup>[1]</sup>,这就需要对废纸浆进行净化、脱墨和漂白.由于过氧化氢漂白本身具有设备腐蚀小、稳定性好、漂白废水中不含有毒性的氯化物等特点<sup>[2-4]</sup>,另外采用漂白废报纸生产普通文化用纸的研究很少,因此,本文重点探讨了脱墨废报纸浆 $\text{H}_2\text{O}_2$ 漂白工艺和漂白废报纸脱墨浆配抄的普通文化用纸物理性能的变化.

## 1 实验原料及方法

### 1.1 实验原料

废报纸脱墨浆,针叶材漂白浆板,阔叶材漂白浆板.

### 1.2 实验方法

废报纸脱墨浆的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 漂白在聚乙烯密封袋中进行,按实验条件将浆料与加入的化学药品混合均匀,然后在恒温水浴锅中漂白,并每隔15min揉搓一次,漂后充分洗涤浆料,浆料拧干并分散后,置于聚乙烯密封袋中备用.

### 1.3 分析检测

白度测定:采用YQ-Z-48B型白度测定仪测定浆片ISO白度.白度提高率 $\%=(\text{漂后白度}-\text{漂前白度})/\text{漂前白度}$ .其它分析按《制浆造纸分析与检测》<sup>[6]</sup>所示的方法测定.

## 2 结果与讨论

\* 收稿日期:2010-01-13

作者简介:韦黎(1987—),女,湖北省仙桃市人,在读硕士生,研究方向:制浆造纸工程

2.1 废报纸脱墨浆 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 单段漂白

2.1.1 过氧化氢用量对脱墨浆白度的影响

随着人民生活水平的提高,对纸张的需求量越来越大,而且对其白度要求也越来越高,目前废报纸主要采用过氧化氢漂白,过氧化氢用量对脱墨浆白度的影响见表 1.

表 1 过氧化氢用量对脱墨漂白浆白度的影响

| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 用量/% | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 白度/%                               | 51.4 | 51.9 | 58.0 | 63.5 | 64.6 | 63.7 |
| 白度提高率/%                            | 0    | 1.0  | 12.8 | 23.9 | 25.7 | 23.9 |

注:其他反应条件:Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 2.5%,MgSO<sub>4</sub> 0.05%,EDTA 0.2%,NaOH 0.75%,浆浓 20%,温度 80℃,时间 2.5 h.

表 2 NaOH 用量对脱墨漂白浆白度的影响

| NaOH 用量/% | 0    | 0.5  | 1.5  | 2.5  | 3.5  |
|-----------|------|------|------|------|------|
| 白度/%      | 57.1 | 63.9 | 61.5 | 60.3 | 57.3 |
| 白度提高率/%   | 11.0 | 24.3 | 19.6 | 17.3 | 11.5 |

注:其他反应条件:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4%,Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 2.5%,MgSO<sub>4</sub> 0.05%,EDTA 0.2%,浆浓 20%,温度 80℃,时间 2.5 h.

由表 1 可以看出,随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量从 1%增加到 4%,白度从 51.9%(ISO)一直增加到 64.6%(ISO)左右.这是因为随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量的增加,产生的过氧化氢离子(HOO<sup>-</sup>)一直在增加,破坏的发色基团也就越多.但是 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量继续增加时,白度却降低,这是由于过氧化氢酶分解过氧化氢生成氧气,使过氧化氢失效;同时可能是脱墨浆中油墨-纤维素复合体的影响<sup>[6]</sup>.由实验结果可知:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量为 4%,纸浆白度达到最高.

2.1.2 氢氧化钠用量对脱墨浆白度的影响

过氧化氢漂白体系中主要起漂白作用的是过氧羟基阴离子(HOO<sup>-</sup>),而过氧化氢电离为过氧羟基阴离子的速度与体系 pH 值密切相关.氢氧化钠用量对脱墨漂白浆白度的影响见表 2.

由表 2 知,当没有加入 NaOH,仅有 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 时过氧化氢漂白的效果明显低很多.这主要是由于 pH 值过低,过氧化氢电离成 HOO<sup>-</sup> 的浓度低,从而使漂白的效果差.但随着 NaOH 用量增加时,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的电离速度就会一直加快,HOO<sup>-</sup> 还没来得及攻击发色基团就已失效了.另外,由于 NaOH 用量的增加,也增加了 OH<sup>-</sup> 与木素的反应,可能产生了新的发色基团等.NaOH 用量在 0.5%时,纸浆的白度达到最大值 63.9%(ISO).

2.1.3 硅酸钠用量对脱墨浆白度的影响

浆中存在的金属离子对过氧化氢漂白性能有重要的影响.过渡金属离子会催化分解 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 并产生游离基.虽然一定量的游离基有利于脱木素,但这些游离基会引起 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的无效分解,并导致碳水化合物的降解.在过氧化氢漂白时加入 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>,使得过渡金属离子失活,从而降低它们分解 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的催化活性,同时可以稳定 pH 值<sup>[7]</sup>.Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 用量对脱墨浆白度的影响见表 3.

由表 3 可知,随硅酸钠用量的增加,脱墨漂白浆的白度提高,这主要是由于硅酸钠不仅可以起碱的作用,而且可以螯合浆料中的金属离子,减少过氧化氢的分解.但硅酸钠电离产生氢氧根阴离子的速度很慢,而且量较少,导致不加碱时漂白浆的白度均低于 NaOH 用量 0.5%时漂白浆的白度.因此,NaOH 用量 0.5%,Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 用量 1.5%的工艺较适宜.

表 3 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 用量对脱墨漂白浆白度的影响

| Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 用量/% |         | 0    | 1.0  | 1.5  | 2.0  | 2.5  |
|---------------------------------------|---------|------|------|------|------|------|
| NaOH 用量为 0.0%                         | 白度/%    | 56.3 | 58.7 | 59.3 | 59.4 | 60.7 |
|                                       | 白度提高率/% | 3.5  | 14.2 | 15.4 | 15.6 | 18.1 |
| NaOH 用量为 0.5%                         | 白度/%    | 58.8 | 61.0 | 64.1 | 64.3 | 65.9 |
|                                       | 白度提高率/% | 14.4 | 18.7 | 24.7 | 25.1 | 26.5 |

注:其他反应条件:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4%,MgSO<sub>4</sub> 0.05%,EDTA 0.2%,浆浓 20%,温度 80℃,时间 2.5 h.

2.1.4 温度对脱墨浆白度的影响

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 漂白时,提高漂白温度能加快漂白反应速度,缩短漂白时间,增加单位设备产量,但是随着漂白温度的提高,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解速度加快,同时残留的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 量少,容易返黄,所以在提高温度时还应该注意时间.防止残留 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 量少.温度对脱墨漂白浆白度的影响见表 4.



由表 4 可知,温度从 75 ℃ 到 80 ℃,脱墨漂白浆的白度增加,这是因为温度提高,产生的过氧化氢离子的速度加快,于是漂白速度加快,漂白效率也在增加,所以提高漂白反应温度有利于提高过氧化氢的漂白后的白度.但继续提高温度,过氧化氢分解速度加快,导致脱墨漂白浆的白度下降.因此,较适宜的漂白温度为 80 ℃.

表 4 温度对脱墨漂白浆白度的影响

| 温度/℃    | 75   | 80   | 85   | 90   |
|---------|------|------|------|------|
| 白度/%    | 62.2 | 63.9 | 63.3 | 62.7 |
| 白度提高率/% | 21.0 | 24.3 | 23.2 | 22.0 |

综合考虑以上 4 个因素,得出过氧化氢单段漂白的适宜工艺条件:过氧化氢用量 4%,EDTA 用量 0.2%,硅酸钠用量 1.5%,硫酸镁用量 0.05%,氢氧化钠用量 0.5%,温度 80 ℃,时间 2.5 h.

2.2 漂白脱墨浆配抄普通文化用纸的工艺技术

采用废报纸脱墨漂白浆与漂白阔叶浆和针叶浆进行配抄,其纸张物理性能与它们的配比的关系见表 4.

表 4 针叶浆、阔叶浆和脱墨漂白浆不同配比的的纸张性能

| 序号                        | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 针叶浆:阔叶浆:脱墨浆               | 1:4:0 | 1:3:1 | 1:2:2 | 1:1:3 | 1:0:4 | 0:0:5 | 0:5:0 |
| 白度/%                      | 86.0  | 82.8  | 80.4  | 78.1  | 76.4  | 76.4  | 86.7  |
| 定量/(g/cm <sup>2</sup> )   | 64.99 | 65.5  | 65.2  | 65.1  | 65.0  | 63.5  | 64.9  |
| 紧度/(g/cm <sup>3</sup> )   | 0.54  | 0.53  | 0.51  | 0.50  | 0.49  | 0.47  | 0.55  |
| 抗张指数/(N·m/g)              | 48.5  | 45.0  | 39.0  | 34.7  | 30.5  | 22.4  | 48.7  |
| 裂断长/km                    | 4.95  | 4.60  | 3.98  | 3.55  | 3.11  | 2.28  | 4.97  |
| 耐破度/kPa                   | 204   | 193   | 158   | 151   | 122   | 93    | 202   |
| 撕裂指数/mN·m <sup>2</sup> /g | 8.58  | 7.25  | 7.41  | 9.02  | 7.92  | 6.85  | 6.28  |
| 耐折度/次                     | 34    | 21    | 20    | 12    | 7     | 4     | 17    |

注:叩解度:针叶材 42.2 °SR,阔叶材 42.0 °SR,废报纸漂白浆 50.0 °SR

随着废报纸脱墨漂白浆的不断增加,各种浆配比后的纸页白度下降,紧度减小,抗张强度、裂断长、耐破度、撕裂指数等各项物理强度指标均下降.

白度是文化用纸的一个重要指标,从表 7 可以看出,随着漂白废纸脱墨浆的增加,白度值有所下降,这主要是因为脱墨浆中含有油墨粒子而使白度下降.撕裂指数主要受纤维长度的影响,随着废纸浆的增加,撕裂度增加,这是由于阔叶浆纤维较短,废纸浆中含有较多长纤维;裂断长的主要影响因素是纤维结合力和纤维平均长度.从表 7 可以看出,随着脱墨浆的增加,裂断长降低,这是因为漂白废纸脱墨浆中的纤维发生了衰变,纤维细纤维化程度较低,使得纸张的结合强度较低.耐折度和耐破度跟纸页的紧度成正比关系,紧度越小,耐折度和耐破度也就越低.废报纸脱墨浆的物理性能能够满足普通文化用纸的要求,所以可以用废报纸脱墨漂白浆替代部分阔叶浆,从而节约成本.

3 结论

(1)废报纸脱墨浆 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 单段漂的最佳工艺条件:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量 4%,EDTA 用量 0.2%,硅酸钠用量 1.5%,硫酸镁用量 0.05%,氢氧化钠用量 0.5%,浆浓 20%,温度 80 ℃,时间 2.5 h,漂后白度达到 64% (ISO).

(2)随着废纸脱墨漂白浆量的增加,纸张的抗张指数、裂断长和耐破度、耐折度在减小,这是因为废纸浆中纤维发生了衰变,使得浆料中含有较多的细小纤维.耐折度和耐破度与纸张的紧度成正比关系,紧度低,耐折度和耐破度也低.

(3)漂白废报纸脱墨浆能够替代部分阔叶浆配抄普通文化用纸,节约成本.

(下转第 81 页)



\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0061-04

# 原子捕获火焰原子吸收光谱测定皮革中的痕量铬

马亚军, 王瑞斌  
(榆林学院化学与化工学院, 陕西 榆林 719000)

**摘要:**采用单缝式原子捕获石英管在火焰原子吸收光谱仪上测定皮革中的痕量铬,考察了捕获时间、乙炔流量等测试条件的影响.实验表明,本方法的灵敏度比火焰原子吸收光谱法灵敏度提高了4.5倍,相对标准偏差为1.56%,加标回收率为96.7%~103.0%,检出限可达0.02  $\mu\text{g/mL}$ ,测定皮革中的痕量铬获得了满意的结果.

**关键词:**皮革; 铬; 单缝石英管; 原子捕获火焰原子吸收光谱(FAAS)

**中图法分类号:**O657.31      **文献标识码:**A

## 0 引言

铬鞣是被广泛采用的一种能够赋予皮革许多优点的鞣革方法,但由于皮革制品中的Cr(Ⅲ)会产生少量的Cr(Ⅵ)<sup>[1]</sup>,而这些残留Cr(Ⅵ)对人体和环境有相当毒性,残留于人体中可影响细胞的氧化还原,对消化道、呼吸道产生刺激,并有致癌、诱变作用<sup>[2]</sup>,为此欧盟等国家对皮革制品中的重金属的限量进行了严格控制<sup>[3]</sup>,因此对皮革制品Cr(Ⅵ)的检测在环境科学、生命科学、生理医学等方面都有重要的意义<sup>[4,5]</sup>.目前,国内外均采用分光光度法作为标准方法检测铬<sup>[6]</sup>,但测定时存在一定程度的干扰.近几年,国内外报道了许多相关研究工作,主要包括毛细管电泳法、离子交换法等<sup>[7]</sup>,但均因为操作费时繁琐、条件苛刻而较难推广普及.

本文采用原子捕获火焰原子吸收光谱法(FAAS),通过选择适当的检测条件,大大改善了铬在火焰法中的检测结果,灵敏度可提高4.5倍.用此法对实际样品中的水溶性六价铬进行了测定,检测快速、简便易行,效果良好.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

Spoetr AA-800型原子吸收分光光度计(美国瓦里安公司);马弗炉;可控温电炉;KY-1型铬空心阴极灯;单缝石英管及支架;管长140 mm,内径8 mm,缝长60 mm,缝宽1 mm.

硝酸镁溶液:100 g/mL;硝酸1:1;铬标准溶液:2.829 g 基准级的重铬酸钾溶解在1 000 mL水中;铬标准工作液:铬标准溶液稀释为2.00  $\mu\text{g/mL}$ 的Cr(Ⅵ)标准工作液;样品1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>分别为牛皮、猪皮和羊皮.

所用试剂均为分析纯,水为石英双蒸馏水.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品提取和制备

将皮样制成2 mm×2 mm块,称取50.000 0 g于25瓷坩埚中,加入1 mL硝酸镁和1 mL硝酸溶液,样品加热碳化,随即转入马弗炉,500  $^{\circ}\text{C}$ 下灰化12 h后取出冷却.完全灰化后的样品加入1 mL硝酸溶液,微热浸出,过滤到50 mL容量瓶定容.同样步骤做试剂空白实验.将试剂空白、样液分别导入火焰,测

\* 收稿日期:2010-01-02  
作者简介:马亚军(1970—),男,陕西省榆林市人,副教授,博士,研究方向:湿法分析及不对称合成与催化

定铬吸光度,根据标准工作曲线和稀释倍数求得样品中的铬含量.

1.2.2 实验方法

分别准确移取一定量的 Cr(VI)标准溶液于 15 mL 离心管中,用 5%硝酸定容至刻度,摇匀,调节石英双缝管至燃烧器火焰上方 10 mm 处,并使空心阴极灯光束刚好通过管中央,用 FAAS 测定其中 Cr(VI)的含量.

2 结果与讨论

2.1 测定条件

仪器最佳工作条件如表 1 所示.

表 1 仪器最佳工作条件

| 方法  | 工作波长/nm | 光谱带宽/nm | 空气流量/(L/min) | 燃气流量/(L/min) | 灯电流/mA |
|-----|---------|---------|--------------|--------------|--------|
| 常规法 | 357.9   | 0.3     | 6.5          | 1.5          | 6.0    |
| 缝管法 | 357.9   | 0.3     | 6.5          | 1.3          | 6.0    |

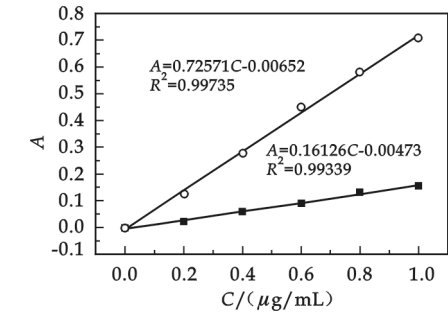


图 1 标准曲线对比

(1) 乙炔流量对灵敏度的影响:在固定其它仪器最佳工作条件下,调节不同的乙炔流量,比较测定 2.00 μg/mL Cr(VI)时的吸光度.结果表明,乙炔流量在 1.3 L/min 处测定 Cr(VI)的灵敏度最高.当进一步加大乙炔流量,则吸光度减小,且易生成炭黑附着在捕获管上,影响测定结果.

(2) 灯电流对灵敏度的影响:在优化其它仪器工作条件下,改变灯电流,比较测定 2.00 μg/mL Cr(VI)时的吸光度.结果表明,灯电流在 6 mA 处测定 Cr(VI)的灵敏度最高.如果进一步加大灯电流,则一方面会导致吸光度减小,另一方面会影响空心阴极灯的寿命.

(3) 捕获时间对灵敏度的影响:在仪器最佳工作条件下,连续喷入溶液,同时记录吸光度,考察喷入溶液的时间对吸光度的影响.结果表明,捕获时间越长,测定的灵敏度越高,说明缝管法适用于微量元素的测定.捕获时间一般选在灵敏度达到测定的条件,本文选择捕获时间为 5 s.

2.2 共存离子的影响

对浸取液中常见的共存离子 Cu、Ni、Sb、Co、Hg 进行干扰实验,在 2.00 μg/mL 的铬标准溶液中,5 种元素加入量均为 40 μg/mL 进行测定.实验结果表明,共存离子加入时,上述元素测定未产生干扰,说明本方法选择性较好.

2.3 标准工作曲线和灵敏度

分别吸取一定量的铬标准液用 5%硝酸定容,配成 0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00(μg/mL)标准液.按上述测定条件进行测定,图 1 中曲线 a 为常规的工作曲线,曲线 b 为加单缝石英管后的工作曲线.由图 1 可知,铬的工作曲线 b 的线性回归方程为  $A=0.7219x+0.0006$ ,  $R^2=0.9977$ ,线性范围为 0.06~36 μg/mL,检出限为 0.02 μg/mL.

表 2 铬捕获前后灵敏度对比实验

| 方法  | 灵敏度/(μg/mL) | 增敏倍数 |
|-----|-------------|------|
| 缝管法 | 0.006 2     | 4.5  |
| 常规法 | 0.028 1     |      |

在不加原子捕获器和加原子捕获器两种状态下,对铬标准溶液(浓度 2.00 μg/mL)进行 5 次重复测量,取 5 次测定的平均值,计算出灵敏度(灵敏度 = 标准溶液浓度×0.004/测得的吸光度值),数据见表 2,得到不加原子捕获器灵敏度为 0.028 1 μg/mL,加原子捕获器灵敏度为 0.006 2 μg/mL,增敏后 Cr

(VI) 的测定灵敏度提高了 4.5 倍.

2.3 精密度实验

准确吸取 1.00 mL 样液于 10 容量瓶中,加入硝酸 0.80 mL,加入标准铬溶液 1.00 mL,用去离子水定容.按上述测定条件平行测定 11 次,相对标准偏差为 1.56%.

2.4 加标回收率实验

准确吸取样品溶液 1.00 mL 于 10 容量瓶中,加入硝酸 0.80 mL,分别加入 2.00、4.00、6.00 mL 的标准铬溶液,用去离子水定容,根据上述测定条件测试铬的总含量,算出加入标准的实测量,实验结果见表 3,回收率为 96%~103%。检测结果表明,该方法用于皮革样品检测结果可靠,回收率符合皮革样品的监测质控要求。

表 3 方法的准确度实验

| 加标量/( $\mu\text{g/mL}$ ) | 回收量/( $\mu\text{g/mL}$ ) | 回收率/% |
|--------------------------|--------------------------|-------|
| 0.40                     | 0.387                    | 96.7  |
| 0.80                     | 0.824                    | 103.0 |
| 1.20                     | 1.170                    | 97.5  |

表 4 方法的准确度实验

| 样品                         | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 测定值 1/( $\mu\text{g/mL}$ ) | 2.383          | 2.395          | 1.854          |
| 测定值 2/( $\mu\text{g/mL}$ ) | 2.394          | 2.414          | 1.862          |
| 测定值 3/( $\mu\text{g/mL}$ ) | 2.428          | 2.408          | 1.849          |

2.5 样品检测

按最佳工作条件,应用本方法对 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>3 种皮革制品中的铬进行测定。采用单缝石英管原子捕获技术按照拟定的实验方法进行,使用标准加入法,分别测定 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>和 3<sup>#</sup>3 个不同样品,结果见表 4。

3 结束语

通过实验数据及结果对比可以看出,在常规原子吸收分光光度仪燃烧头上安装原子捕获器可以使测定灵敏度提高 4.5 倍。因此,在原子吸收火焰分析法分析过程中,通过安装原子捕获器能大幅度提高仪器的灵敏度,充分发挥原子吸收火焰分析法的优点。

参考文献

[1] 刘卫国,张新申,蒋小萍.皮革中 Cr(VI)的存在及检测[J].皮革科学与工程,2002,12(2):22-27.  
[2] 王瑞斌.碘-淀粉分光光度法测定废水中的总铬研究[J].非金属矿,2006,29(4):53-54.  
[3] International Organization for Standardization Textiles Tests for Colour Fastness Part E 04: Colour Fastness to Perspiration[S]. ISO105-E04. Switzeland: 1994(E):1-3.  
[4] 朱建华,王莉莉.不同价态铬的毒性及其对人体的影响[J].环境与开发,1997,12(3):46-48.  
[5] 尹虹,郑勃.水中重要污染元素化学形态分析研究方法及其进展[J].干旱环境监测,1995,9(4):205-215.  
[6] 段悟吾,陈敏,李志强.深色皮革中 Cr(VI)含量的测定[J].皮革科学与工程,2007,17:11-15.  
[7] Postore P, Pavaro G, Ballardin A,et al. Evidence of Cr(VI) formation during analysis of leather proposal of an alternative method of analysis throught the ion-chrome-tographic approach and post-column reaction[J]. Talanta, 2004, 63:941-947.

DETERMINATION OF TRACE CHROME IN LEATHER BY  
FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY USING  
ATOM TRAPPING TECHNIQUE

MA Ya-Jun,WANG Rui-bin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University,Yulin 719000,China)

**Abstract:** A slotted quartz tube atom trapping technique was used in the FAAS determination of trace chrome in leather samples. The influences of the time of atomic trapping and the flow rate of acetylene gas were studied. It was proved by experimental results, it was found to be about 4 times more sensitive than the flame atomic absorption spectrometry method, the RSD of determination for concentrations of 1.00 g/mL chrome is less than 1.56%, and the recovery rate is 96.7%~103.0%, the detection limit is 0.02  $\mu\text{g/mL}$ . This method is simple and rapid, and the results are satisfied.

**Key words:** leather; chrome; a slotted quartz tube; flame atomic absorption spectrometry

# 苦苣菜黄酮超声提取工艺的研究

秦俊哲, 杨汗伟

(陕西科技大学生命科学与工程学院, 陕西 西安, 710021)

**摘要:**对苦苣菜中黄酮类化合物的超声波提取工艺进行了研究. 在单因素的基础上, 通过  $L_9(3^4)$  正交试验, 探讨了乙醇浓度、提取温度、料液比和提取时间对苦苣菜黄酮提取效果的影响. 结果表明, 乙醇浓度对提取效果的影响极为显著, 最佳提取工艺条件为: 乙醇浓度 60%, 提取温度 55 °C, 提取时间 45 min, 料液比 1 : 40, 验证实际得率为 2.24%.

**关键词:**苦苣菜; 黄酮; 超声; 提取工艺

**中图法分类号:**R284.2

**文献标识码:**A

## 0 引言

苦苣菜(*Sonchus oleraceus* L.)系菊科(*Compositae*)苦苣菜属(*Sonchus*) 1~2 年生的草本植物<sup>[1]</sup>, 味苦, 性寒, 具有清热解毒、凉血止血等作用, 主治肠炎、痢疾、黄疸、咽喉肿痛、吐血、尿血等症<sup>[2]</sup>. 其常生于路边及田野间, 我国大部分地区均有分布, 资源丰富. 苦苣菜既是良好的中药材又是营养丰富的优良野菜, 主要含有木犀草素、芹菜素及其苷类等黄酮类化合物<sup>[3]</sup>及倍半萜类活性成分. 黄酮类化合物具有抗氧化、抗癌、抑菌消炎和防动脉粥样硬化等许多生理活性<sup>[4,5]</sup>, 已有报道苦苣菜总黄酮对实验性肝损伤具有明显的保护作用<sup>[6]</sup>, 民间常将其用于治疗黄疸性肝炎, 但对苦苣菜总黄酮的超声波提取工艺尚未见报道. 为进一步开发利用该植物资源, 本文采用正交试验设计对苦苣菜全草总黄酮超声波提取工艺进行了优化, 以期对苦苣菜的合理开发和利用提供一定的科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

苦苣菜: 4~5 月份采集于西安市北郊.

芦丁标准品: 陕西科技大学药物制剂实验室提供; 氢氧化钠、浓盐酸、硝酸铝、亚硝酸钠均为分析纯试剂.

RE-52AA 旋转蒸发器: 上海亚荣生化仪器厂; UV-2450 紫外分光光度计: 日本岛津公司; SHZ-D(Ⅲ) 循环水式真空泵: 巩义市英峡予华仪器厂; KQ3200DE 数控超声波清洗器: 昆山市超声仪器有限公司.

### 1.2 方法

#### 1.2.1 苦苣菜的前处理

将苦苣菜清洗干净, 切丝, 置于烘箱内(55 °C)24 h, 充分干燥, 将干燥后的苦苣菜粉碎, 过 40 目筛, 取 1 份(以质量计)苦苣菜粉, 加入 10 份(以体积计)石油醚, 热水浴回流 2 h, 脱除脂溶性色素, 通风橱内挥干石油醚, 备用.

\* 收稿日期: 2009-12-20

作者简介: 秦俊哲(1957—)男, 陕西省渭南市人, 教授级高工, 研究方向: 天然产物分离与提取

1.2.2 芦丁标准曲线的绘制<sup>[7]</sup>

标准曲线的制作:称取干燥至恒重的芦丁标准品 10.00 mg,用 30%的乙醇超声波下使其溶解,转移至 100 mL 容量瓶中定容,此溶液浓度为 0.1 mg/mL,吸取 0.1 mg/mL 芦丁标准液 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 分别置于 10 mL 的比色管中,30%乙醇补足至 5 mL,各加入 10%硝酸铝 0.3 mL,静置 5 min,加入 5%亚硝酸钠 0.3 mL,静置 5 min,加入 4%氢氧化钠 3 mL,30%乙醇定容至 10 mL,摇匀,静置 15 min,以空白溶液作为对照,于 510 nm 测其吸光度。

表 1 芦丁质量浓度-吸光度关系表

|                  |   |       |       |       |       |       |
|------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| 标准溶液质量浓度/(μg/mL) | 0 | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    |
| 吸光度(A)           | 0 | 0.109 | 0.201 | 0.311 | 0.417 | 0.528 |

以吸光值(A)为纵坐标 Y,芦丁质量浓度为横坐标 X,绘制标准曲线(见图 1).得到芦丁质量浓度 X 与吸光度 Y 关系曲线的回归方程为:

$$Y=0.010X-0.001, R^2=0.999$$

(1)

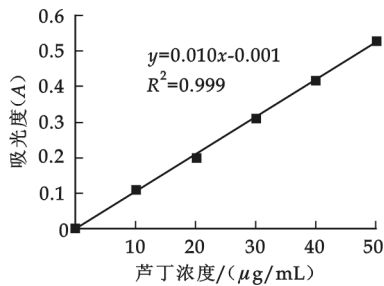


图 1 芦丁标准曲线

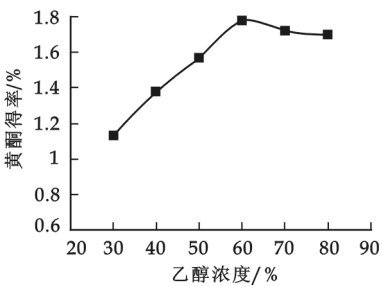


图 2 乙醇浓度对黄酮提取率的影响

1.2.3 苦苣菜黄酮得率的测定

称取苦苣菜干粉 1.000 g,提取完毕后,容量瓶定容至 100 mL,取 2 mL 提取液测其吸光度,测定方法同 1.2.2,根据公式(1)计算提取液中黄酮的浓度。

黄酮得率的计算公式为:

$$W=CX(10/2)\times100\times100\%/1\times10^6$$

(2)

式中:W—苦苣菜黄酮得率(%);C由标准曲线计算的黄酮浓度(μg/mL)

1.2.4 正交试验设计

根据正交试验的设计方法,选取乙醇浓度、提取温度、料液比和提取时间为考察因素,因素的水平设定见表 2。

2 结果与分析

2.1 乙醇浓度对苦苣菜总黄酮提取率的影响

称取 1.000 g 样品若干份,加入 40 mL 浓度分别为 30%、40%、50%、60%、70%、80%的乙醇溶液,60℃超声提取 45 min,抽滤,定容,测其吸光度 A 值,计算相应的黄酮得率。

由图 2 可见,随着乙醇浓度的增加,苦苣菜总黄酮的提取率逐渐增大,乙醇浓度达到 60%后,随着乙醇浓度的增加,总黄酮提取率反而减小。乙醇浓度较低时,苦苣菜中的一些水溶性物质容易提取出来,影响黄酮的溶出。乙醇浓度为 80%以上时,脂溶性物质的溶出量增加,

表 2 因素水平表

| 因素 | 乙醇浓度/% | 提取时间/min | 料液比/(g/mL) | 提取温度/℃ |
|----|--------|----------|------------|--------|
|    | A      | B        | C          | D      |
| 1  | 55     | 35       | 1:35       | 55     |
| 2  | 60     | 45       | 1:40       | 60     |
| 3  | 65     | 55       | 1:45       | 65     |

给后面的纯化带来很大的干扰.

2.2 料液比对苦苣菜总黄酮提取率的影响

称取 1.000 g 样品若干份,分别加入 60%的乙醇溶液 10、20、30、40、50 mL,60 ℃ 超声提取 45 min,抽滤,定容,测其吸光度 A 值,计算相应的黄酮得率.

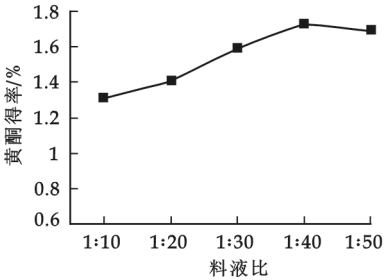


图 3 料液比对黄酮提取率的影响

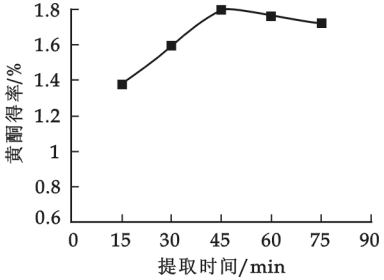


图 4 提取时间对总黄酮提取率的影响

由图 3 可见,随着料液比的增大,苦苣菜总黄酮的提取率逐渐升高,料液比达到 1 : 40 后,随着乙醇浓度的增加,总黄酮提取率反而减小.

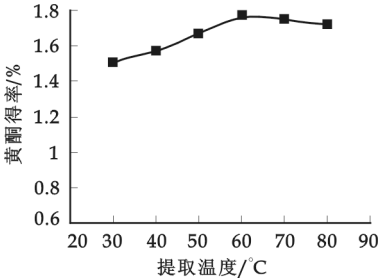


图 5 提取温度对总黄酮提取率的影响

2.3 提取时间对苦苣菜总黄酮提取率的影响

称取 1.000 g 样品若干份,加入 60%的乙醇溶液 40 mL,提取温度为 60 ℃,超声波作用时间分别为 15、30、45、60、75 min,抽滤,定容,测其吸光度 A 值,计算相应的黄酮得率.

由图 4 可见,随着提取时间的延长黄酮提取率先增大后减小.

2.4 提取温度对苦苣菜总黄酮提取率的影响

称取 1.000 g 样品若干份,加入 60%的乙醇溶液 40 mL,提取温度为 30、40、50、60、70、80 ℃,超声波作用时间 45 min,抽滤,定容,测其吸光度 A 值,计算相应的黄酮得率.

由图 5 可见,随提取温度的升高,黄酮提取率先增大,温度继续升高,黄酮提取率反而降低. 升高温度,一方面可能使溶出的黄酮化合物结构遭到破坏,另一方面,可能加速其它物质的溶出,影响黄酮提取率.

2.5 正交试验

由上述各单因素试验确定的参数的适宜范围,进行四因素三水平的正交试验,正交试验结果如表 3 所示.

表 3 正交试验结果

| 因素   | 乙醇浓度/%<br>A | 提取时间/min<br>B | 料液比/g/mL<br>C | 提取温度/℃<br>D | 黄酮得率/% |
|------|-------------|---------------|---------------|-------------|--------|
| 实验 1 | 1           | 1             | 1             | 1           | 1.69   |
| 实验 2 | 1           | 2             | 2             | 2           | 1.98   |
| 实验 3 | 1           | 3             | 3             | 3           | 1.81   |
| 实验 4 | 2           | 1             | 2             | 3           | 2.09   |
| 实验 5 | 2           | 2             | 3             | 1           | 2.14   |
| 实验 6 | 2           | 3             | 1             | 2           | 2.06   |
| 实验 7 | 3           | 1             | 3             | 2           | 1.87   |
| 实验 8 | 3           | 2             | 1             | 3           | 1.95   |
| 实验 9 | 3           | 3             | 2             | 1           | 2.05   |
| 均值 1 | 1.827       | 1.883         | 1.900         | 1.960       |        |
| 均值 2 | 2.097       | 2.024         | 2.040         | 1.970       |        |
| 均值 3 | 1.957       | 1.973         | 1.940         | 1.950       |        |
| 极差   | 0.270       | 0.141         | 0.140         | 0.020       |        |



正交试验结果及极差分析见表 3,影响苦苣菜总黄酮提取因素的顺序为:乙醇浓度>提取时间>料液比>提取温度。

2.6 方差分析

由方差分析表可知:A 因素影响极显著,B、C 因素影响显著,应选较优水平  $A_2B_2C_2$ ;D 因素影响非常小,从成本角度考虑,选  $D_1$ ,但  $A_2B_2C_2D_1$  不包括在正交试验设计表内,因此通过验证试验证明该条件下的黄酮提取效果是否稳定且比试验号 5 更好。

2.7 验证试验

在  $A_2B_2C_2D_1$  工艺条件下进行验证试验,结果见表 5。  
在  $A_2B_2C_2D_1$  工艺条件下,黄酮得率稳定,其平均值为 2.24%,比试验号 5 提高了 0.10%,进一步确定了苦苣菜黄酮超声波提取的最佳条件是  $A_2B_2C_2D_1$ ,即 60%乙醇,提取温度 55℃,料液比 1:40,提取时间 45 min。

3 结论

本试验首次通过正交设计对苦苣菜总黄酮的超声波提取工艺进行了初步探讨。结果表明,苦苣菜总黄酮的提取工艺条件:以 60%乙醇,料液比( $m:v$ )1:40,55℃超声提取 45 min,黄酮提取率高达 2.24%。经过极差和方差分析,影响苦苣菜总黄酮提取因素的顺序为:乙醇浓度>提取时间>料液比>提取温度,且乙醇浓度、料液比、提取时间差异显著,其中乙醇浓度极为显著。

参 考 文 献

[1] 陈 辉,苏 娜. 苦菜的开发与利用[J]. 食品研究与开发,2004,25(2):89.  
[2] 江苏新医学院. 中药大辞典(上册)[M]. 上海:上海科学技术出版社,1986: 1 286.  
[3] 徐 燕,梁敬钰. 苦苣菜的化学成分[J]. 中国药科大学学报,2005, 36(5): 411-413.  
[4] 霍碧姗,秦民坚. 苦苣菜属植物化学成分与药理作用[J]. 国外医药·植物药分册, 2008, 23(5): 203-207.  
[5] 蒋 雷,王国荣,姚庆强. 苦苣菜属植物化学成分及药理活性研究进展[J]. 齐鲁药事, 2007,26(11): 670-672.  
[6] 卢新华,唐伟军,谢应桂. 苦苣菜总黄酮对实验性肝损的保护作用[J]. 中国现代医学杂志, 2002, 2: 22-24.  
[7] 周桂芬,张 涵,吕圭源. 苦苣菜中黄酮类化合物的含量测定[J]. 中华中医药学刊, 2008, 26(1):218-220.

STUDY ON THE ULTRASONIC EXTRACTION PROCESS OF  
FLAVONOIDS FROM *SONCHUS OLERACEUS*

QIN Jun-zhe,YANG Han-wei

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

**Abstract:** The ultrasonic extraction process of flavonoids from *sonchus oleraceus* flour was re-searched. On the basis of single factor tests,orthogonal design methods  $L_9(3^4)$  were applied to analyze the influence of factors such as alcohol concentration,extraction temperature,ex-traction time and the material-liquid ratio on the extraction of flavonoids. The results indica-ted that alcohol concentration had an obvious effect on extraction. The optimum extraction condition was alcohol concentration 60%,extraction temperature 55℃,extraction time 45 min,and material-liquid ratio 1:40, close to the practical yield of flavonoids of 2.24%.

**Key words:** *Sonchus oleraceus*; flavonoids; ultrasonic; extracting technology

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0068-05

## 5 株无花果叶内生真菌的分离 鉴定和抗菌活性的研究

刘 瑞<sup>1</sup>, 马养民<sup>2</sup>, 张弘弛<sup>1</sup>

(1. 山西大同大学农学与生命科学学院, 山西 大同 037009; 2. 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用平板粘插法从无花果的叶中分离到 5 株产广谱、高活性抑菌物质的内生真菌, 经测定, 其对细菌、植物病原真菌和酵母菌共 10 种病原微生物有明显的抑制作用. 根据其形态特征, 这些高活性菌株初步鉴定为青霉属(*Penicillium sp.*)、瓶梗青霉属(*Paecilomyces sp.*)、链格孢属(*Alternaria sp.*).

**关键词:**无花果; 内生真菌; 生物活性; 分类鉴定

**中图法分类号:**Q934.1 **文献标识码:**A

### 0 引言

内生真菌(endophytic fungi)是指那些在其生活史的一定阶段或全部阶段生活于健康植物的各种组织和器官内部的真菌, 被感染的宿主植物不表现出外在病症<sup>[1]</sup>, 可通过组织学方法或从严格表面消毒的植物组织中分离, 或从植物组织内直接扩增出微生物 DNA 的方法来证明其内生. 内生真菌与宿主形成长期的共生关系, 代谢产物十分丰富, 它是筛选新型抗生素和其它生理活性物质的重要资源<sup>[2,3]</sup>.

无花果(*Ficus carice*)是桑科落叶小乔木或灌木, 成熟或近成熟的花序托内藏花和瘦果, 故名无花果. 无花果营养丰富, 含有丰富的有机酸、氨基酸、糖类、维生素、果胶以及无花果元酶、微量元素等<sup>[4,5]</sup>, 还有提高人体免疫力、延缓衰老和抑制多种癌细胞发生或发展的特殊功效. 目前已经从无花果中分离出 13 种抗癌活性成分, 对治疗多种癌症有明显效果<sup>[6]</sup>. 我们已从无花果中分离得到 64 株内生真菌并进行了初步筛选<sup>[6]</sup>, 本文将对 5 株无花果叶高活性内生真菌进行进一步研究, 为开发利用无花果内生真菌资源提供依据.

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料

(1)植物材料及来源:无花果材料采自西北农林科技大学西林苗圃.

(2)培养基:分离培养基为 PDA 固体培养基;发酵用培养基为察氏液体培养基;细菌指示菌培养基为牛肉膏蛋白胨培养基;植物病原菌和酵母菌指示菌用 PDA 固体培养基. 灭菌条件为 121 ℃、30 min.

(3)指示菌株及来源:革兰氏阳性菌选用金色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*);革兰氏阴性菌选用大肠杆菌(*Escherichia coli*);植物病原菌选用白菜黑斑病菌(*Alternaria brassicae*)、番茄灰霉病菌(*Botrytis cinerea*)、辣椒疫霉病菌(*Phytophthora capsici*)、苹果腐烂病菌(*Valsa mali*)、西瓜枯萎病菌(*Fusarium oxysporum f. sp. niveum*)、烟草赤星病菌(*Alternaria alternata*);酵母菌用假丝酵母菌(*Candida*

\* 收稿日期:2010-03-12

作者简介:刘 瑞(1982—),女,陕西省乾县人,在读博士生,研究方向:天然产物化学

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 20772075),教育部科学技术研究重点项目(208144)



*sp.*) 和红酵母(*Rhodotorula sp.*), 以上菌种由西北农林科技大学资源与环境学院微生物实验室提供.

1.2 方法

(1)内生真菌的分离纯化:取健康无花果叶,用无菌水冲洗干净,晾干水分后,用剪刀剪成 0.5 cm×0.5 cm 小块,采用下述方法进行表面消毒:75%乙醇消毒 30 s,用 3%次氯酸钠消毒 5 min,再用 75%乙醇消毒 1 min,无菌水冲洗 2~3 次. 以上材料分别置于已倒好的 PDA 培养基上,放置在 28 ℃培养 3~7 d 后,观察皿中材料切口处长出菌丝(菌落),挑取植物组织周围的菌落转接入 PDA 斜面中,经纯化后即得内生真菌,转接至新 PDA 培养基上培养并对菌株进行编号,保存. 采用漂洗液检验法<sup>[7]</sup>和组织印迹法<sup>[8]</sup>进行灭菌效果的检验.

(2)内生真菌的培养及发酵产物的提取:将分离的无花果叶内生真菌,无菌接种于制备好的培养平板上,28 ℃,培养 3 d 后,无菌操作从培养平板取 0.6 cm 的内生真菌菌饼,接种至含 400 mL 查氏液体培养基 1 000 mL 的锥形瓶中,于 28 ℃,130 r/min 摇床上振荡培养 12~15 d 后从摇床中取出培养物,4 层纱布过滤得菌丝和发酵滤液. 发酵液用乙酸乙酯萃取 3 次,乙酸乙酯萃取液减压浓缩后得到粗品代谢物,备用. 菌丝于 45 ℃烘干,研磨成粉,称取各菌株菌丝 0.1 g,用丙酮超声萃取 3 次,萃取液减压浓缩后得到粗品代谢物,备用.

(3)抑菌活性测试

测试培养基的制作:测试菌用 5 mL 无菌生理盐水直接冲洗受试菌的斜面,摇匀后,滴一滴于血球计数器载玻片小室内,盖上盖玻片(注意排除气泡),显微镜下进行计数,然后稀释到浓度为 10<sup>6</sup>个/mL 的菌悬液. 将 1 mL 菌悬液快速倒入 40~50 ℃融化的 9 mL 培养基中,摇匀后迅速装到培养皿中,冷却后得到含有不同测试菌的培养基.

代谢产物抗菌活性筛选(滤纸片法)<sup>[9]</sup>:将 1.2(1)中所得粗品代谢物分别配成 10 mg/mL 的丙酮溶液,然后取滤纸片( $\Phi=0.6$  cm,已灭菌)浸没于粗品丙酮溶液中,使其充分饱和,略微风干后,接于含有测试菌的培养皿中,各内生真菌的粗品代谢物对测试菌分别作 3 个重复. 以丙酮作为 CK,将制好后的培养皿在 28 ℃恒温培养 2~4 d 后观察,测其抑菌圈的大小.

(4)内生真菌的鉴定:采用插片培养方法,对有高活性的无花果叶内生真菌进行分类鉴定,分类鉴定参照文献[10,11].

2 结果与分析

2.1 表面消毒效果的检查

经漂洗液检验法和组织印迹法的检验发现对照周围无菌落出现,证明该样品表面灭菌彻底,证明分离得到的无花果叶的内生真菌真菌来源于植物组织内部,而非植株表面附生菌或其它杂菌.

2.2 内生真菌的分离结果及形态学特征

从无花果叶中分离到的 5 株内生真菌经显微形态观察,形态描述见表 1,初步鉴定 5 株内生真菌分别属于 1 目,2 科,3 属(见表 2).

表 1 5 株无花果叶内生真菌的菌落特征及细胞形态

| 菌株   | 分离部位 | 菌落特征                               | 形态描述                                      |
|------|------|------------------------------------|-------------------------------------------|
| FL10 | 叶部   | 菌落初白色,渐变为墨绿色,易生绿色粉末孢子粉,基质橙黄色.      | 分生孢子梗从菌丝上垂直长出,顶端排列成帚状,不对称分枝,分生孢子串生,无色,球形. |
| FL19 | 叶部   | 菌落初白色,菌丝密集,菌落呈毡状,易生褐色粉末状孢子粉,基质灰褐色. | 分生孢子梗有分枝,分生孢子串生,椭圆形.                      |
| FL24 |      |                                    |                                           |
| FL25 | 叶部   | 菌落初白色,渐变为墨绿色,菌丝稀疏,基质黑色.            | 分生孢子梗单枝,长短不一,顶生不分枝,分生孢子有纵横隔膜,倒棍棒形、卵形.     |
| FL28 |      |                                    |                                           |

表 2 5 株无花果叶内生真菌鉴定结果

| 目    | 科    | 属                                | 菌株编号           |
|------|------|----------------------------------|----------------|
| 丛梗孢目 | 丛梗孢科 | 青霉属( <i>Penicillium sp.</i> )    | FL10           |
|      |      | 瓶梗青霉属( <i>Paecilomyces sp.</i> ) | FL19           |
|      | 暗色孢科 | 链格孢属( <i>Alternaria sp.</i> )    | FL24 FL25 FL28 |

2.3 无花果叶内生真菌菌丝丙酮提取物的抑制作用

生物活性实验结果表明(见表 3),5 株无花果叶内生真菌菌丝丙酮提取物具有广谱抑菌性,从抑菌效果来看,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制作用效果最明显(见图 1),对烟草赤星病菌的抑制作用最低.从广谱抑菌结果来看,抑菌效果最显著的是编号为 FL24 和 FL25 两株无花果内生真菌,而且重复实验结果稳定.

表 3 内生真菌菌丝丙酮提取物的抑制效果

| 菌株<br>编号 | 所用测试菌 |      |        |     |    |    |    |    |     |     |
|----------|-------|------|--------|-----|----|----|----|----|-----|-----|
|          | 细菌    |      | 植物病原真菌 |     |    |    |    |    | 酵母菌 |     |
|          | B1    | B2   | P1     | P2  | P3 | P4 | P5 | P6 | Y1  | Y2  |
| FL10     | ++++  | ++++ | ++     | ++  | ++ | ++ | ++ | ++ | +++ | +++ |
| FL19     | ++++  | ++++ | ++     | +++ | ++ | ++ | ++ | ++ | +   | +   |
| FL24     | ++++  | ++++ | ++     | ++  | ++ | +  | ++ | ++ | ++  | +++ |
| FL25     | ++++  | ++++ | ++     | ++  | +  | ++ | +  | +  | ++  | +++ |
| FL28     | ++++  | ++++ | ++     | ++  | ++ | ++ | ++ | +  | +++ | +++ |

注:① F 表示无花果,L 表示叶部;②-:0<Φ(平均抑菌圈直径)<6 mm;+:6 mm≤Φ<10 mm;++:10 mm≤Φ<16 mm;+++ :16 mm≤Φ<26 mm;++++:Φ≥26 mm;③B1 金色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*),B2 大肠杆菌(*Escherichia coli*),P1 白菜黑斑病菌(*Alternaria brassicae*),P2 番茄灰霉病菌(*Botrytis cinerea*),P3 辣椒疫霉病菌(*Phytophthora capsici*),P4 苹果腐烂病菌(*Valsa mali*),P5 西瓜枯萎病菌(*Fusarium oxysporum f. sp. niveum*),P6 烟草赤星病菌(*Alternaria alternata*),Y1 假丝酵母菌(*Candida sp.*),Y2 红酵母(*Rhodotorula sp.*).

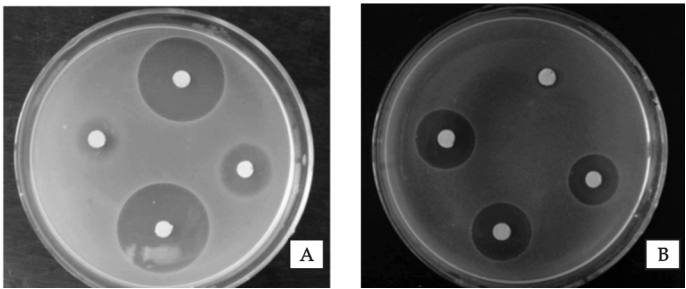


图 1 内生真菌菌丝丙酮提取物的抑菌效果

A,B 为内生真菌菌丝丙酮提取物分别对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈

2.4 无花果叶内生真菌发酵液乙酸乙酯提取物的抑制作用

表 4 的结果表明,5 株无花果叶内生真菌发酵液乙酸乙酯提取物同样具有广谱抑菌性,对细菌和酵母菌表现出很强的抑制活性,某些菌种的发酵液乙酸乙酯提取物对植物病原菌表现出很强的抑制活性.综合比较抑制效果,5 株内生真菌的发酵液抑菌活性明显高于菌丝体丙酮提取液,由此可以确定,无花果叶内生真菌的抑菌活性物质主要富集在真菌发酵液中.

表 4 内生真菌发酵液乙酸乙酯提取物的抑制效果

| 菌株<br>编号 | 所用测试菌 |      |        |      |      |     |     |     |      |      |
|----------|-------|------|--------|------|------|-----|-----|-----|------|------|
|          | 细菌    |      | 植物病原真菌 |      |      |     |     |     | 酵母菌  |      |
|          | B1    | B2   | P1     | P2   | P3   | P4  | P5  | P6  | Y1   | Y2   |
| FL07     | ++++  | ++++ | +      | ++   | +    | ++  | ++  | +   | ++   | ++   |
| FL19     | +++   | ++++ | +++    | ++++ | +++  | ++  | ++  | +++ | +++  | +++  |
| FL24     | ++++  | ++++ | +++    | ++++ | ++++ | +++ | ++  | +++ | ++++ | ++++ |
| FL25     | ++++  | ++++ | +++    | ++++ | ++++ | +++ | +++ | +++ | +++  | +++  |
| FL28     | ++++  | ++++ | ++     | +++  | +++  | ++  | ++  | +++ | ++++ | ++++ |
| CK       | -     | -    | -      | -    | -    | -   | -   | -   | -    | -    |

注:① F 表示无花果,L 表示叶部;②-:0<Φ(平均抑菌圈直径)<6 mm;+:6 mm≤Φ<10 mm;++:10 mm≤Φ<16 mm;+++ :16 mm≤Φ<26 mm;++++:Φ≥26 mm;③B1 金色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*),B2 大肠杆菌(*Escherichia coli*),P1 白菜黑斑病菌(*Alternaria brassicae*),P2 番茄灰霉病菌(*Botrytis cinerea*),P3 辣椒疫霉病菌(*Phytophthora capsici*),P4 苹果腐烂病菌(*Valsa mali*),P5 西瓜枯萎病菌(*Fusarium oxysporum f. sp. niveum*),P6 烟草赤星病菌(*Alternaria alternata*),Y1 假丝酵母菌(*Candida sp.*),Y2 红酵母(*Rhodotorula sp.*).

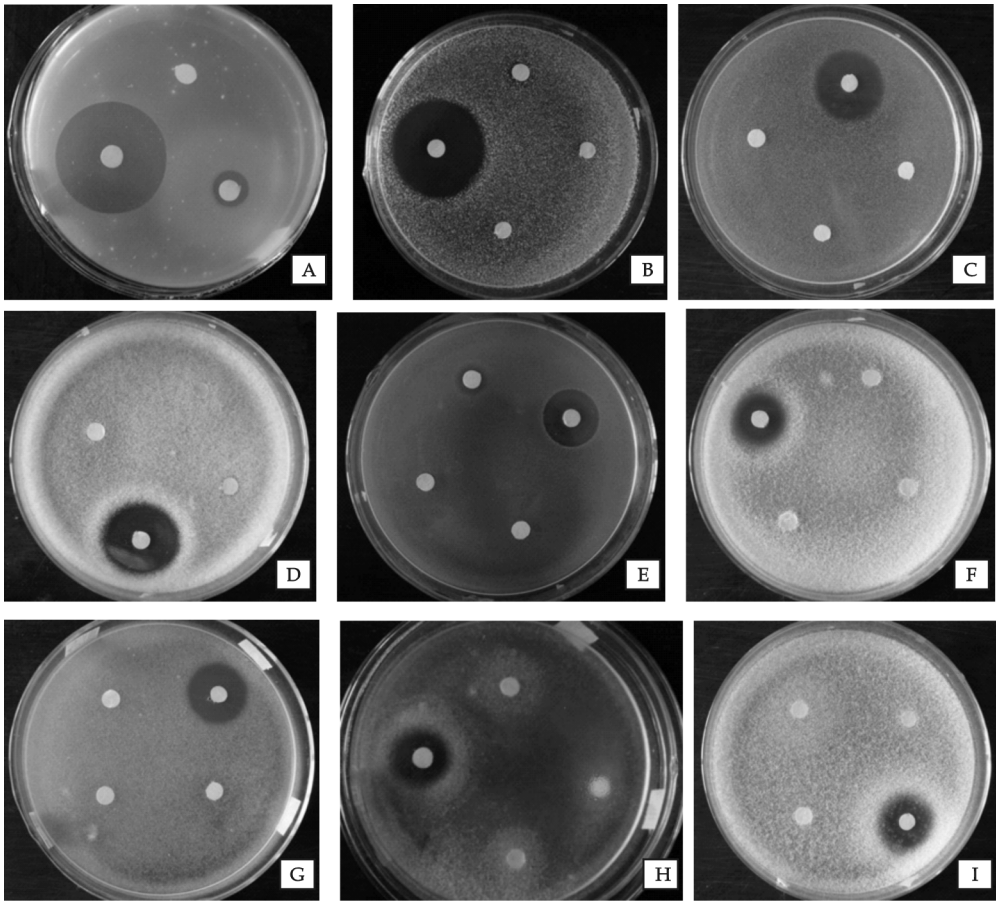


图 2 FL24 内生真菌发酵液乙酸乙酯提取物的抑菌效果

A~I 为 FL24 内生真菌发酵液丝乙酸乙酯提取物分别对金黄色葡萄球菌、红酵母、假丝酵母、辣椒疫霉菌、大肠杆菌、白菜黑斑病菌、番茄灰霉病菌、苹果腐烂病菌、烟草赤星病菌的抑菌圈

抑菌效果最显著的是编号为 FL24 的无花果叶内生真菌,FL24 菌株的发酵液活性成分对金黄色葡萄球菌和红酵母的抑菌圈直径可达 34.7 mm 和 37.8 mm,对假丝酵母、辣椒疫霉菌和大肠杆菌的抑菌圈直径分别可达 28.1 mm、26.4 mm 和 25.2 mm,而对白菜黑斑病菌、番茄灰霉病菌、苹果腐烂病菌、烟草赤星病菌 4 种测试菌的抑菌圈直径在 16~24 mm 范围内(见图 2),表现出明显的拮抗活性作用,而且重复实验结果稳定。

### 3 结论

(1)5 株无花果叶内生真菌中存在着具有高活性的抑菌活性物质,经形态学分类,这些真菌分布在 3 个属的真菌分类类群中,说明具有抗菌作用的内生真菌的属种分布具有多样性。

(2)5 株无花果叶内生真菌的代谢产物的抑菌效果非常好,具有广谱抗菌性,其抑菌物质主要富集于发酵液中。

(3)确定编号为 FL24 的菌种为目标菌株,对其发酵液中的活性成分具有很强的抑菌活性,表现出具有一定的应用潜力,为新型抗菌物质的开发提供了丰富的资源,因此有必要对其内生真菌代谢产物进行系统深入研究。

### 参考文献

- [1] Petrini O. Fungal endophytes of tree leave. In: Andrews J H, Hirano S S. Microbial Ecology of Leaves[M]. New York: Springer-Verlag, 1991:179-197.
- [2] 邹文欣,谭仁祥. 植物内生菌研究新进展[J]. 植物学报, 2001, 43(9): 881-892.
- [3] 马养民,冯成亮. 植物内生真菌抗肿瘤活性成分研究进展[J]. 有机化学, 2009, 29(8): 1 182-1 191.
- [4] 李彬成. 无花果杏果抽提物抗癌疗效显著[J]. 国外科技, 1987, (4): 32.
- [5] 毛新伟,陈友地,杨 伦,等. 无花果抗癌研究综述[J]. 林产化工通讯, 1998, (5): 13-15.
- [6] 张弘弛,马养民,刘 瑞,等. 无花果内生真菌的研究 I. 抗植物病原真菌活性的筛选[J]. 西北农业学报, 2007, 16 (2): 232-236.
- [7] McInroy. Survey of indigenous bacterial endophytes from cotton and sweet corn[J]. Plant and Soil, 1995, 173: 337-342.
- [8] Sturz A V. Biodiversity of endophytic bacteria which colonize red clover nodules, roots, stems and foliage and their influence on host growth[J]. Plant Pathology, 1997, 48: 360-369.
- [9] 施巧琴,吴松刚. 工业微生物育种学(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 69-72.
- [10] 魏景超. 真菌鉴定手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1982: 129-649.
- [11] H. L 巴尼特, B. B 亨特著, 沈崇尧译. 半知菌属图解[M]. 北京: 科学出版社, 1977: 41-197.

## ISOLATION AND IDENTIFICATION OF FIVE STRAINS ENDOPHYTIC FUNGI IN LEAVES FROM *FICUS CARICE* AND THEIR ANTIMICROBIAL ACTIVITY

LIU Rui<sup>1</sup>, MA Yang-min<sup>2</sup>, ZHANG Hong-chi<sup>1</sup>

(1. College of Agronomy & Life Science, Shanxi Datong University, Datong 037009, China; 2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Five endophytic fungi producing broad-scope, high activities and antipathogenic substances were isolated from the leaves of *Ficus carice* by plate method, which have strong activity against ten pathogenic microorganisms. These strains with higher inhibitory activity were identified and they were proved to belong to *Penicillium sp.*, *Paecilomyces sp.*, *Alternaria sp.* according to their morphological characters.

**Key words:** *Ficus carice*; endophytic fungi; bioactivity; identification

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0073-04

# 基于 PKa 值的酸醇超声法提取黄芩苷的研究

施春阳, 齐香君

(陕西科技大学生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**通过单因素试验研究了基于黄芩苷 PKa 值的酸醇超声提取法的工艺条件,并用正交试验进行了优化,最优提取工艺条件为:黄芩粗粉(约 40 目),pH 4.0 的 60%乙醇液 18 倍量,60 ℃、32 kHz 超声提取 2 h,合并滤液,浓缩至 1/3,调 pH 值至 2.0,80 ℃保温静置 4 h,离心,洗涤,60 ℃干燥 5 h,黄芩苷提取率 10%以上,含量 85%以上.

**关键词:**黄芩苷; PKa; 超声提取; 正交试验

**中图法分类号:**R284.2      **文献标识码:**A

## 0 引言

黄芩为唇形科植物黄芩(*Scutellaria baicalensis* Georgi.)的根,主产于我国北方,最主要的有效成分为黄芩苷,具有清热燥湿、泻火解毒、止血安胎、抗肿瘤等药理作用<sup>[1,2]</sup>,在中药制剂中应用广泛.

黄芩苷的提取方法研究较多,主要有煎煮法、碱提酸沉法、微波提取法和超声提取法等<sup>[3-5]</sup>,提取率一般在 10%左右,但是粗品中黄芩苷含量较低,特别水提时水溶性杂质过多,增加后期过滤和提纯的困难.黄芩苷弱酸性,PKa 值 5.047,强碱时极不稳定,弱酸下稳定,油/水分配系数随 pH 增大而降低,20 ℃时在水和乙醇中的溶解度分别为 160 μg/mL 和 1 458 μg/mL<sup>[6,7]</sup>.

本课题基于黄芩各成分 PKa 值的不同,采用乙醇超声提取,通过调节提取介质 pH 值,使黄芩苷游离而增加乙醇中溶解度,使其他成分成盐而降低溶解性,并减少水溶性杂质引入,来提高黄芩苷提取率,同时增加了粗品中黄芩苷的含量,简化了黄芩苷的提取和纯化工艺,得到了较好的效果.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 试验材料

黄芩,购于民生大药房;黄芩苷对照品,中国药品生物制品检定所(715-200111);其他试剂均为分析纯.

#### 1.1.2 主要仪器

752 型紫外可见分光光度计:上海光谱仪器有限公司;KQ-500DE 数控超声仪:昆山市超声仪器有限公司;RE-52 旋转蒸发器:上海亚荣生化仪器厂;TDL-5A-B 台式低速离心机:湖南星科科学仪器有限公司.

### 1.2 黄芩苷粗品含量测定方法——紫外分光光度法<sup>[8]</sup>

#### 1.2.1 标准曲线制作

\* 收稿日期:2009-12-30  
作者简介:施春阳(1982—),男,浙江省桐乡市人,在读硕士生,研究方向:天然产物提纯与修饰、药物新剂型制备



甲醇溶解黄芩苷对照品,紫外扫描仪中慢速扫描,选择合适  $\lambda$  为含量测定波长。

精密称黄芩苷对照品 2.5 mg,甲醇定容至 50 mL,分别精密取 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 和 6.0 mL,标准液于 10 mL 容量瓶,甲醇定容,采用 752 型紫外分光光度计于波长  $\lambda$  处测吸光度  $A$ 。 $C(\mu\text{g/mL})$  对  $A$  作图,计算标准曲线回归方程。

### 1.2.2 样品含量测定

精密称待测样品 3.0 mg,甲醇定容至 50 mL,精密移取 3.0 mL 于 10 mL 容量瓶,甲醇定容,紫外分光光度计中于  $\lambda_{\text{max}}$  处测吸光度  $A$ ,根据回归方程计算  $C(\mu\text{g/mL})$ ,按下式计算含量:

$$\text{黄芩苷含量}(\%) = \frac{C \times \frac{10}{3} \times 50}{3.0 \times 1\,000} \times 100\%$$

### 1.3 影响提取效果因素的确定

本工艺以酸性乙醇溶液为介质超声法提取,基本操作:黄芩粗粉(40 目),一定 pH 和浓度的乙醇液、一定温度和超声功率下提取相应时间,合并滤液,旋转蒸发至 1/3,调 pH 值至 2.0,80 °C 保温静置 4 h,离心,2 倍乙醇、1 倍水洗,60 °C 干燥 5 h,得粗品,精密称重。

影响提取效率的因素主要为乙醇浓度(体积比)、提取液 pH 值、超声功率、温度和提取时间等,以  $M$  (黄芩苷粗品质量  $\times$  黄芩苷含量)为指标,对各因素进行单因素试验,并通过正交试验优化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线的制作

经紫外线扫描,最佳检测波长定为 278 nm,黄芩苷标准曲线回归方程为:  $A = 0.072\,7\,C + 0.049\,1$ ,  $r = 0.999\,1$ ,  $n = 6$ ,甲醇,可见黄芩苷在 5~35  $\mu\text{g/mL}$  时本测定方法线性关系良好。

### 2.2 单因素试验

#### 2.2.1 乙醇浓度对黄芩苷提取效果的影响

称黄芩粗粉 20.000 g,选不同浓度乙醇溶液,调 pH 至 4.0,料液比 1 : 15,70 °C、24 kHz 下超声 1.5 h,其余按基本操作进行,结果如图 1 所示。

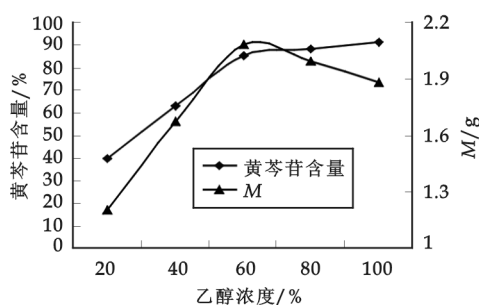


图 1 乙醇浓度对黄芩苷提取效果的影响

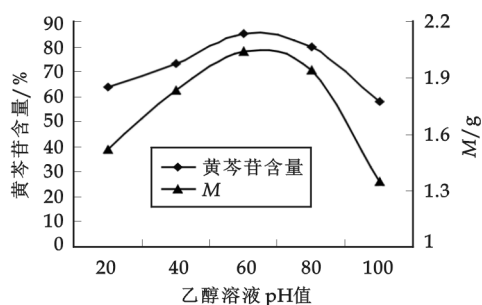


图 2 乙醇液 pH 值对黄芩苷提取效果的影响

由图 1 可知,粗品中黄芩苷含量随醇浓度的增加而增加,且浓度越高含量增加幅度越小.综合考虑  $M$  值,醇浓度 60% 时,黄芩苷的提取率最高,效果最好。

#### 2.2.2 乙醇液 pH 值对黄芩苷提取效果的影响

称黄芩粗粉 20.000 g,60% 乙醇液,调 pH 至不同值,料液比 1 : 15,70 °C、24 kHz 超声下 1.5 h,其余按基本操作进行,结果如图 2 所示.由图 2 可知,粗品中黄芩苷含量随乙醇溶液 pH 值的增加先增加后下降.综合考虑  $M$  值,乙醇溶液 pH 值为 4.0 时,黄芩苷的提取率最高,效果最好。

#### 2.2.3 超声功率对黄芩苷提取效果的影响

称黄芩粗粉 20.000 g,60% 乙醇液,调 pH 至 4.0,选不同超声功率,料液比 1 : 15,70 °C 下超声 1.5 h,其余按基本操作进行,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,超声功率对粗品中黄芩苷含量的影响不大.综合考虑  $M$  值,超声功率为 32 kHz 时,黄芩苷的提取率最高,效果最好.

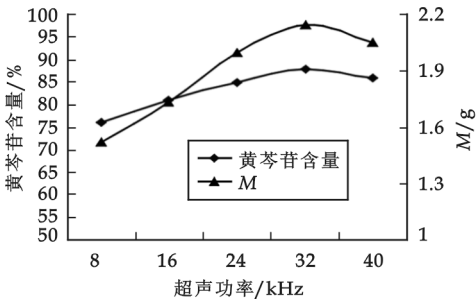


图 3 超声功率对黄芩苷提取效果的影响

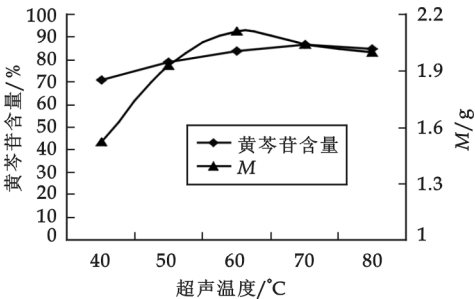


图 4 提取温度对黄芩苷提取效果的影响

2.2.4 提取温度对黄芩苷提取效果的影响

称黄芩粗粉 20.000 g,60%乙醇液,调 pH 至 4.0,料液比 1 : 15,选不同提取温度,于 32 kHz 下超声 1.5 h,其余按基本操作进行,结果如图 4 所示.

由图 4 可知,超声温度对粗品中黄芩苷含量的影响不大.综合考虑  $M$  值,超声温度为 60 °C 时,黄芩苷的提取率最高,效果最好.

2.2.5 料液比对黄芩苷提取效果的影响

称黄芩粗粉 20.000 g,60%乙醇液,调 pH 至 4.0,选不同料液比,60 °C、32 kHz 下超声 1.5 h,其余按基本操作进行,结果如图 5 所示.

由图 5 可知,粗品中黄芩苷含量随料液比的增加而缓慢下降.综合考虑  $M$  值,料液比为 1 : 15 时,黄芩苷的提取率最高,效果最好.

2.2.6 提取时间对黄芩苷提取效果的影响

称黄芩粗粉 20.000 g,60%乙醇液,调 pH 至 4.0,料液比 1 : 15,70 °C、32 kHz 下超声提取不同时间,其余按基本操作进行,结果如图 6 所示.

由图 6 可知,粗品中黄芩苷含量随提取时间的延长略有下降,但影响不显著.综合考虑  $M$  值,提取时间为 2 h 时,黄芩苷的提取率最高,效果最好.

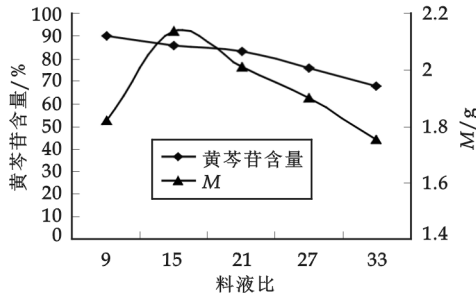


图 5 料液比对黄芩苷提取效果的影响

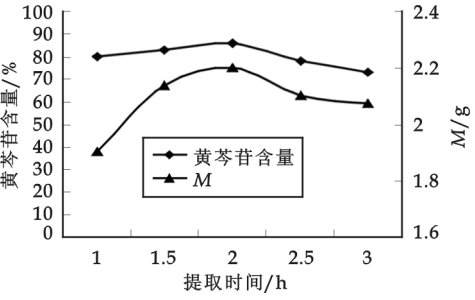


图 6 提取时间对黄芩苷提取效果的影响

2.3 正交试验

根据单因素试验结果,确定影响黄芩苷提取的较明显的 4 个因素:乙醇液浓度、提取温度、料液比、超声功率,分别选取 3 个水平,因素水平如表 1 所示.采用正交表  $L_9(4^3)$  进行正交试验,结果如表 2 所示.

由表 2 可知,A、C 因素显著,B、D 为不显著因素,各因素对试验指标影响的主次顺序为:CADB,并由  $R$  值分析可得,最优水平组合为: $C_3A_2D_1B_2$ ,且与试验 5 吻合,黄芩苷提取率达 11.84%.

表 1 正交试验因素水平表

| 因素 | 乙醇液浓度/% | 提取温度/°C | 料液比    | 超声功率/kHz |
|----|---------|---------|--------|----------|
| 1  | 55      | 55      | 1 : 12 | 28       |
| 2  | 60      | 60      | 1 : 15 | 32       |
| 3  | 65      | 65      | 1 : 18 | 36       |

表 2 正交试验结果与分析表

| 所在列            | 1        | 2       | 3      | 4       |       |
|----------------|----------|---------|--------|---------|-------|
| 因素             | 乙醇液浓度(A) | 提取温度(B) | 料液比(C) | 超声功率(D) | M/g   |
| 试验 1           | 1        | 1       | 1      | 1       | 1.871 |
| 试验 2           | 1        | 2       | 2      | 2       | 1.943 |
| 试验 3           | 1        | 3       | 3      | 3       | 2.189 |
| 试验 4           | 2        | 1       | 2      | 3       | 2.108 |
| 试验 5           | 2        | 2       | 3      | 1       | 2.368 |
| 试验 6           | 2        | 3       | 1      | 2       | 2.006 |
| 试验 7           | 3        | 1       | 3      | 2       | 2.196 |
| 试验 8           | 3        | 2       | 1      | 3       | 2.098 |
| 试验 9           | 3        | 3       | 2      | 1       | 2.163 |
| K <sub>1</sub> | 6.003    | 6.175   | 5.975  | 6.402   |       |
| K <sub>2</sub> | 6.482    | 6.409   | 6.214  | 6.145   |       |
| K <sub>3</sub> | 6.457    | 6.358   | 6.753  | 6.395   |       |
| R              | 0.479    | 0.234   | 0.778  | 0.257   |       |

3 结论

黄芩苷的酸醇超声法提取优化工艺为:黄芩粗粉(约 40 目)加 pH 4.0 的 60%乙醇液 18 倍量,60 ℃、32 kHz 超声提取 2 h,合并滤液,旋转蒸发至 1/3,浓缩液调 pH 值至 2.0,80 ℃保温静置 4 h,离心,用 2 倍乙醇、1 倍水洗涤,60 ℃干燥 5 h 得粗品,黄芩苷提取率达 10%以上,含量 85%以上.

参考文献

[1]张 曦,李 宏,侯茂君,等.黄芩及有效成分的药理学研究进展[J].天津药学,2000,129(4):8-10.  
[2]延卫东,王瑞君,何 琰,等.黄芩苷药理作用研究进展[J].陕西中医,2002,23(12):1 127-1 129.  
[3]胡世林,冯学峰.黄芩研究的某些新进展[J].中国药学杂志,2001,36(17):728-730.  
[4]梨万寿,陈 幸.黄芩苷提取工艺研究[J].中草药,2000,31(2):107-708.  
[5]曹 岗,邵玉蓝,金 奇.黄芩活性成分提取分离研究进展[J].抗感染药学,2009,6(2):87-91.  
[6]贾树先.黄芩苷水溶液性稳定性研究[J].广西中医,2000,22(4):920-922.  
[7]王 弘,陈济民,张清民.黄芩苷的物化常数测定[J].沈阳药科大学学报,2000,17(2):155-156.  
[8]黄淑影,熊佐章.紫外分光光度法测定龙胆泻肝丸中黄芩苷含量[J].基层中药杂志,2002,16(1):17-18.

STUDY ON EXTRACTION OF BAICALIN BY ULTRASONIC WAVE WITH ACID-ETHANOL BASED ON PKa

SHI Chun-yang, QI Xiang-jun

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

**Abstract:**Using acid-ethanol solution as extractant, the extraction of from *Scutellaria baicalensis* Georgi. by ultrasonic wave based on PKa was studied by single-factor experiments and optimized by orthogonal test, the optimal conditions were as follows : the powder (filtered by 40 meshes) of *Scutellaria baicalensis* Georgi. was extracted by as much as 18 times volume of 60% ethanol solution under pH 4.0 with ultrasonic wave of 32 kHz for 2 h. After filtering, the filtrate was collected and condensed to 1/3 volume. Fitted the pH to 2.0, standing for 4 h under 80 ℃, then centrifugated, washed, and dried for 5 h at 60 ℃. The extraction rate was above 10% and the baicalin content was up to 85%.

**Key words:***baicalin*; PKa; ultrasonic wave extraction; pigment



\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0077-05

# 培养方法对发菜细胞中多糖和蛋白含量影响的研究

陈雪峰,王 岳

(陕西科技大学生命科学与工程学院,陕西 西安 710021)

**摘 要:**以 BG11<sub>0</sub>(不含氮)作培养液,通过对发菜的液体培养以及在 3 种不同润湿性固体附着基质材料粗沙、PA6 和玻璃渣上的固体培养,研究了不同培养方法对发菜的生长、多糖分泌和蛋白质生成的影响.实验结果表明,发菜细胞在液体培养的条件下生长速率最高,粗沙上次之,在 PA6 上再次之,在玻璃渣上最低;在液体培养下,发菜细胞荚膜多糖分泌和蛋白质生成最高,分别占菌体干重的 5.5%和 38.7%,而在固体材料玻璃渣上培养的发菜细胞胞外多糖分泌量最高,占菌体干重的 4%.

**关键词:**发菜细胞;培养方法;胞外多糖;荚膜多糖;蛋白质

**中图法分类号:**Q949.22<sup>+</sup>5 **文献标识码:**A

## 0 前言

发菜(*Nostoc Flagelliforme*)是发状念珠藻的简称,隶属蓝藻门,主要生长在干旱、半干旱地区的部分荒漠草原和荒漠地带,是一种经济价值很高的食用性蓝藻<sup>[1]</sup>.发菜在其生长过程中会向胞外分泌大量的多糖物质,发菜多糖具有很高的亲水性,有利于发菜在干旱环境中生长,并能对其起到保护作用<sup>[2]</sup>.日本微细藻类综合研究所和富山医科药科大学的药理试验结果表明,发菜多糖对单纯疱疹病毒等具有明显的抗病毒活性<sup>[3]</sup>.近年来,发菜成为了一种引人注目的新型产多糖资源,而有关发菜中蛋白质的研究也逐渐增多.

本实验通过选择不同润湿性的固体基质以及不同的培养方法,对发菜细胞生长状况及不同培养过程中分泌的荚膜多糖、胞外多糖含量及蛋白质生成进行了研究,以期发为发菜培养和发菜细胞中有效成分的提取分离提供基础数据.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 发菜细胞

野生发状念珠藻于 2002 年采于宁夏贺兰山东麓,发状念珠藻细胞种由天津科技大学工业微生物教育部重点实验室保藏 2 年.将发菜原植体经光合活性恢复,匀浆法分离单体细胞,纯化后,收集细胞,重新悬浮于新鲜 BG11 培养基中,备用.

#### 1.1.2 固体培养基质

选取粗沙(粒径>0.83 mm)、玻璃渣(粒径>0.83 mm)和 PA6(尼龙 6)3 种不同润湿性的固体基质,用水洗涤干净,烘干,添加量以平铺至 Φ90 mm 培养皿 5 mm 高度为宜,即粗沙和玻璃渣每培养皿用量 60

\* 收稿日期:2010-01-28  
作者简介:陈雪峰(1964—),男,陕西省宝鸡市人,教授,博士,研究方向:食品新材料制备

g,PA6 每培养皿 30 g.

1.1.3 培养液

考虑到发菜生长环境比较恶劣,并且自身具有固氮能力,选取 BG11<sub>0</sub>(不含氮)培养液进行培养.

1.2 方法

1.2.1 固体基质接触角的测试

润湿性是固体表面极为重要的性质,所谓润湿性是指流体在固体表面扩展或粘附的趋势<sup>[4]</sup>.固体表面的润湿性一般用表观接触角来衡量.

接触角(Contact Angle,CA)测定在德国 Dataphysics 公司生产的 OCA20 光学视频接触角测量仪上进行,注射针中液体注射速度为 0.5 μL/s,注射体积为 3.0~5.0 μL.测定温度在室温下进行,25 ℃,水为去离子水.

样品制备:测试材料至少要提供 1 cm<sup>2</sup> 平面才能进行测试.取相同来源的玻璃片一块替代玻璃渣进行接触角测试,取相同来源的具有光滑平面的同一卵石块替代沙粒测试接触角,PA6 用甲酸溶解少许涂在蒸发皿上制成薄膜,粘贴在玻璃片上进行接触角测试.样品测试前均洗涤干净无污染物.

1.2.2 发菜细胞的培养

将备用的发菜细胞洗涤、离心后,用 BG11<sub>0</sub> 作培养液稀释至一定浓度作为接种菌液.

(1)发菜细胞的液体培养.取 5 mL 稀释液分别滴加于小三角瓶中,并补加 BG11<sub>0</sub> 培养液至 15 mL.

(2)发菜细胞的固体培养.取 5 mL 接种液分别滴加于粗砂、玻璃渣和 PA6 培养皿内,并补加 BG11 培养液至 15 mL.将液体培养和固体培养发菜加盖置于光照培养箱内培养,光照强度为 90 μmol · m<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup>,光暗比为 12 : 12,温度白天 25 ℃,夜晚 10 ℃.每 2 日补少量水于固体基质材料,保持表面湿润.

1.2.3 生物量的测定

采用叶绿素含量法,间接测定发菜细胞生物量<sup>[5]</sup>,蓝细菌液中的叶绿素含量按下式计算<sup>[6]</sup>:Chla(μg/培养皿或三角瓶)=40×13.9×A<sub>665</sub>×V<sub>甲醇</sub>/V<sub>样</sub>.

1.2.4 发菜多糖测定

将液培发菜直接过滤,分别收集滤液和发菜细胞;3 种固培发菜均用蒸馏水将发菜细胞从固体基质上清洗下来,清洗液直接过滤,分别收集 3 种滤液和发菜细胞.

分别将收集的 4 种发菜细胞干燥、粉碎后,取相同体积干粉 M,用热水浸提,收集滤液,浓缩,醇沉所得多糖为荚膜多糖;将收集的 4 种滤液分别浓缩、醇沉后所得多糖为胞外多糖.

分别将醇沉后的 8 种多糖热水复溶后至相同体积 V,透析,以苯酚-硫酸法<sup>[7]</sup>逐一测定其吸光度,以下式计算其多糖含量:发状念珠藻多糖含量 G(以葡萄糖计,mg/mL)=C×V×0.9.式中,C 为标准葡萄糖溶液浓度;V 为测得吸光度所对应的标准葡萄糖溶液的体积;0.9 为校正系数.

发菜多糖提取率(以液培荚膜发菜为例)= $\frac{G_{液培荚膜} \times V}{M} \times 100\%$

1.2.5 发菜蛋白质的测定

分离发菜细胞,干燥粉碎后得发菜细胞干粉,称取一定量的发菜干粉进行蛋白测定.

总蛋白质含量的测定方法:按 GB/T5009.5-2003 食品中蛋白质的测定<sup>[8]</sup>方法进行操作.

2 实验结果

表 1 不同固体基质材料的接触角

| 接触角 | 玻璃渣/° | 沙粒/° | PA6/° |
|-----|-------|------|-------|
| θ   | 10.3  | 24.4 | 44.7  |

2.1 固体基质材料的润湿性

所谓接触角,是指液体在固体表面上形成液滴,达到平衡时,在气、液、固 3 相交界面处气/液界面和固/液界面之间的夹角,

用  $\theta$  表示,液体在固体上的接触角越小,润湿性能越好<sup>[9]</sup>.由表 1 可以看出,所选定的 3 种固体基质材料都具有亲水性,润湿性大小依次是玻璃渣>沙粒>PA6,即玻璃渣的润湿性最好,沙粒次之,PA6 最差.

2.2 不同培养条件下发菜细胞的生长情况

不同培养条件下发菜细胞的生长情况如图 1 所示,发菜细胞在液体培养的条件下生长速率最高,60 d 增长了 177%,远远高于所有固体培养.在固体培养中,发菜细胞在粗沙固体基质上的生长速率最高,60 d 增长了 136%;在 PA6 上次之,60 d 为 53%;在玻璃渣上最低,60 d 为-73%,呈现负增长.

2.3 不同培养条件下发菜细胞多糖分泌情况

不同培养条件下发菜细胞多糖分泌情况如图 2 所示:发菜细胞荚膜多糖在液培中分泌量最高,多糖提取率为 5.5%,在粗沙上次之,为 5.2%,在 PA6 上再次之,为 3.9%,在玻璃渣上最低,为 2.7%;发菜细胞胞外多糖的分泌情况与荚膜多糖分泌情况相反,在玻璃上最高,为 4%,在 PA6 上次之,为 1.6%,在粗沙上再次之,为 0.79%,在液培中最低,为 0.53%;在玻璃上培养的发菜细胞中多糖提取率最高,为 6.7%,在液培中次之,为 6.03%,在粗沙上再次之,为 5.99%,在 PA6 上最低,为 5.5%.

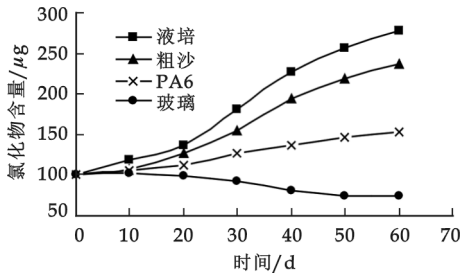


图 1 不同培养条件下发菜细胞生长情况(60 d)

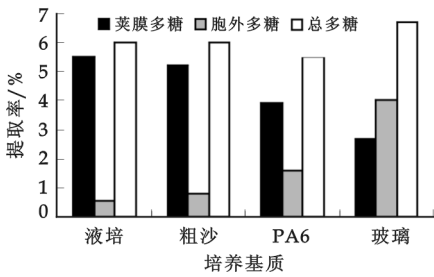


图 2 不同培养条件下发菜细胞多糖分泌情况(60 d)

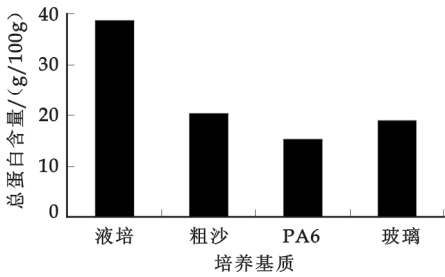


图 3 不同培养条件下发菜细胞中蛋白质的含量(60 d)

2.4 不同培养条件下发菜细胞蛋白质的生成

发菜在不同培养条件下蛋白生成量如图 3 所示:发菜细胞中蛋白含量在液培条件下含量最高,要明显高于其他所有固体培养,为 38.7 g,在 PA6 上次之,为 20.3 g,玻璃上再次之,为 18.9 g,粗沙上蛋白含量最少,为 15.1 g.

3 讨论

发状念珠藻虽然分布于干旱、半干旱地区的部分荒漠草原和荒漠地带,但其生长也需要水,只是与其他生物相比承受缺水的能力更强.在接种量、光照、温度等生长条件相同时,液体培养的发菜细胞由于水分充足其生长速率高于固体培养,这说明在今后的发状念珠藻人工扩大培养方面应该更多地采用液态培养方式.采用液态培养能够大规模、工业化培养发状念珠藻,一方面可以获得所需要的目的代谢产物(如发菜多糖、藻蛋白)满足人类需要,另一方面可以获得大量的发状念珠藻种以进行荒漠地带的生态恢复和沙漠治理.发状念珠藻在固体培养下,其对水分的需求具有干湿节律,发状念珠藻从周围吸收水分满足生长和生理活动,但是在生理上水分过量会导致发状念珠藻细胞损伤<sup>[10]</sup>.在野生环境中,不断供水反而引起发状念珠藻的负增长<sup>[11]</sup>,因此,在雨后迅速失水对发状念珠藻是很重要的.发菜细胞生长对缺水也很敏感<sup>[12]</sup>,轻度水分胁迫即引起细胞生长减慢、细胞壁合成及蛋白质合成的下降.玻璃渣固体基质材料很高的润湿性

可对发菜引起水分的过度供给,从而导致发状念珠藻的负增长;PA6 固体基质材料较弱的润湿性可对发菜细胞产生轻度水分胁迫,从而导致发状念珠藻生长缓慢,粗沙固体基质材料适中的润湿性能提供较为合适的水分供给,因此发状念珠藻生长正常,保持了较好的生长速率.在发状念珠藻的固体培养中,发菜细胞生长所依附的固体基质表面性质——润湿性也是一个需要考虑的重要影响因素.在今后的野外栽培中,也要把栽培环境的固体基质润湿性作为一个因素考虑.

在不同的培养条件下,发菜细胞多糖分泌情况也有很大差异.发菜荚膜多糖的含量多少与发菜细胞的生长情况密切相关,发菜细胞在液体培养条件下增长最快,其中所含有的荚膜多糖也最多,接种在玻璃渣上的发菜细胞生长呈衰弱趋势,其荚膜多糖含量也最少.另一方面,发菜在生长过程中也向细胞外分泌胶状多糖物质,成为胞外多糖,包裹于发状念珠藻细胞及藻丝体外,可保护发菜细胞不受干旱、高温、紫外辐射等不利环境的危害.胞外多糖作为细胞与环境直接接触的桥梁,对发状念珠藻在抵抗外界环境的胁迫方面具有重要的作用.发菜细胞在不利的生长环境下因要克服不适条件,需要分泌更多的胞外多糖以保护自身不受伤害.在适合其生长的液培条件下,胞外多糖的分泌量要少于固体培养的发菜细胞.固体基质的润湿性同样影响着胞外多糖的分泌,固体基质润湿性过低,不利于发状念珠藻获取水分,发状念珠藻就要分泌较多的胞外多糖,利用多糖具有的强亲水性帮助其从环境中以较快的速度获取水分;固体基质润湿性很强,虽有利于发状念珠藻从环境中获取水分,不会受到干旱环境的胁迫,但由于固体水分过多也能阻碍发状念珠藻生长,发状念珠藻分泌更多的胞外多糖保持水分的平衡供给.这说明发状念珠藻对不利的固体材料润湿性具有一定的自我调节机制,这种调节机制通过胞外多糖分泌量调整来完成,可见发菜细胞自身的生长情况以及生长环境都是影响发菜多糖含量的重要因素.陈雪峰<sup>[13]</sup>等初步研究了液培发菜荚膜多糖和胞外多糖的结构特性与活性,发现其荚膜多糖及胞外多糖的结构和活性均有较大差异,这为今后对固培发菜细胞中多糖的进一步研究奠定了基础.

在不同的培养条件下,发菜细胞的良好生长有利于发菜中蛋白质的积累.在其他生长条件相同时,水分充足的液体培养的发菜细胞中蛋白质含量要明显高于其他固体培养,这说明发菜细胞也可作为藻蛋白的一种新来源,在今后发状念珠藻蛋白质的获取上可以更多地采用液态培养方式.

## 参考文献

- [1]唐进年,赵明,张吨明,等.发菜的生物学特性及资源保护[J].中国野生植物资源,2000,19(5):20-24.
- [2]Kenji Kanekiyo, Jung-Bum Lee, Kyoko Hayashi. Isolation of an antiviral polysaccharide nostoflan from a terrestrial cyanobacterium *Nostoc flagelliforme* [J]. Journal of Natural Products, 2005, 68(7):1 037-1 041.
- [3]Kanekiyo K., Lee J. B., Hayashi K., *et al.* Isolation of an antiviral polysaccharide, Nostoflan, from a terrestrial cyanobacterium, *Nostoc flagelliforme* [J]. J. Nat. Prod., 2005, 68: 1 037-1041.
- [4]Calhoun J C. Criteria for determining rock wettability [J]. Oil & Gas J, 1951, 50(1): 151-153.
- [5]Mack inney G. Absorption of light by chlorophyll solutions[J]. Biol Chem, 1941, 140: 315-322.
- [6]Hall D. O., Rao K. K.. Photosynthesis(5thed)[M]. Cambridge: the Press Syndicate of Cambridge, 1994:43.
- [7]白雪娟.发状念珠蓝细菌细胞培养液中多糖含量测定方法的比较研究[J].食品工业科技,2004,25(11):146-149.
- [8]GB/T5009.5-2003 食品中蛋白质的测定[S],2003.
- [9]赵振国.接触角及其在表面化学中的应用[J].化学研究与应用,2000,8(4): 370-374.
- [10]梅俊学,程子俊.供水和光照对发状念珠蓝细菌生理活性的影响[J].西北师范大学学报(自然科学版),1989,(1):75-77.
- [11]崔志有.内蒙古四子王旗地区发状念珠蓝细菌的分布[J].植物生态学与地植物丛刊,1985,9(3):223-229.
- [12]刘友良.植物水分逆境生理[M].北京:农业出版社,1992,54-138.
- [13]陈雪峰,贾士儒,王岳,等.发菜多糖的红外光谱分析与抗氧化活性的研究[J].食品与发酵工业,2009,(6):47-50.

## EFFECT OF DIFFERENT CULTURE CONDITIONS ON POLYSACCHARIDE AND PROTEIN CONTENT OF *NOSTOC FLAGELLIFORME*

CHEN Xue-feng, WANG Yue

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

**Abstract:** Taking BG11<sub>0</sub> as culture medium, the *N. flagelliforme* cell is cultivated in liquid culture and on three solid bed-materials with different wettability, which are sand, PA6 and glass residue, then effect of different culture conditions on the growth, polysaccharide and protein content of *Nostoc flagelliforme*. The results indicated that the growth rate of *N. flagelliforme* cell in liquid culture was the highest, sand the second, PA6 the third and glass residue the lowest. And capsularpolysaccharide and protein content of *Nostoc flagelliforme* cell in liquid culture were also high, accounted for 5.5% and 38.7% of cell dry weight respectively, and exopolysaccharide of *Nostoc flagelliforme* cell on glass residue was the highest, accounting for 4% of cell dry weight.

**Key words:** *N. flagelliforme* cell; cultivation; exopolysaccharide; capsularpolysaccharide; protein

(上接第 60 页)

### 参考文献

- [1] 高玉杰. 废纸再生应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 17.
- [2] Huang-Kuei Lee; Wen-Long Jong. Synthesis and applications of polyacrylamide of polyacrylamide derivatives in the wet end of papermaking reactive N-Chloro-poly- acrylamide(N-Cl-PAM)[J]. Journal of Polymer Research. 1997, (2): 119-128.
- [3] 王 萍, 詹怀宇, 黄 方, 等. 废纸脱墨浆的甲胺亚磺酸漂白[J]. 中国造纸, 2000, (6): 6-11.
- [4] 徐永建, 李新平, 王卓尼, 等. 废旧书刊纸脱墨浆 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 FAS 漂白工艺对比[J]. 西北轻工业学院学报, 2002, (6): 24-27.
- [5] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006: 1.
- [6] 贺贤璋. HDS 系列纸用于增强剂的制备及应用[J]. 造纸化学品, 2002, (3): 1-5.
- [7] 李文俊. 脱墨浆 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 漂白工艺条件的优化[J]. 西南造纸, 2004, 33(2): 32-38.

## STUDY ON BLEACHING TECHNOLOGY OF ONP DEINKING PULP AND THE MAKING NORMAL CULTURAL PAPER

WEI Li, CAO Yun-feng, XIONG Lin-gen, YANG Yang, LIU Zhu-lan

(Jiangsu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** The ONP deinking pulp was bleached with the hydrogen peroxide. The effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage, NaOH dosage, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> dosage, temperature and the reaction time of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on bleaching was studied. The effects of the physical properties of fine papers were studied, employing the bleached ONP deinking pulp. The optimum bleaching conditions are H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 4%, EDTA 0.2%, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 1.5%, MgSO<sub>4</sub> 0.05%, NaOH 0.5%, pulp consistency 20%, temperature 80°C and time 2.5 h. The whiteness of pulp was up to 64% (ISO) at the optimum condition. And with the bleached ONP deinking pulp dosage increases, the amount of the tensile index, breaking length, burst strength and folding strength decreases.

**Key words:** ONP deinking pulp; hydrogen peroxide; bleaching; normal cultural paper

# 鸵鸟油抗菌活性的实验研究

杨秀芳<sup>1</sup>, 伍发云<sup>1</sup>, 马养民<sup>1</sup>, 傅建熙<sup>2</sup>, 石芳萍<sup>3</sup>

(1. 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西科技大学, 陕西 西安 710021; 2. 陕西全昌荣生物科技有限公司, 陕西 杨凌 712100; 3. 陕西英考鸵鸟股份有限公司, 陕西 西安 710014)

**摘 要:**用纸片琼脂扩散法观察了鸵鸟油对绿脓杆菌、乳链球菌、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、枯草芽孢杆菌 5 种细菌及青霉、白色念珠菌、黑曲霉 3 种真菌的抗菌活性并测定了其最佳抗菌浓度, 结果表明鸵鸟油对绿脓杆菌、白色念珠菌和青霉有抗菌活性, 其最佳抗菌浓度为 20 mg/mL.

**关键词:** 鸵鸟油; 抗菌活性; 抑菌作用

**中图分类号:** R282.74; TQ646 **文献标识码:** A

## 0 引言

鸵鸟(ostrich)原产于非洲北部草原和阿拉伯沙漠地带,是动物界现存鸟类中最大的一种鸟.目前的鸵鸟产品主要包括肉、皮、蛋、羽毛等,是高档食品、名贵皮革、工艺品、高级化妆品、药品和装饰材料的重要原料<sup>[1]</sup>.鸵鸟油(ostrich oil)来源于鸵鸟身体的脂肪,含有一系列长链脂肪酸,其组成因其种属、饲养地点、提取工艺和储存方式及时间等其他多种因素的不同而有差异<sup>[2]</sup>,但其主要脂肪酸的含量还是在一定范围内波动,一般含有肉豆蔻酸、棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等,其中油酸含量最高.鸵鸟油具有极强的药用功能,关于它的最早报道是澳洲土著人对鸬鹚油(澳洲鸵鸟)的使用,后来人们又发现,如果鸵鸟骨折,只要站立两分钟就自动修复好了,目前认为是鸵鸟脂肪中的特殊因子起了作用,它可在 3~15 秒内修复损伤细胞,正是由于这种神奇功效,鸵鸟油被称为“神油”.研究发现,鸵鸟油有消炎镇痛的作用,用它涂抹身体可治疗多种皮肤病、肌肉疼痛、关节炎、风湿、烧伤烫伤等<sup>[3]</sup>.由于试验鸵鸟油产自中国,其化学成分含量和种类会发生一定变化,活性也会受到相应的影响,所以笔者在实验中选择几种细菌以验证鸵鸟油的活性.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 动物材料

鸵鸟来自于陕西英考鸵鸟股份公司养殖场,由纳米比亚引进,屠宰成年鸵鸟,取其肌下脂肪,用索氏提取器乙醚做溶剂进行提取.采用气相色谱-质谱联用仪分析鸵鸟油的组成,其主要成分为棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等及少量萜类化合物.将鸵鸟油保存在 4℃ 备用.

#### 1.1.2 供试菌种

\* 收稿日期:2009-12-24

作者简介:杨秀芳(1963—),女,陕西省铜川市人,教授,研究方向:天然产物的加工  
基金项目:陕西科技大学研究生创新基金资助项目

绿脓杆菌(*Pseudomonas aeruginosa*);乳链球菌(*Streptococcus lactis*);金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*);大肠杆菌(*Escherichia coli*);枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*);青霉菌(*Penicillium glaucum*);白色念珠菌(*Candida albicans*);黑曲霉(*Aspergillus niger*).

1.1.3 培养基

细菌培养基为牛肉膏蛋白胨培养基:牛肉膏 3.5 g,蛋白胨 10 g,NaCl 5 g,琼脂 20 g,水 1 000 mL,pH 7.0~7.2.真菌培养基为 PDA 培养基:马铃薯 200 g,葡萄糖 20 g,琼脂 20 g,水 1000 mL,pH 自然.

1.2 实验方法

1.2.1 菌悬液的制备

把各个测试菌菌种用营养琼脂活化后,挑取少许新鲜的菌丝体放入 5 mL 无菌水中,混合均匀后,用注射器移取一滴于血球计数器载玻片小室内,盖上盖玻片(注意排除气泡),显微镜下进行计数,最后配成浓度为 10<sup>6</sup> cfu/mL 的各种菌悬液备用.

1.2.2 鸵鸟油抗菌定性实验<sup>[4]</sup>

用无菌移液管移取 0.3~0.5 mL 配好的菌悬液于倒好的平板上,用涂布器均匀涂好,备用,每个菌种制 2 个平板.

在每个营养平板中加入 4 片滤纸片,并使滤纸片展平.在每个培养平板的 3 个滤纸片上分别滴加鸵鸟油 10 μL,另一滤纸片作对照.其中真菌培养皿放在 28 ℃ 下培养 48 h 后进行观察记录,细菌培养皿放在 37 ℃ 下培养 24 h 后进行观察记录.测量其抑菌圈的大小,根据抑菌圈的大小来判断活性的强弱,抑菌圈大,则表明其活性强,抑菌圈小则表明其活性弱.

1.2.3 鸵鸟油最佳抗菌浓度的测定

将鸵鸟油分别配成 4 mg/mL,8 mg/mL,12 mg/mL,16 mg/mL,20 mg/mL,24 mg/mL,28 mg/mL 的丙酮溶液,然后取滤纸片(Φ=0.6 cm,已灭菌)浸没于以上配制的丙酮溶液中,使其充分饱和,略微风干后,接于上述制作好的含菌培养皿中,每个组分对测试菌分别作 2 个重复,丙酮作为空白对照.将制好后的培养皿在 28 ℃ 恒温培养 48 h 后观察(真菌),而细菌培养皿在 37 ℃ 恒温培养 24 h 后观察,测量其抑菌圈的大小<sup>[5]</sup>.

2 实验结果与讨论

2.1 鸵鸟油抗菌定性实验

鸵鸟油的定性抗菌实验结果表明鸵鸟油对白色念珠菌、绿脓杆菌和青霉 3 种供试菌有抗性(见表 1),对另外的 5 种供试菌没有抗性,其中对绿脓杆菌的抗性最强,对青霉的抗性最弱.在对 8 种菌的空白对照的平皿中没有检测到抗菌圈.

表 1 鸵鸟油对 3 种有抗性供试菌种抗菌圈的测定

| 供试菌种  | 抗菌圈直径    |
|-------|----------|
| 绿脓杆菌  | 13.5±0.5 |
| 白色念珠菌 | 10.8±0.7 |
| 青霉菌   | 9.0±1.0  |

表 2 各浓度鸵鸟油对 3 种有抗性供试菌的抑菌圈的测定(单位:mm)

| 供试菌种           | 鸵鸟油浓度/(mg/mL) |   |    |          |          |    |          |
|----------------|---------------|---|----|----------|----------|----|----------|
| Microorganisms | 4             | 8 | 12 | 16       | 20       | 24 | 28       |
| 绿脓杆菌           | /             | / | /  | 10.0±1.0 | 13.0±1.0 | /  | 8.0±1.0  |
| 白色念珠菌          | 10.0±1.0      | / | /  | /        | 8.5±0.5  | /  | 10.5±0.5 |
| 青霉菌            | /             | / | /  | /        | 11.0±1.0 | /  | 8.0±1.0  |

注:/表示没有抑菌圈.

2.2 鸵鸟油最佳抗菌浓度的测定

各浓度鸵鸟油的抗菌性见表 2,从中看出,鸵鸟油对于绿脓杆菌的抗性最强,当浓度为 20 mg/mL 时最大抑菌圈达到 14 mm;其次是白色念珠菌,鸵鸟油对它的抗菌浓度为 4,20,28 mg/mL;青霉菌在鸵鸟油浓度为 20 和 28 mg/mL 时也有较强的抗菌性.由此说明鸵鸟油对于 3 种有抗性的供试菌的最佳抗菌浓度



为 20 mg/mL.

### 3 结束语

鸵鸟油成分复杂,本实验所用的鸵鸟油主要含棕榈酸、油酸、亚油酸及少量萜类化合物.有文献报道产自澳大利亚的鸵鸟油在体外实验中对绿脓杆菌和金黄色葡萄球菌有抗菌性<sup>[6]</sup>,而本实验结果显示产自陕西西安的鸵鸟油对金黄色葡萄球菌没有抗性而对白色念珠菌和青霉有较好的抗性,可能是因为鸵鸟油中抗菌活性成分的含量不同所致,但还需要进一步实验加以证实.

在鸵鸟油的定性抗菌试验中,绿脓杆菌对鸵鸟油的敏感性很高,其它供试菌未出现抑菌圈,可能是敏感性相对较低的缘故.由于实验条件限制,没有对一些特殊致病菌进行实验,今后还需要进行这方面的研究.从鸵鸟油的最佳抗菌浓度的实验中可以看出对于鸵鸟油这种特殊的抗菌动物油来说并不是浓度越高抗菌性越好,因为高浓度的油脂反而会为供试菌提供营养成分而使抗菌性降低,因此只有浓度适中才能有较好的抗菌性.

目前国内外对于鸵鸟油的各种活性已进行了大量的研究,而对其作用机制的研究刚刚起步,这将成为今后鸵鸟油研究的发展方向.

### 参考文献

- [1]薛旭初,潘巨忠,黄鸿鸣,等.我国鸵鸟产业的发展现状及展望[J].温州农业科技,2006,(1):5-7.
- [2]李 娟,李小瑞.鹧鸪油的综合开发利用[J].精细与专用化学品,2003,24:14-15.
- [3]吴晓英,张聚宝,林 影.平胸类鸟油的开发与利用[J].中国家禽,2005,27(5):45-47.
- [4]杨森艳,姚 雷.柠檬草精油抗菌性研究[J].上海交通大学学报(农业科学版),2005,23(4):374-382.
- [5]施巧琴,吴松刚.工业微生物育种学(第二版)[M].北京:科学出版社,2003:69-72.
- [6]邱学文,王甲汉,方小文,等.鹧鸪油对烫伤大鼠炎症反应的影响[J].广东医学,2005,26(2):169-171.

## AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF OSTRICH OIL

YANG Xiu-fang<sup>1</sup>, WU Fa-yun<sup>1</sup>, MA Yang-min<sup>1</sup>, FU Jian-xi<sup>2</sup>, SHI Fang-ping<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Quanchangrong Biotechnology Co., Ltd., Yangling 712100, China; 3. Shaanxi Yingkao Ostrich Co., Ltd., Xi'an 710014, China)

**Abstract:** The paper disc-agar diffusion method was used to survey the antimicrobial activity of ostrich oil against *Pseudomonas aeruginosa*, *Streptococcus lactis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Penicillium glaucum*, *Candida albicans* and *Aspergillus niger*. And determine the optimum concentration. The results was that ostrich oil was shown to exert excellent antimicrobial effect on *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans* and *Penicillium glaucum* and the optimum concentration of antimicrobial activity was 20 mg/mL.

**Key words:** ostrich oil; antimicrobial activity; bacteriostatic action



\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0085-03

# 含茂基、二苯甲氧肟酸镧系有机配合物的合成与表征

叶建阳

(延安职业技术学院化学化工系, 陕西 延安 716000)

**摘 要:**异羟肟酸(Hydroxamic Acid)是一类新型的高效整合剂. 作者报道了以茂基和二苯甲氧肟酸为配体合成出一系列新型稀土金属有机配合物  $\text{Cp}_2\text{LnL}$  ( $\text{Cp} = \square^5 - \text{C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Dy}$ ;  $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CONOCOC}_6\text{H}_5$ ), 并采用元素分析、红外光谱(IR)和质谱(MS)等技术对产物进行了分析和表征.

**关键词:**稀土; 二苯甲氧肟酸; 镧系配合物; 合成

**中图法分类号:**TQ266      **文献标识码:**A

## 0 前言

异羟肟酸(Hydroxamic Acid)作为一种相当活泼的有机弱酸, 是一类新型的高效整合剂. 由于其特殊的结构及相应的物化性能, 使异羟肟酸化学成为化学领域研究较为广泛的课题<sup>[1-3]</sup>.

异羟肟酸通常以酮式异羟肟酸或以醇式羟肟酸两种异构形式存在, 光谱数据证明两种异构体中酮式为主要形式<sup>[4]</sup>. 基于异羟肟酸的不同异构形式, 异羟肟酸具有酰胺和肟的双重性质, 肟基是一种活泼的官能团, 由于其极性基中存在位置相互接近的氮和氧两种给电原子, 这样的结合使得异羟肟酸对许多金属离子显示较强的螯合活性, 所形成的螯合物是稳定的四元环或五元环结构. 异羟肟酸属于弱质子供体, 不但药理学上可以用作酶抑制剂, 而且在核燃料加工、冶金学、土壤促进剂、DNA 切割、分析化学等方面有着广泛的应用. 目前, 对异羟肟酸的研究主要集中在异羟肟酸与金属离子形成的无机配合物, 而将异羟肟酸用于镧系稀土金属有机配合物的研究鲜有报道<sup>[5,6]</sup>. 为此, 我们合成了二苯甲氧基肟酸, 并以其为配体由 N-H 键直接与三茂稀土化合物  $\text{Cp}_3\text{Ln}$  作用, 合成了 4 种未见报道的新型稀土有机配合物 1~4 (如图 1 所示), 对其进行了元素分析、红外光谱、质谱表征.

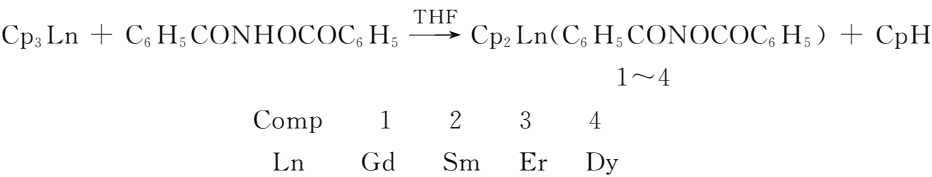


图 1 新型稀土有机配合物 1~4

## 1 实验

### 1.1 仪器与试剂

Yanaco 显微熔点仪(在充氩气的毛细管内测定, 温度计未经校正); Carlo Erba21106 型元素分析仪; Perkin-Elmer 983 (G) 型红外光谱仪(CsI 窗口, 波数扫描范围为  $4\,000 \sim 200\text{ cm}^{-1}$ , KBr 压片); HP

\* 收稿日期:2010-01-05  
作者简介:叶建阳(1965—),男,陕西省绥德县人,副教授,研究方向:有机合成

2989A 型质谱仪(EI 源, 50~400 ℃, 以天然丰度最高的<sup>158</sup>Gd,<sup>152</sup>Sm,<sup>166</sup>Er,<sup>164</sup>Dy,<sup>16</sup>O,<sup>14</sup>N,<sup>12</sup>C,<sup>1</sup>H 为准). 金属含量用 EDTA 络合滴定法测定. 实验采用 Schlenk 技术, 所有操作均在干燥纯氩气保护下进行. 溶剂四氢呋喃和正己烷为分析纯, 均经严格去水去氧处理. 处理方法是先用钠丝浸泡, 然后在氩气保护下用钠丝加适量二苯甲酮回流至呈紫色或紫蓝色时蒸馏使用. 三茂稀土 Cp<sub>3</sub>Ln 与二苯甲氧基脲酸配体按参考文献[7]方法制备.

1. 2 含茂基、二苯甲氧基脲酸铜系有机配合物(1~4)的合成

Schlenk 二口瓶中将 0.614 3 g (1.742 5 mmol)三茂钐 Cp<sub>3</sub>Gd 和 0.420 4 g (1.742 5 mmol) 二苯甲氧基脲酸 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONHOCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>分别溶解于 45 mL 和 25 mL 无水四氢呋喃, 随后将二苯甲氧基脲酸溶液转移至三茂钐溶液, 混合物水浴 50 ℃下搅拌反应 48 h,减压浓缩至 15 mL 左右, 针筒注入正己烷 30 mL, 立刻析出大量沉淀, 离心, 弃上层清液, 沉淀用四氢呋喃-正己烷(V<sub>四氢呋喃</sub>:V<sub>正己烷</sub>=1:2)重结晶, 晶体用 18 mL 正己烷洗涤两次, 真空干燥得 1. 封入充氩气毛细管.

同法制得配合物 2~4.

2 结果与讨论

所合成的配合物经元素分析、IR 和 MS 表征,结果分别如表 1~表 3 所示.

表 1 配合物的物理性质和元素分析数据

| 配合物 | 颜色 | 产率/% | 分解点/℃ | 实验值(理论值)/%   |              |            |            |
|-----|----|------|-------|--------------|--------------|------------|------------|
|     |    |      |       | Ln           | C            | H          | N          |
| 1   | 黄色 | 62   | 215   | 29.39(29.80) | 54.31(54.63) | 3.60(3.82) | 2.74(2.65) |
| 2   | 黄色 | 58   | 197   | 29.29(28.87) | 55.63(55.35) | 3.61(3.87) | 2.93(2.69) |
| 3   | 黄色 | 55   | 223   | 30.86(31.31) | 53.16(53.61) | 3.43(3.75) | 2.88(2.60) |
| 4   | 黄色 | 67   | 209   | 31.06(30.49) | 53.72(54.09) | 3.45(3.78) | 2.47(2.63) |

表 2 配合物的红外光谱主要吸收峰

| 配合物 | 红外主要吸收峰 / cm <sup>-1</sup>                                                         |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------|
| 1   | 2 928, 1 595, 1 545, 1 456, 1 377, 1 233, 1 014, 974, 971, 918, 880, 777, 415, 226 |
| 2   | 2 922, 1 594, 1 540, 1 458, 1 422, 1 176, 1 071, 1 025, 890, 853, 775, 411, 223    |
| 3   | 2 955, 1 599, 1 521, 1 459, 1 377, 1 235, 1 025, 975, 721, 688, 409, 243           |
| 4   | 2 958, 1 599, 1 542, 1 458, 1 412, 1 377, 1 177, 1 070, 1 025, 757, 690, 440, 239  |

表 3 配合物的质谱数据

| 配合物 | 质谱主要碎片峰/ (m/e)                                                                                                                                                                                  |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1   | 528[M], 331[CONGd(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ], 200[CONGd], 172[NGd], 121[OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ], 105[COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ]                           |
| 2   | 522[M], 325[CONSm(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ], 259[CONSmC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ], 152[NSm], 105[COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ], 65[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ] |
| 3   | 536[M], 339[CONEr(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ], 208[CONEr], 166[Er], 121[OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ], 77[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ]                               |
| 4   | 272[CONDyC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ], 207[CONDy], 178[NDy], 121[OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ], 105[COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ], 65[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ]               |

由表 1~表 3 可见,配合物 1~4 的元素分析结果表明, 它们的组成与其通式 C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>NO<sub>3</sub>Ln 基本相符, 系 Cp<sub>3</sub>Ln 和 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONHOCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>按摩尔比 1:1 反应制得. 配合物 1~4 的 IR 谱具有相似的特征吸收峰, 所得配合物在 780 cm<sup>-1</sup>, 1 010 cm<sup>-1</sup>和 1 440 cm<sup>-1</sup>附近均呈现特征的  $\eta^5$ -Cp 吸收峰<sup>[8]</sup>. 比较配合物 1~4 与配体的 IR 光谱发现配合物 1~4 中的配体  $\nu_{N-H}$ 在 3 200 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰均消失, 表明胺基上的氢已失去, 与 Ln 发生配位,同时  $\nu_{CO}$ 均向低频区发生移动, 表明羰基氧原子参

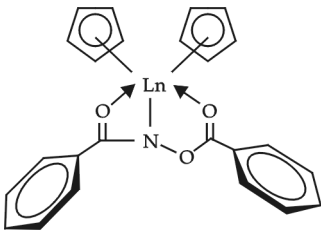


图 2 配合物 1~4 可能的结构式

与了配位,  $450\text{ cm}^{-1}$ 处为  $\text{Ln-O}$  的特征吸收峰. 另外,  $220\sim 250\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了  $\text{Ln}$  和  $\eta^5\text{-Cp-}\pi$  键合的特征吸收峰, 异羟脞酸的其它特征峰仍然保留. 配合物 1~3 在质谱图上均出现了明显的分子离子峰, 而配合物 4 的质谱未出现相应的分子离子峰, 同时配合物 1~4 质谱图中出现了  $\text{CONLn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CONLn}$  和  $\text{NLn}$  等含脞系元素的明显碎片峰以及  $\text{Ph}$ 、 $\text{PhCO}$  和  $\text{OCOPh}$  等配体特征碎片的离子峰, 但未出现比分子离子质量数更大的峰, 表明配合物均以单分子形式存在, 而无二倍体. 通过以上数据和综合分析可推出, 所合成的 4 个配合物中均含  $\text{Ln-N}$ 、 $\text{Ln-OC}$  键和  $\eta^5\text{-Cp-Ln}$  键, 配合物的分子式为  $\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{PhCONO-COPh})$ , 它们可能的结构式如图 2.

### 3 结束语

作者以二苯甲氧基脞酸为配体, 运用 Schlenk 技术合成了一系列结构新颖的稀土有机配合物, 进一步丰富了脞系稀土有机化学, 这些结构独特的稀土有机配合物不但可以用于催化烯烃聚合领域, 而且在不饱和烃的氢化氨化反应、不饱和烃氢化反应、氢化硅化、氢化硼化等不同化学反应中具有广泛的应用前景.

### 参考文献

- [1] Xu J., Franklin S. J., Whisenhunt D. W. Gadolinium complex of tris[(3-hydroxy-1-methyl-2-oxo-1,2-didehydropyridine-4-carboxamido)ethyl]-amine: a new class of gadolinium magnetic resonance relaxation agents[J]. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117(7): 245.
- [2] 曾伟, 曾贵玉, 秦圣英. 异羟脞酸的合成与应用研究新进展[J]. 有机化学, 2003, 23: 1 213.
- [3] 王修然, 万玉宝. 碱土金属双掺杂的  $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1-x}\text{Sr}_x\text{O}_{1.9}$  中温固体电解质性能与应用[J]. 稀土学报(英文), 2000, 18(4): 313.
- [4] 凌青, 沈广霞, 宇海银. 含茂基、N-苯基苯甲异羟脞酸脞系有机配合物的合成与表征[J]. 合成化学, 2002, 10(3): 77.
- [5] 李玉琴, 陆汉章. 脞系金属有机化合物中金属的测定[J]. 有机化学, 1981, 3: 210.
- [6] Wildinson G., Birmingham J. M., Steroids. LXIII. Synthesis of 4-19-norpregnene-11 $\beta$ , 17 $\alpha$ , 21-trol-3, 20 dione (19-norhydrocortisone) and related 19-noradrenal hormones[J]. J. Am. Chem. Soc., 1954, 76: 6 210.
- [7] Ely N. M., Tsutsui M. Organolanthanides and organoactinides. XV. synthesis and properties of new sigma-bonded organolanthanide complexes[J]. Inorg. Chem., 1975, 40: 2 680.
- [8] Qian C., Ye C., Lu H., *et al.* Synthesis and properties of new  $\sigma$ -bonded organolanthanide complexes and studies of their infrared spectra[J]. J. Organomet. Chem., 1983, 247: 161.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LANTHANIDE COMPLEXES INVOLVING CYCLOPENTADIENYL AND N-BENZOYLOXY-BENZAMIDE

YIE Jian-yang

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an Institute Technology, Yan'an 716000, China)

**Abstract:** A series of new mixed-ligand organolanthanide complexes involving cyclopentadienyl and N-benzoyloxy-benzamide ligand  $\text{Cp}_2\text{LnL}$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Dy}$ ;  $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CONOCOC}_6\text{H}_5$ ) have been synthesized. All the complexes were characterized by elemental analysis, IR and MS spectra.

**Key words:** rare earth; N-benzoyloxy-benzamide; lanthanide complexes; synthesis

# SBR 工艺处理城镇生活污水的研究

柴艳芳, 贾 峰

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

**摘 要:**通过采用 SBR 工艺处理城镇生活污水的试验,研究了不同操作方式对处理效果的影响,得出在特定水质条件下的最佳运行参数:在温度 25 ℃ 下,进水方式为快速进水,曝气时间为 3 h,曝气量为 40 L/min,进水 COD 浓度为 250~500 mg/L 之间,DO 维持在 2 mg/L 时,去除效果最佳,出水水质均能达到允许排放的条件.

**关键词:**SBR 工艺; 城镇生活污水; 污水处理

**中图法分类号:**X779.3

**文献标识码:**A

## 0 前言

污水是造成环境污染的重要因素之一. SBR 工艺流程简单、管理方便、造价低,比传统活性污泥工艺节省基建投资 30% 以上,而且布置紧凑,节省用地,目前自动控制已相当成熟、配套<sup>[1]</sup>,这就使得运行管理变得十分方便、灵活,适用于中小型城市污水处理或工业废水处理. 它是适合我国国情的污水处理新技术,为有效防治水污染开辟了一条经济实用的新途径,是我国污水处理事业的一项利国利民、造福子孙后代的可持续发展战略<sup>[2,3]</sup>.

城镇生活污水具有水量小、可生化性好、含有相当浓度的氮磷以及排放具有间歇性和不稳定性等特点<sup>[4]</sup>,据此本试验研究的核心内容是曝气方式对 SBR 工艺处理城镇生活污水的影响.

## 1 试验材料与装置

### 1.1 试验材料

(1) 试验所用接种污泥. 试验所用接种污泥取自太原市河西北中部污水处理厂的二沉池回流好氧活性污泥,经沉淀静置去掉上清液,再用细棉纱布过滤淘洗后加入到 SBR 反应器内,然后注入人工模拟生活污水.

(2) 人工模拟废水组成<sup>[5]</sup>. 为了使试验所用进水各项指标恒定,降低干扰物影响,达到理想状态,本试验进水采用人工配制的模拟生活污水,选用葡萄糖( $C_6H_{12}O_6$ )、氯化氨( $NH_4Cl$ )及磷酸二氢钾( $KH_2PO_4$ )以提供碳源、氮源和磷源.

### 1.2 试验装置

(1) 高位进水箱:有效容积 50 L,由蒸馏水桶在底部穿引流孔改装而成.

(2) SBR 反应器:为有机玻璃制成的长方形密闭容器,高 60 cm,宽 31 cm,长 31 cm,有效容积 46.128 L. 反应器侧面设有取样口和进、排水口,底部设有排泥口和粘砂块微孔曝气头,其上部设有机械搅拌器,目的是使活性污泥在好氧状态下处于悬浮状态.

\* 收稿日期:2010-01-21

作者简介:柴艳芳(1979—),女,山西省朔州市人,助教,硕士,研究方向:环境工程及污水处理

(3)控温装置使用微电脑温度控制器,通过水浴套筒调节反应器内温度.

(4)机械搅拌器,曝气泵,进、出水电磁阀由微电脑时间控制器自动控制其间歇运行.

本试验所采用的试验装置见图 1.

2 试验过程

SBR 工艺中进水方式与曝气过程对活性污泥性能影响很大,活性污泥的性能直接影响着废水中污染物的去除效果<sup>[6]</sup>.试验通过对 SBR 反应池分别采用不同的进水方式、曝气时间和曝气量的研究,以比较进水方式的改变、曝气时间和曝气量的调整对活性污泥性能的影响.试验分为 3 个阶段:

(1)进水方式对 SBR 中活性污泥性能(污泥指数 SVI、污泥沉降比 SV、混合液悬浮固体浓度 MLSS)的影响<sup>[7]</sup>.该阶段通过选定一定的曝气时间、曝气量,改变进水方式来研究其对 SBR 中活性污泥性能的影响,本试验确定曝气时间为 3 h,曝气量为 40 L/min,分为 3 个工况:

- a. 单纯进水,不进行曝气和搅拌下,污泥性能及系统对污染物的去除效果;
- b. 进水同时搅拌,不曝气,污泥性能及系统对污染物的去除效果;
- c. 进水同时曝气,污泥性能及系统对污染物的去除效果.

(2)曝气时间对 SBR 中活性污泥性能的影响.选定曝气量,在不同的曝气时间下讨论污泥性能及系统对污染物的去除效果.该阶段通过选定一定的进水方式、曝气量,改变曝气时间或者选定一定的进水方式、曝气时间,改变曝气量来研究其对 SBR 中活性污泥性能的影响.本试验确定进水方式为限制性曝气,在确定的不同的曝气量下,分 3 个工况:

- a. 在已定的进水方式、曝气量下,曝气时间为 2 h;
- b. 在已定的进水方式、曝气量下,曝气时间为 3 h;
- c. 在已定的进水方式、曝气量下,曝气时间为 4 h.

(3)曝气量对 SBR 中活性污泥性能的影响.使用容积负荷法计算理论最佳曝气量,乘以不同的修正系数,同时测定污泥性能及系统对污染物的去除效果,为 SBR 工艺曝气量选定最佳修正系数.

3 试验结果与分析

3.1 试验第一阶段结果与分析

3.1.1 各工况所测 SV、MLSS 数据及分析

根据表 1 所测数据可以看出,第一工况和第二工况的活性污泥性能指标差别不大,第三工况明显优于前两个.说明由于搅拌和曝气的作用,活性污泥性能好.

3.1.2 各工况所测 NH<sub>3</sub>-N、COD 数据及分析

由表 2 和 3 所测数据可以看出,第三工况处理废水的效果优于第一工况和第二工况,即在非限制进水方式下,污染物的去除效果好,并且结果与 3.1.1 的分析结果相符,可知活性污泥性能的好坏直接影响了废水处理效果.

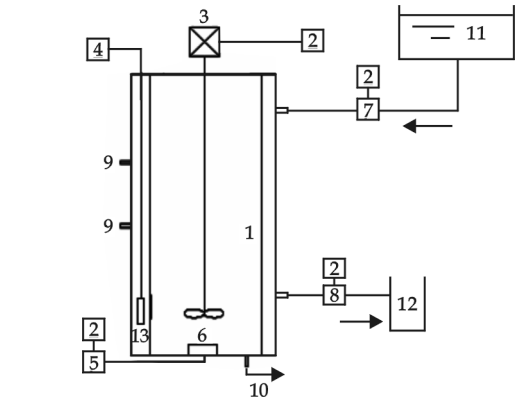


图 1 试验装置示意图

1. SBR 反应池;2. 微电脑时间控制器;3. 机械搅拌器;4. 微电脑温度控制器;5. 曝气泵;6. 粘砂块微孔曝气头;7. 进水电磁阀;8. 出水电磁阀;9. 取样口;10. 排泥口;11. 高位进水箱;12. 出水箱;13. 恒温水浴套筒

| 表 1 各个工况下 SV、MLSS 结果记录 |      |        |        |
|------------------------|------|--------|--------|
| 工况号                    | SV/% | MLSS/g | SVI    |
| 1                      | 32.5 | 0.20   | 162.5  |
| 2                      | 33   | 0.21   | 157.14 |
| 3                      | 33   | 0.24   | 108.33 |

表 2 各个工况下 NH<sub>3</sub>—N 吸光度结果记录

| 工况号 | 进水吸光度 | 出水吸光度 | 进水 NH <sub>3</sub> —N 的浓度/(mg/L) | 出水 NH <sub>3</sub> —N 的浓度/(mg/L) | NH <sub>3</sub> —N 的去除率/% |
|-----|-------|-------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 1   | 0.407 | 0.209 | 25.75                            | 7.75                             | 56.72                     |
| 2   | 0.312 | 0.182 | 18.75                            | 2.3                              | 87.5                      |
| 3   | 0.251 | 0.065 | 14.75                            | 1.5                              | 89.72                     |

表 3 各个工况下 COD<sub>cr</sub> 结果记录

| 工况号 | 空白溶液消耗<br>体积/mL | 进水溶液消耗<br>体积/mL | 出水溶液消耗<br>体积/mL | 进水 COD <sub>cr</sub><br>/(mol/L) | 出水 COD <sub>cr</sub><br>/(mol/L) | COD <sub>cr</sub> 的<br>去除率/% |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| 1   | 5.73            | 5.27            | 5.63            | 174.984                          | 38.04                            | 78.2                         |
| 2   | 5.81            | 5.25            | 5.68            | 213.024                          | 49.452                           | 76.8                         |
| 3   | 6.04            | 5.41            | 5.96            | 239.652                          | 30.432                           | 87.3                         |

3.2 试验第二阶段结果与分析

3.2.1 各工况所测 SV、MLSS 数据分析

表 4 不同曝气量下曝气时间对活性污泥 SV、SVI 的影响

| 工况号 | 曝气量/(L/min) |    |    |           |     |     |
|-----|-------------|----|----|-----------|-----|-----|
|     | 对 SV 的影响    |    |    | 对 SVI 的影响 |     |     |
|     | 20          | 30 | 40 | 20        | 30  | 40  |
| 1   | 32          | 30 | 33 | 146       | 125 | 163 |
| 2   | 26          | 19 | 18 | 137       | 106 | 95  |
| 3   | 23          | 24 | 24 | 115       | 120 | 126 |

污泥的絮凝沉降性能,可用污泥沉降比(SV)和污泥指数(SVI)这两项指标来加以评价.分析表 4 可知不同的曝气量在工况 3(即曝气时间为 4 h)下活性污泥 SV 较好.

一般来说,当 SVI<100 时,污泥沉降性能良好;当 SVI=100~200 时,沉降性能一般;而当 SVI>200 时,沉降性能较差,污泥易膨胀.一般城市污水的 SVI 在 100 左右.曝气量为 30 L/min 和曝气量为 40 L/min 时在工况 2(即曝气时间为

3 h)下活性污泥 SVI 值较好,污泥沉降性能良好.综合分析可得出曝气量为 40 L/min 曝气时间为 3 h 时,污泥的絮凝沉降性能良好.

3.2.2 各工况所测 NH<sub>3</sub>—N、COD 数据分析

表 5 不同曝气量下曝气时间对氨氮、COD 以及氨氮和 COD 综合去除率的影响

| 工况号 | 曝气量/(L/min) |    |    |              |    |    |                   |     |     |
|-----|-------------|----|----|--------------|----|----|-------------------|-----|-----|
|     | 对氨氮去除率的影响   |    |    | 对 COD 去除率的影响 |    |    | 对氨氮和 COD 去除率的综合影响 |     |     |
|     | 20          | 30 | 40 | 20           | 30 | 40 | 20                | 30  | 40  |
| 1   | 47          | 52 | 87 | 94           | 97 | 82 | 141               | 149 | 169 |
| 2   | 53          | 54 | 89 | 89           | 84 | 98 | 141               | 138 | 187 |
| 3   | 70          | 70 | 80 | 85           | 85 | 92 | 156               | 156 | 172 |

由表 5 可知,在 3 种工况下,曝气量为 40 L/min 时氨氮去除率最高,而在此曝气量下,工况 2(即曝气时间为 3 h)氨氮去除率最高.其次曝气量为 30 L/min 时在工况 3(即曝气时间为 4 h)氨氮去除率也较好;曝气量为 40 L/min 时工况 2(即曝气时间为 3 h)COD 去除率最高,曝气量为 30 L/min 时工况 1(即曝气时间为 2 h)COD 去除率最高.两者 COD 去除率差别不大;综合考虑氨氮和 COD 去除率时,曝气量为 40 L/min 时工况 2(即曝气时间为 3 h)氨氮和 COD 去除率最高.

3.3 选定 SBR 工艺曝气量的最佳修正系数

根据试验第二阶段的数据分析可知在限制进水方式、曝气时间为 3 h 下本试验最佳曝气量为 40 L/min.而经计算理论最佳曝气量为 29.99 L/min,则可得最佳修正系数,即:

修正系数=实验最佳曝气量 / 理论曝气量 = 40 / 29.99 = 1.33

4 结束语

(1)生活污水 SBR 工艺进水阶段的长短、是否曝气、反应阶段曝气强度的分布都会影响活性污泥的产率与性质. 较长时间进水和反应初期高强度曝气可使反应器污泥产率较低, 其中反应初期所克服需氧量的高强度曝气对降低污泥产率作用明显. 快速进水方式下活性污泥的性能最佳, 出水效果最好.

(2)SBR 工艺中曝气量的大小、强度直接影响活性污泥的产率与性质, 如果确定参数不当, 很容易引起污泥膨胀, 从而间接影响了污水处理效果. 本试验最优曝气量的确定是以 COD、氨氮的出水指标达到排放标准为确定的主要原则. 通过试验数据的分析可知, 本试验最优曝气量确定为 40 L/min.

(3)曝气时间是影响活性污泥性能的主要因素, 同时也是 SBR 工艺在设计和运行行为中最重要的参数, 而且曝气时间对提高整体尤其是 COD 的去除率至关重要, 增加曝气阶段能使氨氮、有机物得到更好的降解. 本试验最优曝气时间的确定, 是以 COD、氨氮的出水指标达到排放标准为主要原则. 通过试验数据的分析, 本试验最优曝气时间确定为 3 h.

(4)本试验是在确定进水方式为限制性曝气的前提下经过操作一系列不同工况下获取试验数据, 通过试验数据分析可得本试验最佳工况为: 曝气时间为 3 h, 曝气量为 40 L/min, 在温度 25 ℃, 进水 COD 浓度为 250~500 mg/L 之间, DO 维持在 2 mg/L, 而且与普通活性污泥法相比, SBR 系统内可以维持较高的污泥浓度.

参考文献

[1] 陈立波, 李风亭. P-SBR 处理乙基胺废水的试验研究[J]. 环境工程, 2005, 23(2): 12-13.  
[2] 沈耀良, 王宝贞. 废水生物处理新技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006, 3: 474-475.  
[3] 刘兴平. 城市污水处理工艺及发展[J]. 水资源保护, 2003, 1: 25-28.  
[4] 陈吉庆. SBR 法废水生化处理简介[J]. 中国氯碱, 1999, (3): 34-35.  
[5] 刘喜光, 苏福文, 李世平, 等. SBR 法工艺的几个硬件技术研究[J]. 工业水处理, 1997, 17(5): 3-5.  
[6] 崔延瑞, 崔凤灵, 孙建辉. 进水方式对 SBR 系统处理废水的影响[J]. 水处理技术, 2006, 32(8): 50-53.

STUDY ON THE PROCESS OF MUNICIPAL  
SEWAGE TREATMENT BY SBR

CHAI Yan-fang, JIA Feng

School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China

**Abstract:** Through the use of SBR process for urban domestic wastewater to study the different mode of operation of the treatment effect obtained under certain conditions, the best run water quality parameters: temperature 25 ℃, water inlet means for the rapid, aeration time is 3 h, aeration capacity of 40 L/min, influent COD concentration is between of 250~500 mg/L, DO maintained at 2 mg/L, the removal effect of best water quality can reach the permitted emission conditions.

**Key words:** SBR process; sewage of urban domestic; treatment of sewage



\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0092-04

# 流道内填充不锈钢珠液冷散热器的传热性能

唐亚男, 高学农, 颜家桃

(华南理工大学传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:** 多孔介质的“弥散效应”和“肋化效应”能够对液体冷却起到显著的强化作用. 通过对蛇形流道散热器填充不同直径不锈钢珠的流动及换热性能进行归纳和分析, 发现在相同孔隙率下, 填充  $\Phi 3\text{ mm}$  不锈钢珠的散热器具有最佳的传热强化效果, 其换热  $Nu$  数大约是填充  $\Phi 2\text{ mm}$ 、 $\Phi 4\text{ mm}$  不锈钢珠散热器的 1.25 倍, 是未填充不锈钢珠散热器的 3 倍, 并且其所产生的流动阻力和填充  $\Phi 4\text{ mm}$  不锈钢珠散热器相差不明显, 但比填充  $\Phi 2\text{ mm}$  不锈钢珠散热器大约低 20%.

**关键词:** 液冷散热器; 蛇形流道; 多孔介质; 对流换热; 流动阻力

**中图分类号:** TQ021.3      **文献标识码:** A

## 0 引言

风冷散热和液冷散热是目前 CPU 散热的主要方式. 其中, 液冷散热技术更是以其良好的散热性能成为各种台式计算机及大型工作站散热的最主要方法<sup>[1]</sup>. 目前, 关于液体冷却方法的研究主要集中于冷却液的替换及外加风扇的改进. 如 Roy 和 Avanic 通过在冷板吸热端安装旋转式叶轮强化传热, 使冷板内的总热阻比传统液冷冷板降低了 50% 以上<sup>[2]</sup>.

利用多孔介质强化冷却, 成为近几十年来研究比较广泛的一种强化换热方式<sup>[3-6]</sup>. 多孔介质具有极强的“弥散作用”和“肋化作用”, 能够促使流经其中的流体进行强烈的横向掺混, 因而能够起到显著的传热强化作用. 目前, 研究者主要以板式换热器间堆积流体颗粒床和烧结多孔结构为研究对象. Jiang<sup>[7-9]</sup> 等人对流体在烧结多孔槽道内的对流传热性能进行了研究, 相比非烧结多孔结构, 烧结多孔结构颗粒间的接触热阻大大减少或消失, 这使得烧结多孔结构的导热能力大大增强. 王补宣<sup>[10-12]</sup> 等人对平行平板中填充不同直径的玻璃圆珠颗粒进行实验研究, 结果表明, 平行平板间填充小颗粒可以使传热得到显著的强化, 但在大雷诺数下, 一定的板间距相对应着多孔介质的最佳填充层数.

本文通过实验的方法, 在蛇形流道散热器中填充不同直径的不锈钢珠, 对不同发热功率、不同冷却液流量下散热器的换热及流动阻力性能进行了实验研究, 分析了在孔隙率不变的条件下, 不锈钢珠直径对散热器换热及流阻性能的影响规律.

## 1 实验系统

本文实验系统主要由发热板、散热器、压力表、流量计、数据采集仪等组成, 实验流程如图 1 所示.

实验通过改变高精度电源的输出电压来调节发热板的发热功率, 可模拟计算机 CPU 的各种运行工

\* 收稿日期: 2010-02-21

作者简介: 唐亚男(1984—), 女, 陕西省兴平市人, 在读硕士生, 研究方向: 电子冷却传热强化与节能新技术  
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20976056)



况, 发热板的发热功率可由高精度电源功率表直接读出。水箱内的冷却液为去离子水, 经水泵输送至填充有不锈钢珠的蛇形流道散热器中, 在散热器流道内与壁面换热后带走发热板产生的热量, 之后去离子水通过风扇强制降温后, 再回到水箱中, 如此往复循环, 以保证整个实验系统的正常运行。实验中, 冷却液的流量通过带有阀门的微型玻璃转子流量计来调节和测量, 散热器冷却液的进出口压力由精密膜盒压力表进行测量。散热器的壁面、进出口均布有 2~3 根 K 型热电偶, 通过连接 Agilent34970A 型数据采集系统对实验过程中的壁面及进出口温度进行实时检测, 并利用计算机记录和处理相关数据。

## 2 实验数据及分析

文献[6]研究表明, 对于大颗粒多孔介质的雷诺数参照以下公式:

$$Re = \frac{2Md_p}{3\mu(1-\epsilon_m)}, M = \rho u \quad (1)$$

根据对流换热系数的定义, 有

$$h = \frac{Q}{A(T_w - T_f)} \quad (2)$$

散热器通道内的流动阻力系数可由式(3)计算:

$$F = \frac{2d_e \Delta P}{\rho u^2 L} \quad (3)$$

式中:  $Re$ ——雷诺数;  $d_p$ ——颗粒直径, m;  $\rho$ ——流体密

度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $\mu$ ——流体动力粘度,  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ;  $u$ ——散热器通道内流体平均流速,  $\text{m}/\text{s}$ ;  $\epsilon_m$ ——孔隙率;  $h$ ——表面对流传热系数,  $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ;  $Q$ ——换热量,  $\text{W}$ ;  $A$ ——发热芯片的面积,  $\text{m}^2$ ;  $T_w$ ——散热器表面的平均温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $T_f$ ——散热器通道内流体的平均温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $f_e$ ——流动阻力系数;  $d_e$ ——散热器通道截面当量直径, m;  $\Delta P$ ——压力降,  $\text{Pa}$ ;  $L$ ——流体流程, m。

### 2.1 传热性能分析

图 2~图 4 分别示出了在发热功率为 30 W、40 W、50 W 时, 散热器冷却液对流换热系数  $h$  与流量的关系。为比较分析不锈钢珠直径、冷却液流量与对流换热系数之间的关系, 各工况条件下散热器蛇型通道内填充不锈钢珠的孔隙率均设定为 0.75。

从图中看出, 随着  $Re$  数的增加, 冷却液对流换热系数略微增大。而通过对图 2~图 4 进行比较也不难发现发热功率即热负荷对冷却液对流换热系数的影响不明显。但是, 填充不同直径不锈钢珠后的散热器冷却液对流换热系数发生了明显的变化。比较实验结果, 填充  $\Phi 3 \text{ mm}$  不锈钢珠的散热器表现出了显著的优越性, 冷却液对流换热系数  $h$  均高于填充  $\Phi 2 \text{ mm}$ 、 $\Phi 4 \text{ mm}$  不锈钢珠的散热器, 其原因在于, 相同填充率下, 随着颗粒直径的增大, 换热面积不断减小, 对流换热系数也随之减小。而随着颗粒直径的增加, 增加了流体的湍流强度, 减薄了热边界层的厚度, 从而提高了对流换热系数。在两者作用下, 填充  $\Phi 3 \text{ mm}$  颗粒表现出了最好的散热效果。

填充不锈钢珠后, 散热器通道的结构以及流体流动状态发生了明显的变化, 冷却液在蛇型流道中流动时产生了剧烈的扰动, 呈现出了湍流流动, 因而其对流传热系数  $h$  也就明显高于未填充不锈钢珠的散热器。在实验范围内, 各填充工况下的对流换热系数随  $Re$  增加而增大, 但  $Re$  的变化对换热系数的影响较小。

### 2.2 阻力性能分析

在散热器蛇形通道内填充不锈钢珠后, 散热器换热效果有了明显的提高, 但其所带来的流动阻力也随

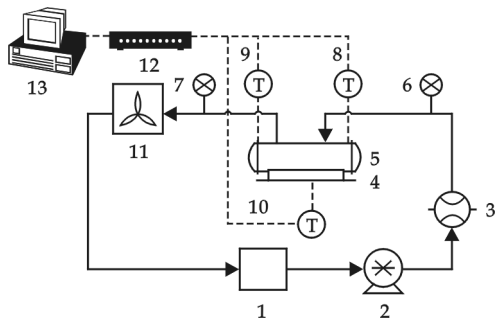


图 1 实验流程图

1. 水箱, 2. 水泵, 3. 玻璃转子流量计, 4. 发热板, 5. 蛇形流道散热器, 6, 7. 压力表, 8, 9, 10. 热电偶, 11. 风扇, 12. 数据采集仪, 13. 计算机

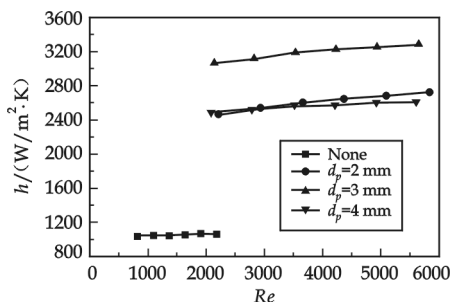


图 2 发热功率为 30 W 时散热器的  $h-Re$  曲线

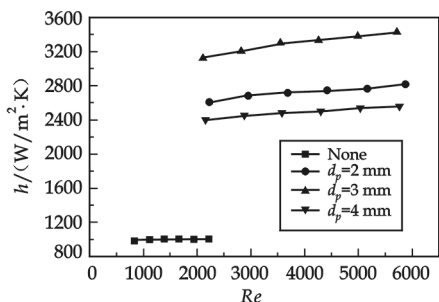


图 3 发热功率为 40 W 时散热器的  $h-Re$  曲线

之增大,如图 5~图 7 所示。在实验范围和条件内,填充不同直径不锈钢珠后,散热器的阻力系数均大于未填充时,约为填充前的 1.5~2 倍。散热器填充  $\Phi 4$  mm 不锈钢珠后的阻力系数最小,随着不锈钢珠直径的减小,流体流过蛇型通道的阻力有所增加。不锈钢珠直径越小,阻力系数越大,其原因在于随着不锈钢珠直径的减小,流体与固体接触的面积增大,流体流程增加,流动阻力系数较大。

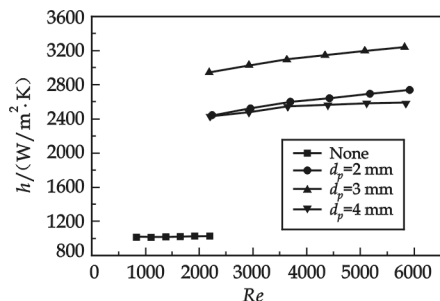


图 4 发热功率为 50 W 时散热器的  $h-Re$  曲线

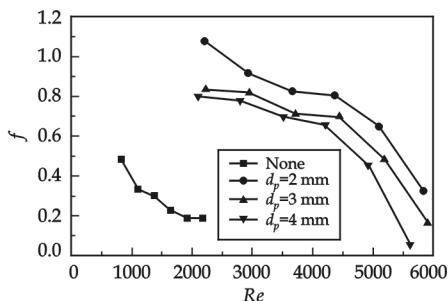


图 5 发热功率为 30 W 时散热器的  $f-Re$  曲线

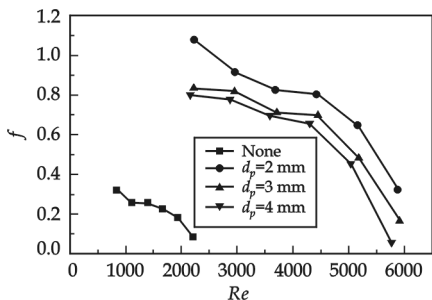


图 6 发热功率为 40 W 时散热器的  $f-Re$  曲线

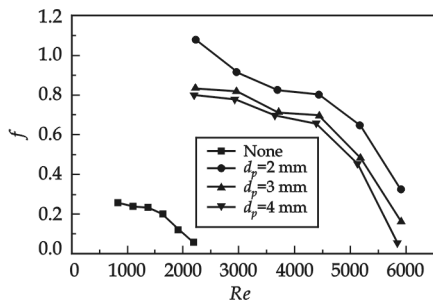


图 7 发热功率为 50 W 时散热器的  $f-Re$  曲线

### 3 结论

(1)蛇形流道散热器填充不锈钢珠后,其散热效果明显优于未填充时,其对流换热系数约为未填充时的 2.4~3.4 倍。

(2)散热器对流换热系数随着冷却液流量的增加而增大,随发热功率的变化不明显,但在填充不同直径不锈钢珠后传热过程得到不同程度的增强。填充  $\Phi 3$  mm 不锈钢珠的传热强化效果最好,其次是  $\Phi 2$  mm 和  $\Phi 4$  mm 的不锈钢珠。

(3)填充不锈钢珠后,散热器蛇形流道的阻力系数较空通道时均有所增加,约为填充前流动阻力的 3~4 倍。冷却液在蛇型通道中的流动呈现出了不同的流程状态,热负荷一定时,流动阻力系数  $f$  随着  $Re$  的增加而减小。并且,填充不同直径的不锈钢珠后的流动阻力系数也不同。填充  $\Phi 2$  mm 不锈钢珠蛇型通道的流动阻力系数最大,填充  $\Phi 3$  mm、 $\Phi 4$  mm 不锈钢珠的流动阻力系数相差不大。

## 参考文献

- [1] 陈建业. 大功率电力电子装置冷却系统的原理与应用[J]. 国际电力, 2002, 6(4): 48-52.
- [2] Roy S K, Avanic B L. An active cold plate for power electronics[C]. Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium, 2003: 231-235.
- [3] 司广树, 姜培学, 李 勔. 单相流体在多孔介质中的流动和换热研究[J]. 承德石油高等专科学校学报, 2000, 2(4): 4-9.
- [4] Koichi I, Takeshi M, Yasuyuki K. Effects of a porous medium on local heat transfer and fluid flow in a forced convection field[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1997, 10(7): 1 567-1 576.
- [5] Ebara S, Toda S, Hashizume H. Application of porous matrix to high heat load removal system[J]. Heat and Mass Transfer, 2000, 36(4): 273-276.
- [6] Jiang P X, Wang Z, Ren Z P, *et al.* Experimental research of fluid flow and convection heat transfer in plate channels filled with glass or metallic particles[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 1999, 20(1): 45-54.
- [7] Jiang P X, Li M, Lu T J, *et al.* Experimental research on convection heat transfer in sintered porous plate channels[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2004, 47(11): 2 085-2 096.
- [8] 李 勔, 姜培学, 余 磊, 等. 流体在烧结多孔槽道中对流换热的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2003, 24(6): 1 016-1 018.
- [9] Hetsroni G, Gurevich M, Rozenblit R. Sintered porous medium heat sink for cooling of high-power mini-devices[J]. International Journal of Heat and Fluid Flow, 2006, 27(2): 259-266.
- [10] 王补宣, 张志军, 杜建华. 小尺度多孔介质板式换热器的可行性实验研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 1999, 39(10): 39-41.
- [11] 胥蕊娜, 姜培学, 李 勔, 等. 微细多孔介质中流动及换热实验研究[J]. 工程热物理学报, 2006, 27(1): 103-105.
- [12] 张志军, 程惠尔, 汤宇浩, 等. 小颗粒堆积多孔体传热特性实验研究[J]. 水动力学研究与进展, 2002, 17(4): 454-459.

## HEAT TRANSFER PERFORMANCE OF LIQUID COOLING HEAT SINK WITH STAINLESS STEEL PARTICLES IN CHANNEL

TANG Ya-nan, GAO Xue-nong, YAN Jia-tao

(Key Lab. of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation of the Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Dispersion effects and ribbed effects of porous media can significantly enhance liquid-cooling heat transfer. In this paper, flow and heat transfer characteristics between the snake-type channel heat sink packed with different diameters of stainless steel particles were studied. The experimental result indicates that the heat transfer coefficient of the heat sink filled with  $\Phi$  3 mm particles is the largest under the same fill porosity, which is about 1.25 times than that of the heat sink filled with  $\Phi$  2 mm and  $\Phi$  4 mm particles and 3 times than that of the unpacked heat sink. Besides, the flow resistance factor of the channel packed with  $\Phi$  3 mm particles is nearly the same as that packed with  $\Phi$  4 mm particle, and lesser nearly 20% than that filled with  $\Phi$  2 mm particles.

**Key words:** liquid cooling heat sink; snake-type channel; porous media; convection heat transfer; pressure drop

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0096-04

# 螯合树脂对金属离子吸附性能及应用的研究进展

董惟昕, 张光华, 朱军峰

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

**摘要:**介绍了螯合树脂对金属离子吸附的原理以及螯合树脂的常见品种,如氨基酸类、脒类、8-羟基喹啉类、聚苯乙烯吡啶类、硫脲类,还介绍了淀粉接枝树脂和新型冠醚树脂、席夫碱树脂等天然及合成型螯合树脂的研究进展,最后总结了螯合树脂在水处理、湿法冶金、医药卫生、催化剂、果汁等领域的应用情况。

**关键词:**螯合树脂; 金属离子; 吸附性能; 应用

**中图法分类号:**TQ425.23<sup>+</sup>4

**文献标识码:**A

## 0 引言

目前吸附树脂的应用已遍及许多领域,形成了一种独特的吸附分离技术. 由于结构上的多样性,吸附树脂可以根据实际用途进行选择或设计,因此开发出了许多有针对性用途的特殊品种,这是其他吸附剂所无法比拟的. 也正是基于这一特点,吸附树脂的发展速度很快,新品种,新用途不断出现,吸附树脂及其吸附分离技术各个领域中的重要性也越来越突出. 其中,吸附能力最强的螯合树脂尤其引人注目,本文就螯合树脂的分类、吸附性能、常见品种和最新应用进行了详细的阐述.

## 1 螯合树脂的分类

合成型螯合树脂从结构上可以分为两大类:一类是螯合基团作为侧基连接于高分子骨架上,另一类是螯合基团处于高分子骨架的主链上<sup>[1]</sup>. 螯合基团多含有孤对电子,可与金属离子的空轨道进行配位,常见的配位原子是具有给电子性质的第ⅤA族到第ⅦA族元素的原子,主要为O、N、S、P、As、Se等. 根据配位原子的不同可将螯合树脂大体分为含氧型、含氮型、含硫型、含磷型、含砷型及混合型等<sup>[2]</sup>.

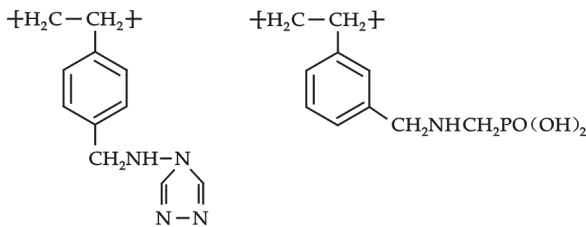


图1 混合型和含氮型螯合树脂

从原料来分类,螯合树脂则可分为天然的(如纤维素、海藻酸盐<sup>[3]</sup>、甲壳素、蚕丝、羊毛、抗血液凝固的肝素、蛋白质等)和人工合成的两类,它们在分子内都具有N、O、S等配位原子和合适的空间结构,且对许多金属离子具有螯合作用,这些螯合剂及其与金属离子反应形成的螯合物在生理、生化、农业等领域起着十分重要的作用.

## 2 螯合树脂分离金属的原理及一些常见品种

螯合树脂吸附金属离子的机理主要是树脂上的功能原子与金属离子发生配位反应,形成类似小分子螯合物的稳定结构,而离子交换树脂吸附的机理是静电作用. 因此,与离子交换树脂相比,螯合树脂与金属离子的结合力更强,选择性也更高,可广泛应用于各

\* 收稿日期:2010-03-02

作者简介:董惟昕(1984—),女,陕西省咸阳市人,在读硕士生,研究方向:吸附高分子的制备及吸附剂的应用

种金属离子的回收分离、氨基酸的拆分以及湿法冶金、公害防治等方面。

螯合树脂分离金属离子的原理如图2所示。

图2中, ch 为功能基团, 对某些金属离子有特定的络合能力, 因此能将某些金属离子与其他金属离子分离开来。螯合树脂由于具有特殊的选择分离功能, 因此很有发展前途, 已研究成功的有30多种类型的产品, 但目前真正实现了工业化的产品并不多, 最常用的有以下几类:

(1) 胺基羧酸类(EDTA类)。胺

基羧酸类(EDTA类)如乙二胺四乙酸(EDTA)是分析化学中最常用的分析试剂, 它能在不同条件下与不同的金属离子络合, 具有很好的选择性。仿照其结构合成出来的螯合树脂 also 具有良好的选择性。例如, 图3所示的两种结构的树脂就是应用十分成功的螯合树脂。

这类螯合树脂在 pH=5 时对  $\text{Cu}^{2+}$  的最高吸附容量为 0.62 mmol/g, 可用  $\text{HClO}_4$  溶液解吸。在 pH=1.3 时, 其对  $\text{Hg}^{2+}$  的最高吸附容量为 1.48 mmol/g, 可见对特种贵金属有很好的选择分离性<sup>[4]</sup>。

由于多胺基的存在, 多胺型螯合树脂不仅对过渡金属和重金属离子的吸附性能良好, 而且具有较好的亲水性, 因此在水溶液中使用树脂十分方便<sup>[5]</sup>, 从而被广泛研究和应用。

(2) 肟类。肟类化合物能与金属镍(Ni)形成络合物。在树脂骨架中引入二肟基团可形成肟类螯合树脂, 对 Ni 等金属具有特殊的吸附性。

肟基近旁带有酮基、胺基、羟基时, 可提高肟基的络合能力, 因此肟类螯合树脂常以酮肟、酚肟、胺肟等形式出现(如图4所示), 其吸附性能优于单纯的肟类树脂。偕胺肟型螯合树脂以其特殊的官能团结构、优良的吸附性能而成为从海水中提取铀的最佳材料<sup>[6]</sup>。

(3) 8-羟基喹啉类。8-羟基喹啉是有机合成和分析化学中常用的络合物, 将其引入高分子骨架中就形成了具有特殊络合能力的8-羟基喹啉螯合树脂。8-羟基喹啉螯合树脂能选择吸附多种贵金属离子, 如对  $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等离子的吸附容量高达 2.39~2.99 mmol/g。用8-羟基喹啉、甲醛、间苯二酚及苯磺酸钠作原料合成的一种螯合树脂, 在 pH 为 5 时对重金属交换吸附具有很强的选择性, 其对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的交换容量分别为 318、224 和 202 mmol/g<sup>[7]</sup>。

(4) 聚苯乙烯吡啶类。高分子骨架中带有吡啶基团时, 对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等金属离子有特殊的络合功能。若在氮原子附近带有羧基时, 其作用更为明显。

聚苯乙烯负载 2-氨基-5-甲硫基-1,3,4-噻二唑螯合树脂在聚合物基体与功能团之间引入含杂原子的悬臂时能明显改善功能基的亲水性及柔软性, 从而提高功能基的螯合性能<sup>[8]</sup>。

含酚废水与聚乙烯基吡啶类树脂接触, 酚类会吸附在树脂上, 使废水得到净化, 然后将吸附了酚类的树脂加热处理回收酚, 与此同时, 对树脂也进行了再生处理, 再生后的树脂可循环使用。

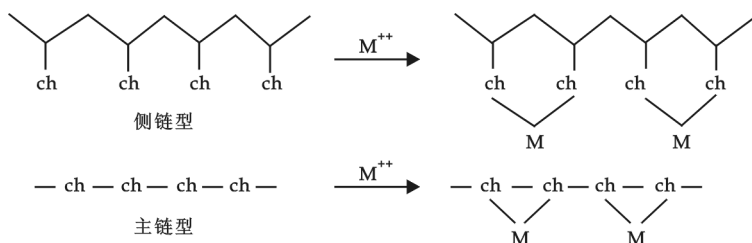


图2 螯合树脂分离金属离子原理示意图

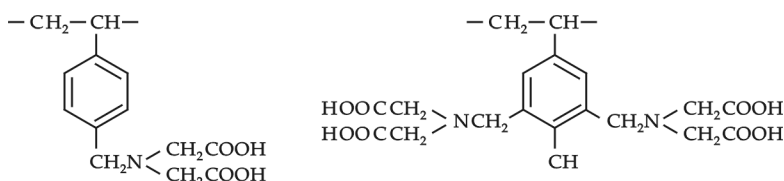


图3 氨基酸类树脂

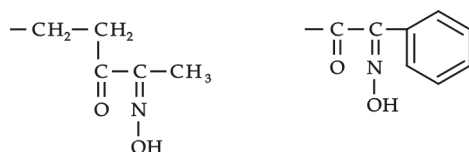


图4 酮肟

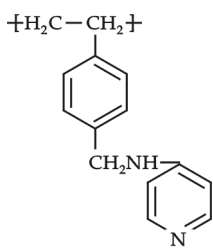


图 5 聚苯乙烯吡啶

(5) 硫脲类. 大量实验事实揭示, 含硫氮的螯合树脂对于贵金属有较好的吸附性能, 尤其是含硫脲的螯合树脂对贵金属的吸附性能更为优异<sup>[9]</sup>.

以聚苯乙烯小白球树脂为原料, 经硝化、还原、接枝等反应, 合成出的含有硫脲功能基的新型螯合树脂对银离子和钯离子有很好的吸附作用<sup>[10]</sup>.

3 新型螯合树脂及其对金属离子吸附的研究进展

就螯合树脂的合成而言, 目前的发展趋势一是寻找更价廉易得的载体(母体), 其中天然高分子化合物最具潜力, 如纤维素、壳聚糖、淀粉等; 二是合成出选择性能更高的螯合剂, 如冠醚、席夫碱等<sup>[11]</sup>.

3.1 天然高分子螯合剂

物丰价廉的纤维素是最早研究和应用的天然高分子, 通过其羟基的醚化、羧甲基化、酯化、氧化、交联等反应, 或者与丙烯腈、丙烯酸、丙烯酰胺等高分子单体发生接枝共聚反应后, 所制成的改性产品已广泛用作金属离子的分离试剂. 通过腈基的水解制得的羧基淀粉接枝共聚物具有很好的吸水性. 壳聚糖是一种既具有多羟基又有氨基的线型高分子聚合物, 有很多人研究将其做为螯合树脂.

3.2 合成型高分子螯合树脂

高分子负载席夫碱可用于离子吸附和催化等领域. 新型冠醚螯合树脂对软硬金属离子均有较好的吸附容量. 表 1 表明了各类树脂对金属离子的吸附性能.

表 1 天然和合成型螯合树脂的吸附性能

| 树脂                       | 吸附金属                                                     | 应用领域     | 吸附量                        |
|--------------------------|----------------------------------------------------------|----------|----------------------------|
| 淀粉接枝树脂 <sup>[12]</sup>   | Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>                      | 复合高吸水性树脂 | 479 g/g                    |
| 丝瓜络 <sup>[13]</sup>      | Fe <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup>                      | 金属脱除剂    | 27.4, 36.3 mg /g           |
| 壳聚糖改性树脂 <sup>[14]</sup>  | Hg (Ⅱ), Pb (Ⅱ)                                           | 吸附染料     |                            |
| 席夫碱树脂 <sup>[15,16]</sup> | Ca <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> 等  | 吸附金属, 催化 |                            |
| 冠醚树脂 <sup>[17]</sup>     | Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> 等 | 吸附金属     | 1.342, 1.087, 1.192 mmol/g |

4 螯合树脂的应用

随着研究的深入, 螯合树脂可以更好地应用于以下领域.

4.1 饮用水净化

螯合树脂在制备超纯水方面的应用占了很大的比例, 微电子工业、半导体工业以至原子能工业都需要使用超纯水. 将氨基膦酸树脂与 Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 的配合物用于饮水除氟的试验, 发现 F<sup>-</sup> 的平均去除率为 72%~78%, 因此为高氟水地区人民的身体健康带来了福音<sup>[18]</sup>. 含 8-羟基喹啉的螯合树脂可用于弱酸性水体中重金属离子的富集与分离分析.

4.2 环境保护

聚合物树脂可作为混合型吸附剂处理污水<sup>[19]</sup>. 采用高分子有机螯合剂与废水中的多种金属离子发生螯合反应, 可生成稳定且不溶于水的金属螯合物从而除去废水中的重金属离子, 使处理水达到国家废水排放标准. 采用重金属螯合剂(EP110)处理印制电路板含铜废水, 克服了传统化学处理法的缺点, 沉淀物稳定性高, 处理水中的铜含量远低于传统方法, 特别是对低铜含量废水的处理, 处理费用低, 有很好的应用前景<sup>[20]</sup>.

4.3 湿法冶金

螯合树脂可以提炼贵金属铂、钯、铑、钌、铱以及金和银<sup>[21]</sup>. Emre Birinci 等制备的一种硫脲树脂可以提取贵金属钯<sup>[22]</sup>.

#### 4.4 催化剂

傅米瑛等制备的亚氨基二乙酸螯合树脂可以提取稀土元素铈<sup>[23]</sup>,还有研究表明氨基膦酸树脂可以提取稀土元素铈、镓、镱<sup>[24]</sup>.

#### 4.5 医药卫生

已有人用 HA 树脂作为吸附剂,考察了其对有机磷农药的吸附性能,效果良好,吸附率在 90% 以上,吸附速率也较快,且血液相容性好,可望用于临床血流灌流,抢救重症有机磷农药中毒患者.大孔螯合树脂还可以处理中药中重金属过量的污染,并可分离、提取各种抗生素及分离提纯中草药<sup>[25]</sup>.

#### 4.6 食品

耿建暖等通过将丙烯腈(AN)和丙烯酸(AA)共接枝制备纤维材料,实验中发现该螯合纤维可有效地去除苹果汁中的有毒有害的物质如  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ ,对  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{As}^{3+}$  的饱和吸附量分别为 1.39、0.965、0.079 mmol/g,去除率可达到 80% 以上<sup>[26]</sup>,这是研究的最新领域.

除作为金属离子螯合剂外,螯合树脂也可用作氧化、还原、水解、烯类加成聚合、氧化偶合聚合等反应的催化剂以及用于氨基酸、肽的外消旋体的拆分.螯合树脂与金属离子结合形成络合物后其力学、热、光、电磁等性能均有所改变,利用该性质可将高分子螯合物制成耐高温材料、光敏高分子、耐紫外线剂、抗静电剂、导电材料、粘合剂及表面活性剂等.

### 参考文献

- [1] 向万宏,刘 峥.螯合树脂的合成及应用研究新进展[J].化工技术与开发,2003,32(2):16-22.
- [2] 申 颖.高分子螯合树脂的制备及性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学硕士学位论文,2007.
- [3] 周洪英,王学松,李 娜.关于海藻吸附水溶液中重金属离子的研究进展[J].科技导报,2006,24(12):61-66.
- [4] 刘淑芬.多胺型螯合树脂的合成和性能研究[J].商丘师范学院学报,2004,20(5):101-104.
- [5] 曾佑林,徐满才.一种新型亲水性胺基羧酸树脂的合成及其性能研究[J].离子交换与吸附,2002,18(3):272-276.
- [6] 熊 洁,许云书,黄 玮.偕胺肟基螯合吸附分离材料研究进展[J].材料导报,2006,20(7):102-109.
- [7] 朱端卫,刘义新,程东升.8-羟基喹啉螯合树脂与重金属作用研究[J].华中农业大学学报,2000,19(1):71-74.
- [8] 纪春暖,孙昌梅,霍兆健.聚苯乙烯负载 2-氨基-5-甲基肟基-1,3,4-噻二唑螯合树脂的合成及吸附性能[J].化学研究与应用,2006,18(8):925-938.
- [9] 蒋 翔,倪才华,朱昌平.氨基硫脲-甲醛螯合树脂的合成及吸附性能[J].离子交换与吸附,2008,24(2):118-123.
- [10] 赵石楠,董学畅,吴立生.新型硫脲螯合树脂的合成及对  $\text{Ag}(\text{I})$  吸附性能的研究[J].云南化工,2008,35(5):26-29.
- [11] 孔令芳,王振平,张相春.螯合树脂的合成及其应用[J].内蒙古石油化工,2006,(3):19-21.
- [12] 张 涛,谭兴和,张 喻.马铃薯淀粉复合吸水树脂合成工艺优化[J].2009,25(3):17-20.
- [13] 毛金浩,刘引烽,杨 红.丝瓜络的化学改性及其对金属离子的吸附[J].水处理技术,2008,34(7):46-50.
- [14] 张艳雅,马启敏.壳聚糖改性吸附剂的制备及其吸附性能研究[J].中国海洋大学学报,2006,36 6(Sup.):153-156.
- [15] 崔元臣,张 磊,陈 权,等.聚合物负载 Schiff 碱催化合成对羟基苯甲醛[J].化工技术与开发,2006,20(4):241-244.
- [16] 葛新颖,张大洋.聚合物负载 Schiff 碱催化合成对羟基苯甲醛[J].沈阳化工学院学报,2006,20(4):241-244.
- [17] 刘淑芬,刘春萍,林 影.新型氮杂冠醚树脂的合成与吸附性能研究[J].烟台师范学院学报,2003,19(2):102-106.
- [18] 何小林,焦芸芬.氨基膦酸螯合树脂应用现状[J].四川有色金属,2006,3(12):31-35.
- [19] BingjunPan, BingcaiPan, WeimingZhang. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 15(1): 19-29.
- [20] 郭晓滨,李晓池,王晓刚.重金属螯合剂在含铜废水处理中的应用[J].2003,23(4):421-424.
- [21] 李 飞,鲍长利,张建会.贵金属吸附预富集的新进展[J].冶金分析,2008,28(10):43-48.
- [22] 莫建军,熊春华,王永江.氨基膦酸树脂吸附铈的研究[J].化学研究与应用,2002,14(3):339-341.
- [23] Emre Birinci, Mustafa Gülfen. Separation and recovery of palladium(II) from base metal ions by melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) chelating resin[J]. Hydrometallurgy, 2009, 9(5): 15-21.
- [24] 傅米瑛,王永江,熊春华.铈在亚胺基二乙酸树脂上的吸附行为及其机理[J].2002,23(5):56-59.
- [25] 焦芸芬,何小林,廖春发.氨基膦酸螯合树脂吸附重稀土的研究[J].离子交换与吸附,2009,5(4):306-310.
- [26] 王先良,王小利,徐顺清.大孔螯合树脂可用于处理中药重金属污染[J].中成药,2005,27(12):1376-1379.
- [27] 耿建暖,于建军,仇农学.偕胺肟螯合纤维的吸附性能及对果汁中金属离子的吸附研究[J].食品工业科技,2008,3(29):70-75.

(下转第 103 页)



\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0100-04

# 彩色印刷套印误差检测系统的设计与实现

孙园园<sup>1,2</sup>, 陈长缨<sup>1,2</sup>

(1. “重大工程灾害与控制”教育部重点实验室(暨南大学), 广东 广州 510632; 2. 广东省高等学校光电信息与传感技术重点实验室(暨南大学, 光电工程系), 广东 广州 510632)

**摘 要:**为测量彩色印刷机在高速运动状态下的套印误差,依据黑白条形码对光能吸收不同的光学原理,利用光电转换技术,设计和实现了一套非接触式高精度套印误差光电检测系统,详细分析了系统的工作原理与软硬件设计.实验结果和现场应用表明:该系统具有结构简单、工作稳定、检测精度高等优点.

**关键词:**套印误差; 光电检测系统; MSP430

**中图法分类号:**TS805.3      **文献标识码:** A

## 0 引言

彩色印刷一般采用青色、品红、黄色和黑色组成的 4 色印刷方式,印刷时 4 种色版的图案依次叠印,最后合成一副完整的彩色图像.在此过程中,如果套色的位置不准,就会影响图案的层次与色彩再现<sup>[1,2]</sup>.现代计算机技术可以精确控制印刷机滚筒的角速度,但由于滚筒本身存在偏心的问题,使得套印时滚筒表面线速度不一致,滚筒表面产生位移偏差,导致套印误差的出现.因此,研制一种在高速运动状态下直接测量滚筒表面位移偏差的光电检测系统对减少套印误差、提高彩色印刷质量具有重要的意义.本文依据黑白条形码对光能吸收不同的光学原理,利用现代光电技术,完成了彩色印刷套印误差检测系统的设计.

## 1 检测原理

系统原理框图如图 1 所示:待测的印刷机滚筒表面粘附着设计好的等间距黑白条形码,调整激光器,使激光垂直入射在条形码表面,滚筒以恒定的角速度运动.由于黑白条形码对光能的吸收不同,光电转换器接收到条形码反射光能的强弱不同,引起光电转换器输出电压高低的交替变化,而滚筒表面的位移偏差会改变信号相位,产生一系列相位差异的即时脉冲测量信号.

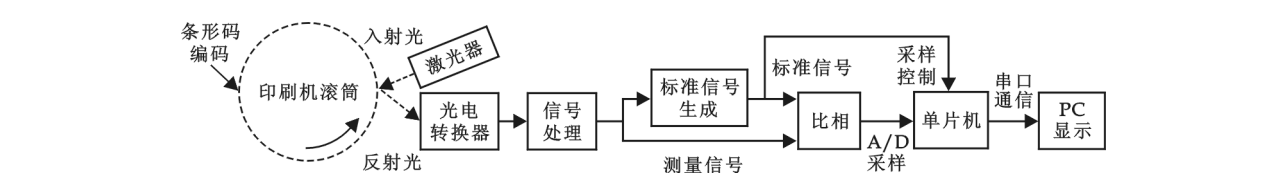


图 1 系统原理框图

采用锁相环技术,将即时脉冲测量信号累积足够的时间,得到一组新的相位稳恒的信号.该信号相位稳恒,可以作为标准参考信号比较原测量信号的相位偏差,用来计算滚筒表面各点相对瞬时位移偏差,如图 2 所示.在实际中,同样也是通过比较相对瞬时位移偏差调整印刷机滚筒工作状态,提高印刷质量,所以

\* 收稿日期:2010-01-15  
作者简介:孙园园(1985—),男,安徽省芜湖市人,在读硕士生,研究方向:光信息技术与应用

我们将这个相位稳恒的信号定义为虚拟零误差标准信号。

标准信号与测量信号同时进入相位比较器,输出相位比较结果,单片机对比相模块输出的比相结果进行 A/D 采样,采样结果编码后存储在 RAM 中。待完整一圈的测量数据采集完成之后,单片机暂停采样,将储存在 RAM 中的测量数据以串口通信的方式发送给 PC,发送完毕后单片机继续采样与存储。如此循环多次,PC 机接收到若干圈的测量数据,对这些数据进行分析处理,可以得到单圈或若干圈取均值后的印刷机滚筒表面各点位移偏差的检测结果。

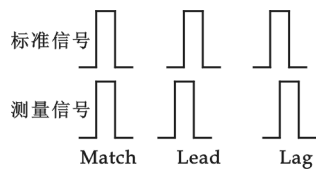


图 2 相位偏差检测原理图

## 2 系统设计

整个光电测量系统的设计包括条形码设计、硬件设计和软件设计 3 大部分。在硬件设计中主要包括光接收和信号处理、标准信号生成、比相和单片机采样通信等部分。软件设计部分则主要包括主程序、采样编码及通信模块。

### 2.1 条形码设计

条形码的设计如图 3 所示,目前打印机可打印的最细条纹为  $10.6\ \mu\text{m}$ ,将 12 个白条纹和 12 个黑条纹组成一个黑白条形码周期,长度为  $254\ \mu\text{m}$ 。24 个细条纹构成一个完整的信号周期( $360^\circ$ ),每个细条纹代表的相位为  $15^\circ$ 。整条条形码分为起始区、定标区和正常区。起始区被设计用来在连续测量时区分每圈的测量数据,并且在粘附时处理黑白条形码非整数周期的零头部分。定标区通过改动前后周期条形码的黑白条纹数目实现定量相位偏差,对测量结果的分析很容易提取出该偏差,并作为已知的“标尺”衡量正常区的相位偏差的大小,从而定量计算出滚筒表面各点的位移偏差。

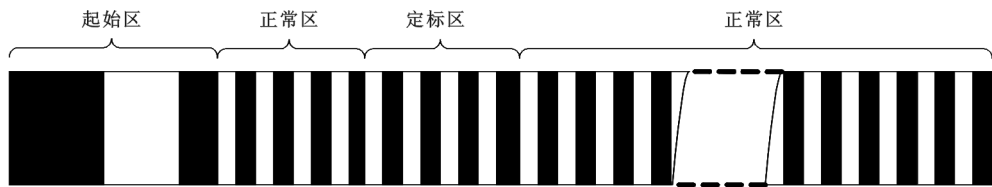


图 3 条形码设计图

### 2.2 硬件设计

光接收和处理电路部分主要采用光电二极管与施密特触发器,光电二极管将反射光转变成电信号,然后利用施密特触发器的整形及变换功能将输出的非矩形波整形为矩形波作为测量信号。

标准信号的生成则通过锁相环电路(PLL)实现,PLL 电路是用于产生与输入信号相位同步的新的信号电路<sup>[3]</sup>。锁相环电路由鉴相器(PD)、环路滤波器(LP)和压控振荡器(VCO)组成,PD 将输入信号与 VCO 的输出信号进行比相,比相结果经 LP 滤波后作为控制 VCO 振荡频率的控制信号,用来使 VCO 输出的振荡频率能够跟踪输入信号的频率。当环路锁定时,VCO 的输出频率调整到与输入信号频率的均值完全一样。在系统中,PLL 的输入信号为测量信号,当 PLL 锁定后,输出信号与输入测量信号的频率均值保持一致,且相位恒定,可作为标准参考信号用于与测量信号比较相位偏差。

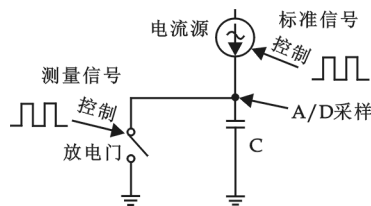


图 4 比相模块电路设计图

比相模块的设计如图 4 所示,标准信号和测量信号分别控制为电容充电及放电的电流源与放电门,测量信号与标准信号的相位偏差决定电容的充放电结果,同时标准信号控制单片机在脉冲信号上升沿到来时对电容充电电压进行 A/D 采样,采样得到的数字信息准确有效地表征测量信号与标准信号的相位偏差,对采样结果计算便可以精确地得到印刷机滚筒表面各点的位移偏差。

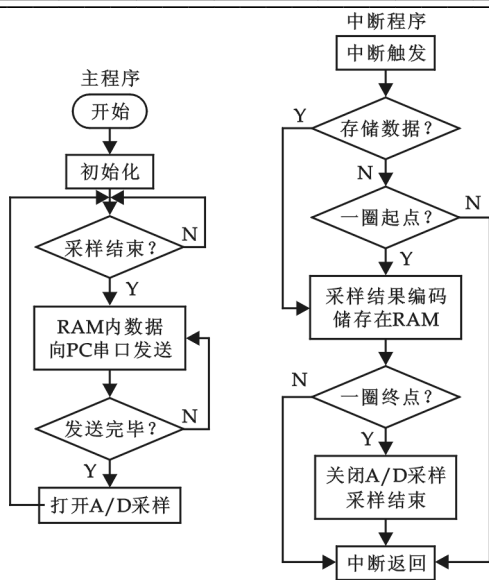


图 5 软件设计流程图

初始化模块、功能判别模块和串口通信模块,主要功能分别是硬件模块的初始化、判断选择单片机的工作状态和实现与 PC 机串口通信等。触发中断子程序部分包含两个子模块:数据采集周期判别模块和采样数据编码存储模块,分别实现对测量周期端点的判别和数据编码存储等功能。整个系统程序流程如图 5 所示。

### 3 测试结果

为精确分析系统的测量精度,我们设计了测试条形码:在正常区中选取某小段区域为测试区,并添加定量相位偏差,方法与定标区的设计相同,但测试区的相位偏差不参与定量计算,而是作为已知的位移偏差理论值与系统对测试区位移偏差的检测值比较,检验系统的测量精度。测试使用的印刷机滚筒直径为 175 mm,平均线速度为 10 m/s,与实际工作状态一致。

表 1 测试结果

| 实验编号    | 实验分析               |                    |                    |
|---------|--------------------|--------------------|--------------------|
|         | 检测结果               | 理论位移偏差             | 误差                 |
| 测试条形码 1 | 19.1 $\mu\text{m}$ | 21.2 $\mu\text{m}$ | -2.1 $\mu\text{m}$ |
| 测试条形码 2 | 32.9 $\mu\text{m}$ | 31.8 $\mu\text{m}$ | 1.1 $\mu\text{m}$  |
| 测试条形码 3 | 12.5 $\mu\text{m}$ | 10.6 $\mu\text{m}$ | 1.9 $\mu\text{m}$  |

$\mu\text{m}$ 。实验结果显示,系统测量误差在  $\pm 3 \mu\text{m}$  以内,达到项目要求的  $10 \mu\text{m}$  的精度要求。

### 4 结束语

本文提出了一种新的测量彩色印刷机套印误差的方法,采用黑白条形码和现代光电检测技术,相比较传统的纸上十字规矩线标记法,可以提高测量的精确性、全面性和实时性。该系统已经初步应用在日本某公司的大型网络胶印机上,测试结果表明,系统具有测试速度快、准确度高、稳定性好等优点,测量误差小于  $\pm 3 \mu\text{m}$ ,为彩色印刷机套印误差的测量提供了便利的检测手段和先进的测试方法。

### 参考文献

- [1] 于丽杰,李德胜,王跃宗,等. 离线彩色套印误差测量系统[J]. 北京工业大学学报, 2008,34(5):466-467.
- [2] 孟 璇,刘 昕. 自动检测套印误差的研究[J]. 西安理工大学学报,2006,22(2):179-180.
- [3] 远坂俊昭(日). 锁相环(PLL)电路设计与应用[M]. 北京:科学出版社,2004:134-135.

单片机选用 TI 公司生产的 16 位超低功耗单片机 MSP430F1611,主要工作包括对比相结果中断触发采样、采样结果的编码及储存、定期向 PC 机发送储存的采集数据等。MSP430F1611 片内具有 ADC12 位高速模数转换器,选用内部 2.5 V 参考电压,最小分辨电压为  $2.5 \text{ V}/4\ 096 = 0.6 \text{ mV}$ ,采样速率快,最大可达 200 ksps<sup>[4]</sup>。MSP430F1611 片内的 RAM 容量达 10 k,可以满足数据存储的需要。MSP430F1611 的串口通信模块(USART)能够实现与 PC 机之间的通信,设计的串口通信波特率为 115 200 bit/s。

### 2.3 软件设计

系统的软件开发基于 C 语言设计,采用 IAR 公司制作的开发平台 IAR Embedded Workbench EW430,该平台功能强大,专门针对 MSP430 应用而开发<sup>[5]</sup>。

整个程序编写运用模块化的编程思想,系统软件主要包括主程序和触发中断子程序两大部分,其中主程序主要包括

初始化模块、功能判别模块和串口通信模块,主要功能分别是硬件模块的初始化、判断选择单片机的工作状态和实现与 PC 机串口通信等。

触发中断子程序部分包含两个子模块:数据采集周期判别模块和采样数据编码存储模块,分别实现对测量周期端点的判别和数据编码存储等功能。

整个系统程序流程如图 5 所示。

为精确分析系统的测量精度,我们设计了测试条形码:在正常区中选取某小段区域为测试区,并添加定量相位偏差,方法与定标区的设计相同,但测试区的相位偏差不参与定量计算,而是作为已知的位移偏差理论值与系统对测试区位移偏差的检测值比较,检验系统的测量精度。

测试使用的印刷机滚筒直径为 175 mm,平均线速度为 10 m/s,与实际工作状态一致。

根据上述设计方案,实验选取了 3 套测试条形码。3 套测试条形码设计的测试区理论位移偏差分别为:10.6  $\mu\text{m}$ 、21.2  $\mu\text{m}$  和 31.8  $\mu\text{m}$ 。实验顺序随机,每套检测条形码不间断连续检测 50 次,平均处理后得到的测试区位移偏差测试结果分别为:12.5  $\mu\text{m}$ 、19.1  $\mu\text{m}$  和 32.9  $\mu\text{m}$ ,如表 1 所示,测量误差分别为:1.9  $\mu\text{m}$ 、-2.1  $\mu\text{m}$  和 1.1  $\mu\text{m}$ 。

实验结果显示,系统测量误差在  $\pm 3 \mu\text{m}$  以内,达到项目要求的  $10 \mu\text{m}$  的精度要求。

相比较传统的纸上十字规矩线标记法,可以提高测量的精确性、全面性和实时性。该系统已经初步应用在日本某公司的大型网络胶印机上,测试结果表明,系统具有测试速度快、准确度高、稳定性好等优点,测量误差小于  $\pm 3 \mu\text{m}$ ,为彩色印刷机套印误差的测量提供了便利的检测手段和先进的测试方法。

[4] 沈建华,杨艳琴,翟晓曙. MSP430 系列 16 位超低功耗单片机原理与应用[M]. 北京:清华大学出版社,2004:261-262.

[5] 张 晞,王德银,张 晨,等. MSP430 系列单片机实用 C 语言程序设计[M]. 北京:人民邮电出版社,2005:38-40.

# DESIGN AND IMPLEMENTATION OF PHOTOELECTRIC SYSTEM FOR DETECTING OVERPRINT DEVIATION IN COLOR PRINTING

SUN Yuan-yuan<sup>1,2</sup>,CHEN Chang-ying<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Disaster Forecast and Control in Engineering, Ministry of Education of the People's Republic of China(Jinan University), Guangzhou 510632,China;2. Key Laboratory of Photoelectric Information and Sensor Technology of Guangdong Province (Department of Photoelectric Engineering, Jinan University), Guangzhou 510632, China)

**Abstract:**For the sake of detecting the overprint deviation of color printing in high-speed motion state, a photoelectric system is designed and realized based on the principle that the reflected light energy absorption is different when black-white bars are irradiated by laser. The design concept and working principle of the system are discussed. The experiment result shows that the system has many good features, such as uncomplicated structure, high stability and reliability, low measurement error, etc.

**Key words:**overprint deviation; photoelectric detection system; MSP430

(上接第 99 页)

# RESEARCH ON ADSORPTION PROPERTIES AND APPLICATION OF CHELATING RESIN FOR METAL IONS

DONG Wei-xin, ZHANG Guang-hua, ZHU Jun-feng

(Key Laboratory of Light Chemical Additives Chemistry and Technology in Ministry of Education in Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** This article described the principle that chelating resin adsorpt metal ions and common varieties of resin in detail,such as amino acid type, oxime type, 8-hydroxy quinoline, polystyrene pyridine, thiourea. Also introduced the graft resin and new crown ether resins, schiff base resin etc. , are the latest trends of natural and synthetic type in the development of chelating resins. The article summarized the resin applicated to water recycle, juice, metallurgy, medicine, catalyst and other fields of the latest trends.

**Key words:** chelating resin; metal ions; adsorption properties; application

# 自动米饭售卖机的设计与实现

张航伟, 刘晓红, 文怀兴

(陕西科技大学机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**介绍了自动米饭售卖机的整个设计过程,包括储饭装置、米饭传送装置和米饭切割装置的结构设计及其工作过程,实现了整个售卖过程的自动化,充分展现了自动售卖机的优越性.

**关键词:**自动售货机;自动米饭售卖机;米饭切割装置;自动售卖系统

**中图法分类号:**TH133;TP271

**文献标识码:**A

## 0 引言

随着科技的发展和社会的进步,自动化商业机械有了越来越广泛的应用,自动售货机作为自动化商业机械的代表被广泛应用于公共场所自动售货,给人们的生活带来了极大的方便.为了解决大学食堂及大型工厂、大规模企事业单位由于人多打饭排队浪费时间及人工打饭不卫生的现象,作者进行了自动米饭售卖机的研发.自动米饭售卖机的方便性及灵敏性适应了社会生活的快节奏、高效率,也保证了人们的饮食卫生条件.同时,自动售货机省去了大量的劳动力,从而节约了大笔资金,降低了经营成本,将逐渐成为人们日常生活中不可缺少的售货方式.

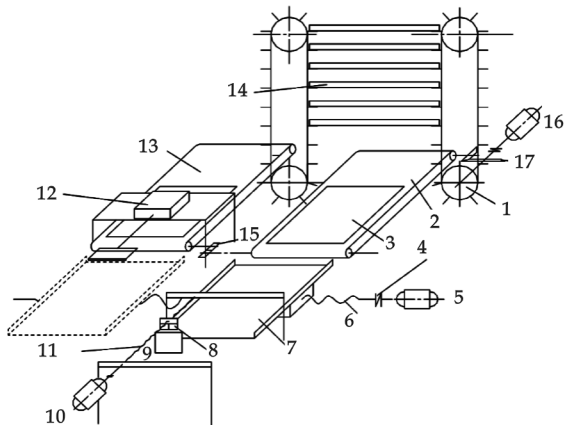


图1 自动米饭售卖机原理方案图

1—链轮;2—同步齿形带;3—饭盘;4—联轴器;5—电机;6—丝杠;7—拖台;8—气缸;9—切刀;10—电机;11—丝杠;12—气缸;13—同步齿形带;14—饭盘;15—齿轮;16—电机;17—锥齿轮

## 1 自动米饭售卖机的整体设计

### 1.1 整机的原理方案图

本台自动米饭售卖机的执行机构由电机、链轮、同步齿形带、丝杠、气缸、齿轮、切刀、饭盘、联轴器等机构组成,主要包括储饭装置、米饭传送装置、米饭切割装置,在它们的共同作用下,完成从米饭的切割到出售全过程,其中饭盘的传送是靠同步带来实现,切刀在步进电机和丝杠的共同作用下达到定位点.

整机工作原理过程:饭盘事先安放在带附件的链条上,当电机1转动时,链轮转动将饭盘放到同步带上,同时由于链轮轴与同步齿形带轴由锥齿轮连接,使得同步齿形带实现同步传动,直至把饭盘送上拖台为止,电机1停止运动.当有人刷卡(打米饭)时,电机3正转之后停止,然后气缸1运动完成对米饭的切割,电机3反转把米饭送出.当第一列米饭售完后,电

机 2 开始运动,  $T$  时间后停止. 如此往复直至整盘米饭售完, 汽缸 2 运动把空盘拉到带 2 上, 由于两带轮轴由齿轮连接, 所以能实现同步反向运动, 饭盘由带 2 送出. 电机 2 反转回到初始位置, 开始下一轮的循环.

1.2 主要装置的设计

1.2.1 储饭装置

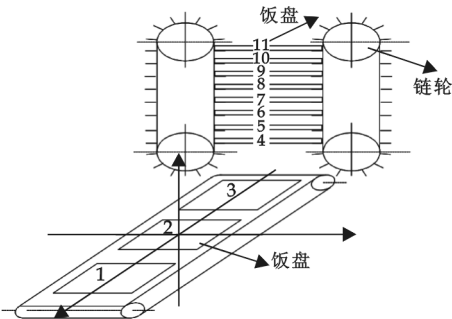


图 2 储送饭装置结构示意图

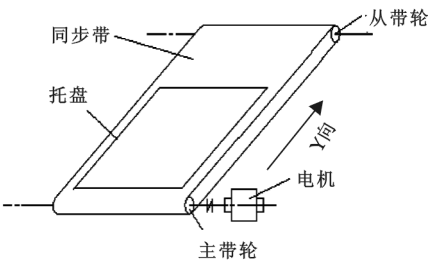


图 3 饭盘传送机构示意图

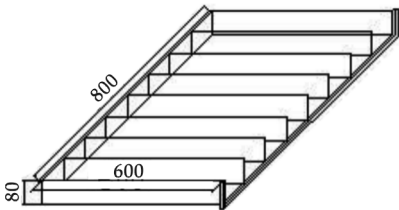


图 4 饭盘形式示意图

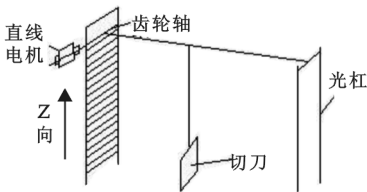


图 5 米饭切割装置工作示意图

如图 2 所示, 该机构包括链轮、带附件的链及同步齿形带, 其中带轮与链轮通过锥齿轮相连实现同步传动. 链轮顺时针转动将其上存储的米饭盘依次放在同步齿形带上, 由同步齿形带将饭盘送到托盘上, 进而完成下一步动作. 链的附件上能储存多盘米饭, 可减少人工操作, 并且为其它售饭机的开发设计提供了方便.

1.2.2 米饭传送装置

米饭传送装置(见图 3)采用同步带传动来控制饭盘的定位, 利用电机带动主动轮, 然后通过同步带使位于同步带上的饭盘在  $Y$  向移动, 从而达到预定地点, 其结构简单, 造价低廉, 只需要一个电机就可以带动该传送机构, 而且通过加一支撑轮和采用限位装置就可使饭盘到达定位点. 盛有米饭的饭盘如图 4 所示, 是带插板的特种饭盘, 该饭盘中的插板可将米饭分栏, 这样正好可以解决米饭有粘性不易分离的问题.

1.2.3 米饭切割装置

米饭切割装置如图 5 所示, 采用直线电机完成对切刀切饭方向的控制, 在直线电机和齿轮轴的共同配合下, 切刀主体会在  $Z$  方向按照控制系统的要求上下运动实现对米饭的切割, 进而将米饭推出至顾客的饭盒中.

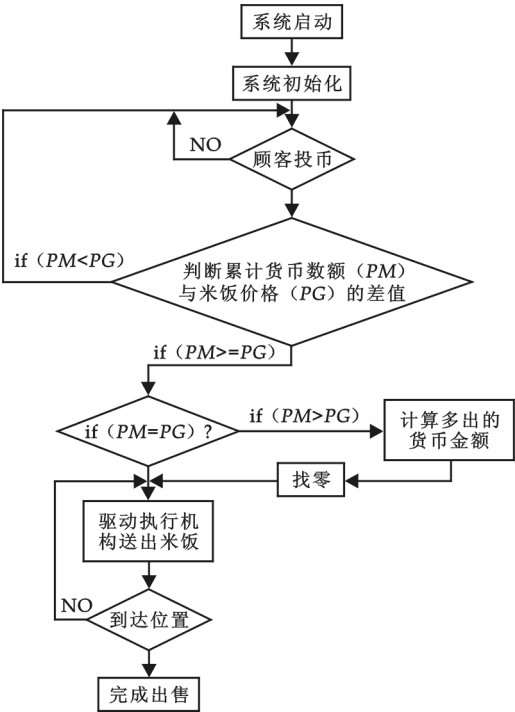


图 6 自动米饭售卖机工作流程图

## 2 自动米饭售卖机工作流程图

售卖机在开机后,首先进行初始化,使得饭盘处于第一次切割位置,等待顾客请求.若存在用户需求,则先进行切割量计算然后再驱动切刀装置开始上下切割米饭,到达指定位置后,检测饭盒是否到位,若饭盒到位则将米饭输出到饭盒中,由用户自行取走,同时控制系统记录本次切割点且切刀装置复位,等待下次出售.

## 3 结束语

自动售货机是一种无人自动售货的自动化机器,它是商业自动化的常用设备,不受时间、地点的限制,能节省人力、方便交易、取代部分人为的操作,从而节省大量的人力资源.本文设计的自动米饭售卖机除了能保障米饭的清洁卫生外,还解决了大工厂、企业及大学食堂打饭排队浪费时间等问题,并降低了经营成本,同时它也是我国机械电子行业发展水平的标志,对提高人们的生活质量有着积极的意义.

## 参考文献

- [1] 孙忠献.电机技术与应用[M].福州:福建科学技术出版社,2004.
- [2] 孟宪源.现代机构手册[M].北京:机械工业出版社,1994.
- [3] 郑大宇.自动售货机送出机构的设计及优化[J].黑龙江商学院学报(自然科学版),2000,(3):52-55.
- [4] 吴宗泽.机械设计禁忌 500 例[M].北京:机械工业出版社,1997.
- [5] 华大年.机械原理[M].北京:高等教育出版社,1994.
- [6] 李养旺.自动售货机易拉罐出罐机构研究[J].机电技术,2005,(2):73-76.
- [7] 卜炎.中国机械设计大典(3)机械零部件设计[M].南昌:江西科学技术出版社,2002:243-279.
- [8] 蒲良贵,纪名刚.机械设计(第七版)[M].北京:高等教育出版社,2000.
- [9] 徐淑华.单片微型机原理及应用(第二版)[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2002.

# DESIGNING AND REALIZATION OF THE RICE AUTOMATIC VENDING MACHINE

ZHANG Hang-wei, LIU Xiao-hong, WEN Huai-xing

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

**Abstract:** The article introduced the whole design process of the rice vending machine in detail, including the structure design and working process of store food device, rice transmission device and rice cutting device, to realize the automation of the entire selling process. Fully demonstrated the superiority of vending machines.

**Key words:** automatic vending machine; the rice automatic vending machine; rice cutting device; automatic vending system



\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0107-04

# 基于 EDA 技术的电路容差分析 在电路设计中的应用

李慧贞, 李春霞

(陕西科技大学电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用 EDA 软件 OrCAD/PSpice 进行了电路容差分析的研究,分析了电路元器件参数变化对电路性能的影响,所得结果对于电子产品在批量生产前元器件容差的选取、产品成品率及可靠性预测具有很好的指导意义,通过仿真实验结果可以选取可靠性高、成本低的设计方案,以实现电路的优化设计,此外,以滤波器电路为例说明了在 OrCAD/Pspice 下进行电路容差分析的方法,并对其结果进行了讨论.

**关键词:**容差分析; OrCAD/Pspice; 滤波器; 直方图

**中图法分类号:**TN702; TP312

**文献标识码:**A

## 0 引言

实际电路中元器件参数和其标称值之间是存在着随机误差的,例如,一个标称值为 47 k $\Omega$ ,容差是 10% 的电阻,其阻值可以是 42.3 k $\Omega$  到 51.7 k $\Omega$  范围内的任何值. 在电路设计中,往往都是从标称值开始设计的,故这种标称值下设计的电路和实际电路产品之间存在着一定的性能差别,且随使用时间增长及环境温度的改变还会使这种差别增大,最差的情况下,这种偏差可能会影响产品的正常使用,造成产品功能失效;另外,元器件容差和其成本直接相关. 容差范围小,精度高,价格高,故在设计电子产品时只有充分考虑容差因素,才能设计出可靠性好、性价比高的电子产品.

## 1 电路容差分析及其 EDA 实现

电路容差分析是在给定电路元器件参数容差范围的条件下,计算元器件参数变化对电路性能的影响. 通过容差分析,我们可以发现元器件参数容差对电路性能影响的大小,从而优化我们的设计,将电路性能偏差控制在允许的范围内. 对电路进行容差分析有两类方法,一类是以灵敏度分析为基础进行,单独的灵敏度分析只是解决单个元器件参数变化对电路性能的影响,而容差分析则利用多个灵敏度信息解决多个元器件参数偏离标称值时对电路性能的总影响,即最坏情况分析(Worst Case Analysis);另一类是以概率统计方法为基础,通过已知元器件参数的随机分布规律计算电路特性的分布规律,蒙特卡罗分析(Monte Carlo Analysis)就是这种抽样统计的方法,该方法在器件参数容差范围内对参数进行随机抽样,对大量的抽样值做电路仿真,计算出电路性能的统计特性和偏差范围.

EDA(Electronic Design Automation)技术为大型、复杂电路分析提供了方便,同时也使计算机辅助电路分析成为可能. 计算机辅助电路容差分析弥补了传统容差分析方法随机模拟困难、计算量大、参数调整缺乏灵活性的缺陷,使得对大规模电路进行容差分析与设计成为可能. 该分析是建立在电路拓扑结构及元器件模型基础上实现的,故其结果更接近于真实的电路测试结果. OrCAD/Pspice 提供了蒙特卡罗和最坏情况分析来分析电路中元器件参数数值变化对电路性能的影响,本文以滤波器电路为例说明了在 OrCAD/Pspice 下进行电路容差分析的方法,并对其结果进行了讨论.

\* 收稿日期:2009-12-22  
作者简介:李慧贞(1977—),女,陕西省咸阳市人,讲师,硕士. 研究方向:系统仿真及通信技术

2 蒙特卡罗法的 OrCAD/Pspice 实现

蒙特卡罗分析是随机抽样、统计分析的方法,该方法采用随机数发生器按生产时所用元件值的实际概率分布来选择元件,从而可在元器件模型参数赋予的容差范围和分布规律内进行各种复杂的分析,包括直流分析、交流及瞬态特性分析,由分析结果可估算电路性能的统计分布规律及统计参数,据此对电路批量生产时的成品率及成本等做出预测,它模拟了电子电路的实际生产情况.下面通过一个 Chebyshev 4 阶有源滤波器电路说明该方法.图 1 滤波器是按中心频率为 10 kHz,带宽为 1.5 kHz 设计,现应用 OrCAD/Pspice 中的蒙特卡罗分析预测大批量生产时由于 RC 元器件参数偏差引起中心频率发生偏差的情况,再结合一定的约束条件判断出实际生产时该采用多高精度的元件.假设投入生产时要组装 100 套滤波器,所有电阻采用精度为 1% 的电阻器,所有电容采用精度为 5% 的电容器,且设元器件参数分布服从正态分布(高斯分布),在蒙特卡罗分析中设置分析次数为 100 次,环境温度为 +27 ℃.

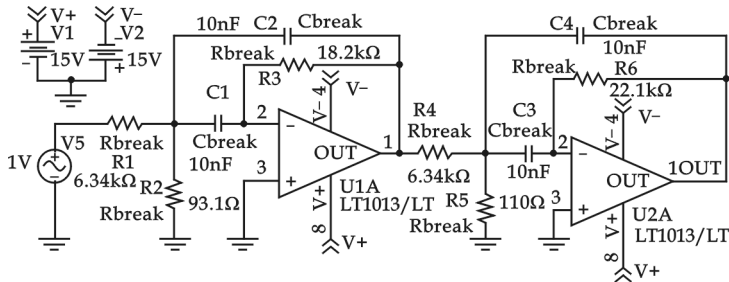


图 1 Chebyshev 4 阶有源滤波电路

图 2 所示的统计直方图是在交流分析后启动电路性能分析(Performance Analysis)得到的,据此分析电路特性随元器件参数容差变化的关系,目标函数选(CenterFreq(V(out),1),其表示滤波器频响曲线从最大值下降 1 dB 时滤波器带宽的中心频率.

该直方图的水平坐标轴对应了目标函数的取值,即滤波器 1 dB 带宽中心频率的随机分布值,柱状图的高度表示落

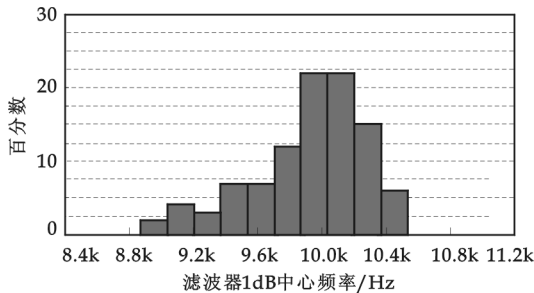


图 2 电阻容差为 1%、电容容差为 5% 时滤波器 1 dB 带宽中心频率直方图

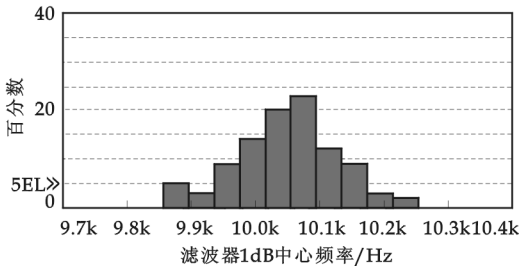


图 3 电容、电阻容差都为 1% 时滤波器 1 dB 带宽中心频率直方图

入相应频率范围内样品的个数占总样品数的百分比.该直方图的实际意义相当于用一批容差为 1%、5%,分布类型为正态分布的 RC 元件试投产了 100 个产品,分别测出每个滤波器中心频率的实际值,然后将所测频率的最低值与最高值区间分为 10 个相等的间隔,对滤波器中心频率值落在每个间隔中的产品数量进行统计,由统计结果做出直方分布图.可以看出,该直方图是呈正态分布的.

直方图分析还同时给出了统计分析的结果,如直方图样本数  $n_{\text{samples}} = 100$ ,直方图 X 坐标数据范围划分区间( $n_{\text{division}}$ ) = 10,样本的平均值(mean) = 9 916. 98,标准偏差(sigma) = 355. 917,样本最小值(minimum) = 8 871. 53,样本最大值(maximum) = 10 536. 2,中位数(median) = 10 014. 1,10%分位数(10 th%ile) = 9 448. 57,90%分位数(90 th%ile) = 10 326. 8. 其中“中位数”就是 50%分位数,即将整个样本从小到大排列正好处于中间位置的那个样本.如果样本总数为奇数(即  $2n + 1$  个),则 50%分位数就是第  $n + 1$  个样本的大小;如果样本总数为偶数(即  $2n$  个),则 50%分位数就是第  $n$  个样本和第  $n + 1$  个样本的平均值.同理,“10%分位数”对 100 个样本来说是第 10 号样本和第 11 号样本的平均值,90%分位数是第 90 号样本和第 91 号样本的平均值.

表 1 正态随机变量取值与中心值偏离  $k\sigma$  时的出现概率

|   |      |      |      |      |      |      |       |      |       |
|---|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|
| K | 0.00 | 0.32 | 0.67 | 1.00 | 1.15 | 1.96 | 2.00  | 2.58 | 3.00  |
| P | 0.00 | 0.25 | 0.50 | 0.68 | 0.75 | 0.95 | 0.955 | 0.99 | 0.997 |

从统计数据可见滤波器中心频率的中心值(Median)等于 10 014.1 Hz,与设计要求非常接近,Sigma 为 355.917,为中心频率的标准偏差  $\sigma$ . 由概率论知识可知,正态随机变量  $X$  位于中心值附近的密集程度可由标准差  $\sigma$  来度量. 正态随机变量取值偏离中心值不超过一个  $\sigma$  的出现概率为 68%,不超过  $K\sigma$  的出现概率如表 1 所示,从表 1 中看到偏离均值为  $3\sigma$  以外的概率相当小,只有 0.3%.

如果对上述 100 个滤波器中心频率测试一下,将会有 68 个(68%)滤波器的中心频率分布在  $(10\ 014.1 \pm \sigma)\text{Hz} = (10\ 014.1 \pm 355.917)\text{Hz}$  范围之内,这些滤波器实际中心频率的相对偏差不会超过  $\frac{\pm \sigma}{10\ 014.1} = \pm 3.5\%$ . 如果这样的滤波器中心频率偏差是允许的,则说明在 RC 元件容差为 1%和 5%的情况下滤波器的合格率为 68%. 当允许的滤波器中心频率偏差越大,滤波器的合格率就越高. 例如当允许滤波器中心频率偏差增大为  $\pm 2\sigma$ ,由表 1 可知,这批滤波器的合格率上升为 95.5%. 反过来,如果认为相对偏差 3.5%太大,或者认为上述合格率太低,就必须采用精度更高的元件(比如电容、电阻精度都为 1%),注意这时元器件的成本相应要增加,此后再用直方图分析,得到如图 3 所示的结果,统计输出结果为:样本的平均值(mean)=10 050.3,标准偏差(sigma)=78.952 3,样本最小值(minimum)=9 856.81,样本最大值(maximum)=10 253.8,中位数(median)=10 052.5,10%分位数(10 th%ile)=9 944.01,90%分位数(90 th%ile)=10 142.9. 此时标准偏差 Sigma 为 78.952 3,较原先大大减小,表明此时滤波器中心频率取值分散性减小,产品性能改善很多. 这时,即使将滤波器中心频率允许偏差放宽到  $\pm 3\sigma$ ,其相对偏差也不会超过  $\pm 2.4\%$ ,且合格率可以提高到 99.7%,比元器件容差取 5%时大为改进,故利用蒙特卡罗直方图分析结果,再结合产品成本等因素为约束条件,就能合理设计元器件的容差.

3 最坏情况分析的 OrCAD/Pspice 实现

由于灵敏度不同,当电路中不同元器件分别发生变化,即使元器件值的变化幅度相同,但引起电路特性变化的绝对值会不同,且其变化的方向也可能不同. 当电路中多个元器件同时随机变化时,它们对电路特性的影响会相互起“抵消”的作用. 进行最坏情况分析时,是按引起电路特性向同一方向变化的要求,分别确定每个元器件的(增、减)变化方向,然后再使这些元器件同时在相应方向按其可能的最大范围变化,对电路特性来说,这就是一种最坏情况. 在这种情况下进行的电路分析就叫作最坏情况分析(Worst Case Analysis),简称 WC 分析. 图 4 为由集成运放构成的有源高通滤波器,其截至频率为 54 kHz,现用最坏情况分析它的频率响应.

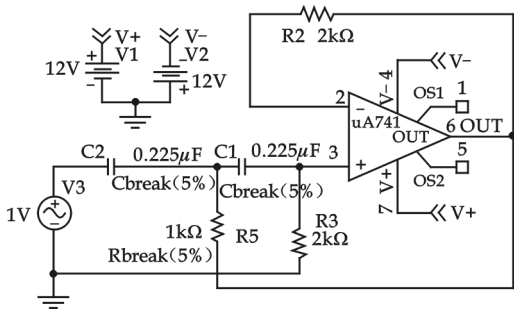


图 4 由集成运放构成的高通滤波器

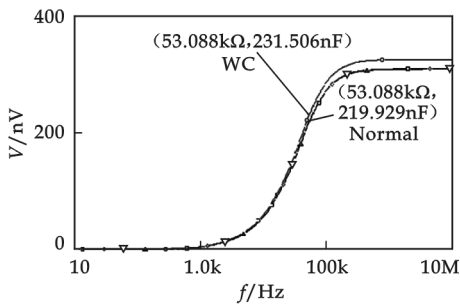


图 5 最坏情况分析结果

整理函数选为 YMAX,此时最坏情况被定义为使高通滤波器的频响在元器件容差范围内变化与标称值的频响幅度差为最大,并且使输出向增至最大的方向变化,即最坏情况以输出  $V(\text{out})$  的幅频特性曲线上最大值“变大”为最坏方向. 所以,图 5 中的最坏情况下频响曲线上的幅值总是大于标称值时的频响曲线上的幅值. 打开 \*.out 文件可以查阅到整理函数筛选出的总结数据:

```
SORTED DEVIATIONS OF V(out) TEMPERATURE =27.000 DEG C
WORST CASE SUMMARY
RUN MAX DEVIATION FROM NOMINAL
```

ALL DEVICES 16.3640E-09 higher at F = 9.7746E+06

(105.26% of Nominal)

该数据表明在频率为 9.7746E+06 Hz 时,电路的频响值与标称值下的频响值偏差达到最大,即最坏情况,是标称值情况下的 105.26%。图 5 中,WC 曲线是最坏情况时高通滤波器的频响曲线,Normal 曲线是元器件参数为标称值的情况下高通滤波器的频响曲线。由图 5 可看出,在最坏情况下滤波器的截止频率发生了偏移。值得注意的是只有电路特性在所有参数的容差范围之内相对于每个参数的变化都是单调时,最坏情况分析计算出的结果才是正确的,否则将导致错误的结果<sup>[1]</sup>。最坏情况分析不同于蒙特卡罗分析,它得到的是所有容差元件引起的电路性能指标的最大偏差,最大限度地决定了元件所能容许的误差。虽然实际生产中,这种情况出现的概率很小,是一种很保守的情况分析,但它对衡量产品的质量是非常重要的,即通过了最坏情况分析的设计其可靠性也是最好的,虽然对大批量生产的电子产品不一定是最经济有效的设计方案,因其对元器件质量要求可能过高,但对于航天、反应堆等一些风险较大的设备中的电路,通常要求零失效率,其成本往往不是第一位的考虑因素,故往往考虑最坏情况指导下的电路设计方案。

#### 4 结束语

应用 EDA 软件 OrCAD/PSpice 所提供的容差分析,即蒙特卡罗和最坏情况分析,在电子电路产品大批量投产前,按照元器件参数值的容差统计分布规律,模拟实际电路生产中元器件参数容差变化对电路性能的影响,可以为实际生产提供有意义的依据,如器件容差的确定、产品的成品率预测、性价比预测等,还可预见产品是否具有较好的可靠性,从而节省设计时间和降低设计费用,提高电子产品的设计效率,该方法最大的优点是用最低的元器件代价得到满足设计指标要求的电路特性。

#### 参考文献

- [1] 杨华中. 电子电路的计算机辅助分析与设计方法[M]. 北京:清华大学出版社,2008.
- [2] 李慧贞. 基于 PSpice 的电路灵敏度分析及其在电路设计中的应用[J]. 陕西科技大学学报,2005,(3):70-72.
- [3] 贾新章. 电子电路 CAD 技术——基于 OrCAD9.2[M]. 西安:西安电子科技大学出版社,2002.
- [4] 胡怡红. 林萃信号处理[M]. 北京:人民邮电出版社,1999.
- [5] 李宏伟. 容差分析仿真方法在某航空产品电路设计中的应用[J]. 航空兵器,2005,(6):43-46.
- [6] 刘春志,杜鑫,曾晨晖. 电路功能可靠性仿真分析技术[J]. 航天器环境工程,2009,(6):272-276.

## APPLICATION OF CIRCUIT TOLERANCE ANALYSIS IN CIRCUIT DESIGN BASED ON EDA TECHNOLOGY

LI Hui-zhen, LI Chun-xia

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

**Abstract:** Tolerance analysis was researched according to the EDA software of OrCAD/PSpice, then we can gain the influence on circuit performance because of component's tolerance deviation. The results plays a practical introductive significance on tolerance selection of circuit components, forecasts on ratio of qualified products and reliability of production. From these results, we can select the project of high reliability and low cost in order to optimize the design of circuit. The tolerance analysis and its results is illustrated through filter circuits based on OrCAD/Pspice.

**Key words:** tolerance analysis; OrCAD/Pspice; filter circuit; bar charts

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0111-03

# 埋弧焊机数字化改造硬件电路设计

王清龙, 潘厚宏, 张智明

(西南交通大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610031)

**摘要:**针对埋弧自动焊过程控制及焊接操作控制的特点和工艺要求,在 MZ-1250 晶闸管式埋弧自动焊机主电路的基础上,设计了以 TMS320F2812 为核心的埋弧焊数字控制系统,并设计了埋弧自动焊机数字控制系统的外围硬件电路,硬件电路主要包括焊接电流采样电路、同步和晶闸管触发电路及保护电路等. 本文重点阐述电路的设计思想、硬件结构及工作原理.

**关键词:**埋弧焊电源; 数字触发; DSP

**中图法分类号:**TG434. 1      **文献标识码:**A

## 0 前言

目前大多数埋弧焊机无论在结构上还是在焊机的控制模式上仍停留在以普通集成电路和分立元件为主的硬件模拟结构上,硬件线路复杂,结构不紧凑,各部分之间极易相互干扰,大大影响了设备的可靠运行,很难优化控制,越来越难以适应复杂焊接工艺的要求. 解决这一问题的关键在于数字化,智能化是焊机发展的一个总体趋势<sup>[1]</sup>.

随着工业的发展,对焊机性能的要求也越来越高. 为了保证焊接过程的稳定和达到良好的焊接工艺性,就必须对焊接过程的信息进行实时的提取与处理,这就要求控制系统有足够的速度、反应精度和灵敏度. DSP 强大的数据处理能力和快速运算能力为焊接信号的实时处理提供了物质基础,可使焊机迅速实现信息化、数字化、集成化,提高焊机的高技术含量,实现焊机的信息化控制.

本文针对埋弧焊机存在的问题,结合生产的实际需要,在 MZ-1250 焊机的基础上,采用 TI 公司的 TMS320F2812 DSP 作为三相全控桥式晶闸管埋弧焊电源的控制核心,利用 DSP 的片上 EV 模块实现了 6 只晶闸管的数字触发.

## 1 主电路及其控制系统结构

三相全控整流电路由 6 只晶闸管组成,共阴极组侧和共阳极组侧的各 3 只晶闸管相互换流,在电源的一个周期内获得 6 个换流的脉动波形. 三相全控桥整流电路在任何时刻都必须保证有两个不同组别的晶闸管同时导通才能构成回路,换流只在本组内进行,每隔 120°换流一次. 由于共阴极组与共阳极组的换流点相隔 60°,所以每隔 60°有一个元件换流. 同组内各晶闸管的触发脉冲相位差为 120°,接在同一相的两个元件触发脉冲相位差为 180°,而相邻两脉冲的相位差是 60°<sup>[2]</sup>. 控制电路由 TMS320F2812 及其外围电路组成,根据焊接工艺要求使用陡降外特性的电源,即电源的输出电压随电流上升而迅速下降,陡降外特性依靠电流反馈获得. 电弧电流经霍尔电流传感器采样后,输入信号调理电路

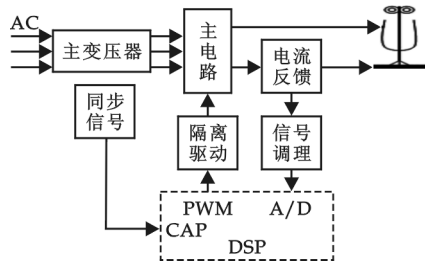


图 1 主电路及其控制系统结构

\* 收稿日期:2010-01-20

作者简介:王清龙(1983—),男,山东省潍坊市人,在读硕士生,研究方向:嵌入式系统在焊接设备中的应用



进行滤波隔离输入 DSP 的 ADC 模块,触发脉冲的基准信号由 3 路过零检测电路提供,触发脉冲由 DSP 的 EV 模块输出,分别触发 6 只晶闸管,实现晶闸管的数字触发。

## 2 信号调理电路

### 2.1 电流信号检测与调理电路

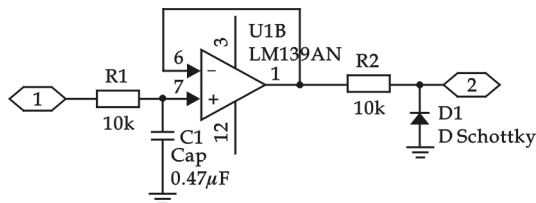


图 2 电流信号检测与调理电路

图 2 为电流信号检测与调理电路,采样调理电路部分仍只能采用模拟电路来实现。CS1000CF 型霍尔电流传感器的原边额定输入电流为 1 000 A,副边额定输出电压范围为  $4 \pm 1\%$  V,其供电由调理电路板提供,供电值为  $\pm 15$  V(允许供电范围  $\pm 12 \sim \pm 15 (\pm 5\%)$  V)<sup>[3]</sup>。由于所测信号为 1 000 A 时副边输出电压已经超过 F2812 片上 A/D 转换器的测量范围(0~3 V),为了保护片上 A/D,根据霍尔传感器手册提供参数(负载电阻  $\geq 10$  k $\Omega$ ),采用两个 10 k $\Omega$  电阻在 A/D 转换器采样前端对副边输出电压进行分压比为 0.5 的电阻分压,这样 1 000 A 对应的采样电压就降到了 2 V。从电流传感器输出的信号 1 首先经过了由 R1、C1 组成的低通滤波电路,滤除高频干扰信号,然后通过 U1 构成的电压跟随器,实现了电路前后两级的隔离。由于 2812 的 I/O 口输入电平必须低于 3 V,以防采样电压过高烧毁 DSP 芯片,因此在芯片引脚的输入前端加了一个稳压管 D1,使 AD 口输入的电压幅值不超过 3 V,从而保证了焊接电流值与 2 端口输出的电压值形成线性映射关系。

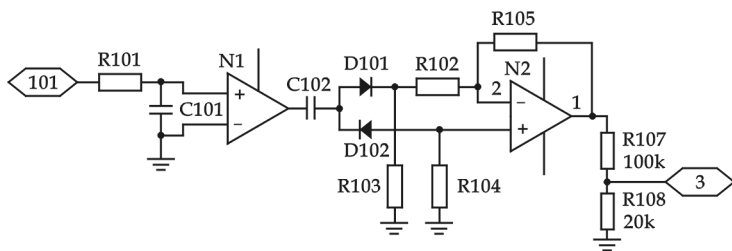


图 3 同步电路

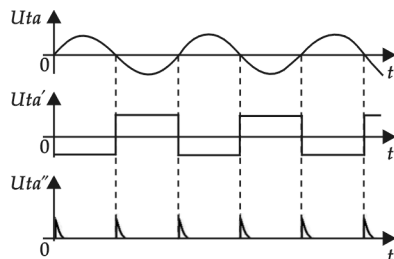


图 4 同步电路波形图

### 2.2 同步信号的获取及其相位关系

为保证触发脉冲与晶闸管电源电压之间的同步关系,需要从晶闸管电源电压取得能反映其频率和相位的信号<sup>[4]</sup>。控制电路有 3 路相同的同步电路,它的作用是将同步变压器 3 路互差  $120^\circ$  的正弦波转换为 3 路互差  $120^\circ$  的锯齿波。由于 3 路电路相同,故只分析其中的 1 路。同步变压器的电压输入到 101 端口,输入的同步信号  $U_{ta}$  是正弦波,如图 3 所示, $U_{ta}$  通过 R101、C101 阻容滤波电路可消除电网中叠加在正弦波上的毛刺,运算放大器 N1 工作在开环状态,作为零比较器用,将正弦波  $U_{ta}$  整流成  $U_{ta}'$ 。图中 C102 与 D101、R103 与 D102、R104 组成两套微分电路,分别对  $U_{ta}'$  的上升沿和下降沿微分。当  $U_{ta}'$  上升时,二极管 D101 处于反压状态而截止,电阻 R103 上无电压,则 N2 的反相端输入为零,D102 处于正压状态而导通,电阻 R104 上产生正脉冲,此时 N2 为同相放大器,输出电压  $U_{ta}''$  为正脉冲。当  $U_{ta}'$  下降时,与前述过程正好相反,二极管 D102 截止,二极管 D101 导通,在 R103 上产生负脉冲,电阻 R104 上的电压为零,此时 N2 为反相放大器,输出电压  $U_{ta}''$  也为正脉冲。由于 D101、D102 的隔离作用,使正脉冲加在 N2 同相端输入,负脉冲加在 N2 反相端输入,相当于进行绝对值变换。结果使运放 N2 的输出为二倍频于输入正弦波的正脉冲信号。由于所用同步电路是原焊机的同步锯齿波电路的一部分,而 DSP 的 GPIO 复用管脚输入电平必须低于 5 V,由电阻分压使其脉冲峰值低于 3 V,当同步变压器线电压过零时就在 3 端口输出一个上升沿信号到 DSP 的捕捉脚,即对应于同步变压器正弦波每次过零时产生一个同步上升沿脉冲信号  $U_t''$ ,如图 4 所示。DSP 的捕获单元捕获到方波信号的上升沿时,系统产生中断请求,作为移相脉冲触发的起点。同步信号的采集可以通过两种方式即单相同步方式和三相同步方式。三相同步方式虽然增大了硬件开

销,增加了软件的复杂性,但是防止了丢失一个同步信号而造成整个周期无脉冲输出的情况发生,大大提高了系统的可靠性,因此本文采用的是三相同步方式。

主电路变压器原边及同步变压器为星形接法,次边变压器为三角形接法. 由相位关系推知,当同步变压器线电压过零时,正好对应着次边相电压的自然换相点. 为简化编程的复杂性,原焊机的双窄脉冲触发改为宽脉冲触发,相应的主电路晶闸管连接也配合做了改动。

### 3 脉冲输出及隔离驱动

#### 3.1 隔离驱动

图 5 为驱动隔离电路,由于数字化电源是一个十分复杂的模拟/数字、高压/低压、高频/低频的混合电路,而且弧焊电源的工作环境十分复杂,工况较为恶劣,各种干扰很多,此干扰对控制系统的性能与稳定有很大的影响,所以在采集信号处采用霍尔器件实现主电路与控制电路的电器隔离,在控制电路板与调理电路板、触发电路与主电路之间采用光耦隔离。

传统的隔离驱动方法是脉冲变压器隔离,采用脉冲变压器虽然电路简单,但是脉冲变压器能量集中在脉冲前沿,适合应用于双窄脉冲的耦合隔离而不适合于宽脉冲的耦合隔离,故本设计中采用了光电耦合隔离. 由 DSP 发出的触发脉冲一般为 TTL 电平的,不能直接驱动晶闸管,因此需要对触发脉冲进行隔离、变换和放大. 本文的系统采用的是三相全控桥式整流电路,有 3 个结构完全相同的脉冲功率放大线路,每组脉冲放大电路原理图如图 5 所示. 由于输入输出逻辑关系相反,故在后续电路中需要加反相器,以保证逻辑关系一致. 光电隔离器中的发光二极管所需的工作电流一般为 10~15 mA,难以直接驱动它,TMS320F2812 的 I/O 口高电平最大能提供—4 mA 的拉电流,低电平最大能提供 4 mA 的灌电流<sup>[5]</sup>,故在 6N137 光耦的前端应加相应的驱动电路,驱动电路采用的是六同相缓冲器 CD4050,CD4050 能提供典型值高电平—8 mA 的拉电流和低电平 48 mA 的灌电流,这样就保证了后级的光耦能正常工作,并保证了逻辑关系一致及其驱动能力. 因为触发信号与控制电路采用了光耦作为电气隔离,光耦隔离后的信号不能提供足够大的门极触发电流,为了保证触发信号能正确触发晶闸管,触发方式为先触发一个小功率晶闸管(CR02AM-8A),该小功率晶闸管触发后提供符合主回路晶闸管触发要求的控制信号,以触发主回路上的晶闸管。

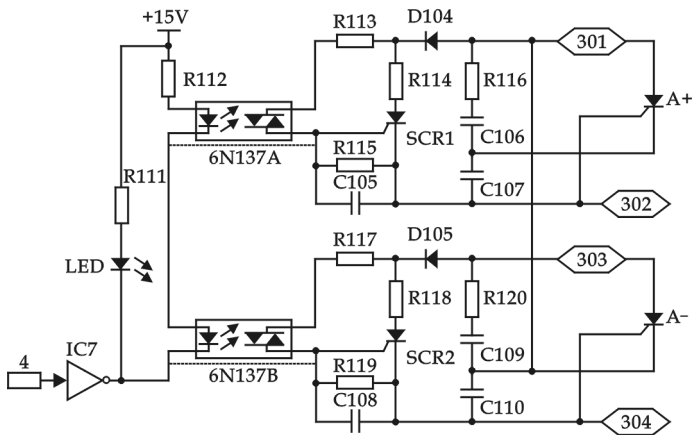


图 5 驱动隔离电路

3.2 脉冲输出

DSP 开总中断,使 3 路捕捉中断,每隔 3.3 ms 就会响应一次中断. 根据捕捉的不同中断启动相应的定时器开始计数,以大于 60°脉宽(实际编程时取 80°)触发对应的晶闸管,实现晶闸管的数字触发,从而获得陡降外特性. 图中 4 端口是由 T1PWM-T3PWM 输出的宽脉冲,经过隔离驱动放大后触发对应的晶闸管。

### 4 结束语

以 DSP 为核心的控制系统实现了埋弧焊电源控制电路由模拟式到数字化的真正转变,而 DSP 优异的性能将在弧焊电源数字化控制系统中具有广泛的应用前景和优势. 整个系统具有复杂度低、集成化程度高、生产调试容易的特点,响应时间快,实时性好,通过改动程序可以适应不同的外特性电源,控制策略灵活,具有良好的通用性。

(下转第 117 页)



\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0114-04

# 基于有限元法的玻璃啤酒瓶应力分析

樊爱珍

(陕西工业职业技术学院基础部, 陕西 西安 712000)

**摘要:**利用有限元分析软件对两种普通啤酒瓶建立了精确的模型,在内压力的情况下对其进行静力分析,得到了啤酒瓶应力的分布情况,并分析了啤酒瓶在销售和消费过程中出现炸裂的原因,在此基础上对啤酒瓶进行了结构优化,这对新型啤酒瓶的研制具有一定的参考价值。

**关键词:**有限元分析; 啤酒瓶; 应力; ANSYS; 结构优化

**中图法分类号:**TH123+.4      **文献标识码:** A

## 0 引言

从目前国内啤酒生产厂家来看,采用玻璃瓶装的占绝大多数(超过 95%)。玻璃瓶作为周转瓶能够多次使用,而且玻璃容器各种各样的形状、大小和颜色对用户都颇具吸引力。

啤酒瓶是受压容器,为易碎品,在啤酒瓶包装车间的洗瓶、压盖和杀菌等工序中容易炸裂,此外在销售和消费过程中也经常发生炸裂。啤酒瓶爆炸的原因很多,其根本原因在于啤酒瓶强度不够。啤酒瓶内由于二氧化碳气体的存在,常保持着内压,温度升高则内压上升。因此,研究罐装啤酒瓶在内压力作用下的应力分布,改进其造型结构,增加其强度,对于提高啤酒瓶的使用寿命,避免啤酒瓶的突然爆炸,进而控制啤酒瓶的数量,减少环境污染具有重要的社会意义,又有其潜在的经济价值。

啤酒瓶按瓶型式分有溜肩和端肩两种,按容量分为 355 mL 和 640 mL,本文就此两种瓶型进行了分析。

有限元分析是将机械结构系统转化成由节点及元素所组合的有限元模型,该有限元模型与机械结构系统的几何外形一致。有限元模型的建立是将结构转换成许多节点和元素相连接,通过点、线、面、体积,先建立结构系统的几何外形,再通过 360 度的旋转得到实体模型。ANSYS 作为一个成功的有限元分析软件,在机械、电机、土木、电子以及航空领域得到了广泛的应用。在机械结构分析方面,从静力分析、模态分析、谐振响应分析、瞬态动力分析到结构疲劳分析都可以非常好地完成<sup>[1-3]</sup>。

## 1 建立啤酒瓶的有限元模型与求解

### 1.1 几何模型的建立

通过精确测量啤酒瓶的外形尺寸,结合啤酒瓶的设计规范和理论得到其原始几何尺寸。当节点建立完成后,必须使用适当的元素,将结构按照节点连接成元素,进而建立有限元模型(如图 1、图 2 所示)。

### 1.2 有限元模型的求解

有限元法的思想是“化整为零,集零为整”,它将模型划分成连续的单元网格,单元之间通过节点连接,单元内部的待求量可由节点之间通过选定的函数关系插值求得,简单的单元形状易于由平衡关系或能量关系建立节点之间的方程,给定边界条件便可求解。单元划分越细,计算结果越精确。

本文将两个几何模型在 ANSYS 中网格化生成有限元模型,大约生成几万个单元。为了计算的方便,利用其轴对称性,本文取其四分之一模型进行分析,约束瓶口端面 Y 方向的移动,约束对称面上的相对

\* 收稿日期:2010-03-12

作者简介:樊爱珍(1967—),女,陕西省咸阳市人,讲师,硕士,研究方向:包装工程



图 1 溜肩瓶节点的建立



图 2 端肩瓶节点的建立

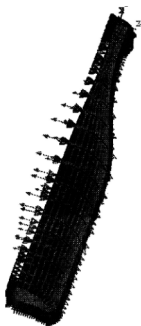


图 3 溜肩瓶模型的建立



图 4 端肩瓶模型的建立

移动,从而得到模型的约束条件(如图 3、图 4 所示).

根据文献[4]、[5],罐装啤酒瓶的内压主要是由含二氧化碳的液体引起的,而跟液体的重力产生的压力无关.本文对 640 mL 溜肩瓶用 0.5 MPa 压力作用于瓶体内表面,对 355 mL 端肩瓶用 0.4 MPa 压力作用于内表面,用来模拟实际的罐装内压<sup>[6]</sup>,在计算机上进行分析之后可以得到其应力分布图.

本文采用的玻璃材料物理参数为:杨氏模量  $E=67.7\text{ GPa}$ ,泊松比  $\mu=0.24$ .



图 5 溜肩瓶应力分布

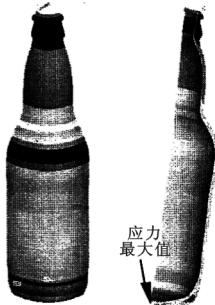


图 6 端肩瓶应力分布

表 1 应力最大值分布列表(溜肩瓶)

| 应力方向 | SX            | SY            | SZ            | SXY           | SYZ           | SXZ           |
|------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 节点号  | 1 992         | 2 364         | 1 992         | 1 125         | 1 276         | 1 933         |
| 最小值  | -0.155 04E+07 | -0.156 00E+07 | -0.597 06E+06 | -0.585 79E+06 | -0.239 85E+07 | -0.965 41E+06 |
| 节点号  | 1 909         | 1 972         | 1 772         | 1 957         | 1 959         | 1 946         |
| 最大值  | 0.461 46E+07  | 0.260 47E+07  | 0.481 57E+07  | 0.136 86E+07  | 0.128 91E+07  | 0.463 28E+06  |

表 2 应力最大值分布列表(端肩瓶)

| 节点号 | 3             | 3             | 3             | 75            | 751           | 1 335         |
|-----|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 最小值 | -0.107 89E+08 | -0.540 29E+07 | -0.107 92E+08 | -0.302 35E+07 | -0.302 35E+07 | -0.442 17E+07 |
| 节点号 | 1             | 263           | 1             | 268           | 667           | 6 256         |
| 最大值 | 0.113 95E+08  | 0.639 50E+07  | 0.114 04E+08  | 0.416 54E+07  | 0.416 54E+07  | 0.324 76E+07  |

由计算结果(表 1、表 2)可以看出,溜肩瓶在瓶口和瓶颈处的应力分布值较小,肩瓶处开始变大,到了瓶身处应力变得很大,而在瓶底的过渡处应力分布较小. 在这个连续变化中,瓶的内表面比外表面的应力分布要大,在瓶底的内表面中心处应力达到了最大值,而在瓶底与瓶身的过渡处的内表面应力分布也是很大的(如图 5 所示).

作为比较,我们从端肩瓶可以看出,应力分布值在瓶口、瓶肩和瓶身的过渡处、瓶身和瓶底的过渡处是比较小的,而在瓶身以及瓶肩和瓶颈的过渡处分布着较大的应力值(如图 6 所示).

## 2 分析与优化

### 2.1 计算结果的分析

(1)由图 5、图 6 的应力分布图可以看出,两种瓶型的应力最大点都在瓶底的中心点. 对于溜肩瓶而言,较大的应力分布区在瓶身,这完全是由内压力产生的应力分布. 根据文献及网上的报道,由内压引起的破损或者爆炸产生的放射状裂纹比较多,而且压力越高裂纹越多,破损的区域集中在瓶身处. 因为瓶底的厚度比瓶身大,强度较大,而且瓶底产生的应力主要是压应力,瓶身的应力是拉应力,所以破损主要集中在瓶身,这和文献的结论是一致的<sup>[7-9]</sup>. 对于端肩瓶而言,应力的集中区域在瓶底和瓶肩处. 比较端肩瓶和溜肩瓶可以看出,瓶颈与瓶身的过渡越光滑,曲率半径越大,在瓶肩处产生的应力集中就越小,因而改善瓶身和瓶肩的结构,加强其强度对防止啤酒瓶的爆炸是非常有必要的.

(2)由表 1、表 2 可见,端肩瓶的应力最大值在 10 MPa 左右,溜肩瓶的最大应力在 4 MPa 左右,可见溜肩瓶比端肩瓶的应力最大值要小一些.

### 2.2 优化设计

为了克服溜肩瓶较大应力分布在瓶身的缺点,本文在溜肩瓶的瓶身外表面加了两道环形凸带(如图 7、图 8 所示). 经求解表明,其瓶身应力分布值普遍减小了,整个瓶体的应力分布更均匀,在瓶体外表面应力的减小值是很显著的,在内表面应力的分布也更加连续,相对值差别变小了,应力最大处也由瓶底中部移到瓶底与瓶身的连接处. 加强环利于贴标签,其造型与实现也非常容易,所以无论从理论上还是从实际的工艺生产上来说,这都是比较好的强度提高措施. 环形加强环能够在啤酒瓶相互撞击时产生缓冲作用,这对防止啤酒瓶的相互冲击产生的破损尤其有非常显著的效果.

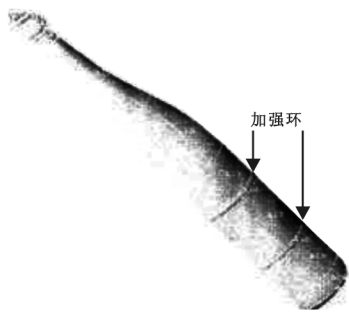


图 7 结构优化模型



图 8 优化后应力的分布

对于玻璃材料,其抗拉许用应力远远小于抗压许用应力,前者大约是后者的十分之一左右,所以研究玻璃瓶的强度问题只要考虑其拉应力的分布即可. 玻璃破损时,通常是从玻璃表面上的伤痕开始破裂的,这称为破坏起点.

啤酒瓶的爆炸问题是由于啤酒瓶的强度不够引起的,而其最根本的原因在于瓶体微裂纹的存在. 在啤酒瓶的使用及回收过程中,剧烈的相互撞击经常发生,频繁的撞击使得啤酒瓶产生微裂纹和疲劳破坏,于是再次使用时只要有一点外界因素(如物理冲击、温度突然改变引起的热冲击等)就会引起破裂或者爆炸,这样的啤酒瓶被人们称为“啤酒炸弹”. 本文认为,要使啤酒瓶在使用过程中不产生突然爆炸,危害人身安全,就必须采取措施避免微裂纹的出现和疲劳破坏. 为了提高加强环的缓冲性能,可以在环上进行压花处理,使瓶体的相互撞击被加强环缓解掉,避免瓶身其它部位的撞击,这样不仅能够避免微裂纹的出现,也能

防止相互撞击产生的疲劳破坏。

参考文献

[1] GB4544-1996. 包装国家标准汇编 4[S]. 北京:中国标准出版社,1997:448-453.  
[2] 唐志祥. 包装材料与实用包装技术[M]. 北京:化学工业出版社,1996:576-592.  
[3] 陈祖云,曾秉芳. 包装材料与容器手册[M]. 广州:广东科技出版社,1998:510-516.  
[4] [美]M·贝克主编,孙荣芳译. 包装技术大全[M]. 北京:科学出版社,1992:92-97.  
[5] 金潇明. 玻璃瓶的强度分析与计算[J]. 包装工程,1998,19(3):11-14.  
[6] 徐自劳,郑百哲. 中国包装工程手册[M]. 北京:机械工业出版社,1996:287-305.  
[7] 刘 工,赵炎为. 包装测试技术[M]. 长沙:湖南大学出版社,1989:256-260.  
[8] [日]日本包装技术协会编,菜少玲等译. 包装技术手册[M]. 北京:机械工业出版社,1994:578-584.

ANALYZING OF STRESS IN BEER BOTTLE  
BASED ON FINITE ELEMENT METHOD

FAN Ai-zhen

(Department of Basic, Shaanxi Polytechnic Institute, Xianyang 712000, China)

**Abstract:**Two accurate models of common beer bottles are built by finite element analyzing software ANSYS. With internal stress on them, their static pressures are analyzed to clearly show the stress distribution. From the perspectives of sales and consumption, reasons for explosion of beer bottles are put forward, based on which the structure of beer bottles can be optimized which can serve as a reference for the development of new beer bottles.

**Key words:**finite element analysis; beer bottle; stress; ANSYS; structure optimization

(上接第 113 页)

参考文献

[1]刘 嘉,殷树言,丁京柱. 数字化焊机及其特点[J]. 电焊机,2001,31(6):8-10.  
[2]殷树言,耿 正,刚 铁. 晶闸管整流弧焊机的设计与调试[M]. 北京:机械工业出版社,1997:99-101.  
[3]李翰麟. 基于 DSP 的埋弧焊电源控制系统设计[D]. 成都:西南交通大学硕士学位论文,2009:57-58.  
[4]杜海江,石新春. 相序相位自适应相控整流器原理分析及实现[J]. 电工技术学报,2005, (2):105-109.  
[5]Texas Instruments Incorporated 著,张卫宁译. TMS320C28x 系列 DSP 的 CPU 与外设(上)[M]. 北京:清华大学出版社,2004:5-6.

HARDWARE DESIGN ON THE DIGITAL CONTROL  
SUBMERGED ARC WELDER

WANG Qing-long, PAN Hou-hong, ZHANG Zhi-ming

(School of Materials Science and Engineering, Southwest JiaoTong University, Chengdu 610031,China)

**Abstract:**According to the characteristic of SAW, this paper designed the digital control system for SAW on the base of the main circuit of MZ-1250 SCR automatic SAW machine, and the control core was TMS320F2812. The paper had designed the system circuit for the digital control system for submerged-arc welding machine. The system circuit contained welding current sampling circuit, synchronization and trigger circuit, protection circuit, etc. In this paper, the design idea, hardware architecture, working principles were explained.

**Key words:**submerged-arc welding power; digital pulse; DSP control

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0118-04

# 基于 LPC922 单片机和 I<sup>2</sup>C 总线的低功耗万年历的设计

张攀峰

(陕西科技大学电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**介绍了一种低功耗万年历的设计,该系统以 LPC922 单片机和 I<sup>2</sup>C 总线为核心,通过硬件和软件编程来实现万年历和低功耗的功能,该系统结构简单、实现方便,具有一定的实用价值.

**关键词:**I<sup>2</sup>C 总线; P89LPC922 单片机; 万年历; FM3104

**中图法分类号:**TP273+.5      **文献标识码:** A

## 0 引言

万年历是实现时、分、秒等数字显示的计时装置,广泛用于家庭、车站、机场、码头、办公室等公共场所,成为人们日常生活中不可或缺的必需品. 由于数字集成电路的发展和石英晶体振荡器的广泛应用,使得数字钟的精度远远超过老式钟表. 钟表的数字化给人们的生产、生活带来了极大的方便,而且大大扩展了钟表原先的报时功能,诸如定时自动报警、按时自动打铃、时间程序自动控制、定时广播、自动起闭路灯、定时开关烘箱、通断动力设备,甚至各种定时电器装置的自动启用等,都是以钟表数字化为基础的. 因此,研究万年历及扩大其应用有着非常现实的意义. 为此,我们设计出了基于 LPC922 单片机的低功耗万年历,经验证完全实现了万年历的基本功能,而且功耗仅为  $\mu\text{A}$  级,满足了实际需要.

## 1 硬件设计

### 1.1 总体设计

众所周知,万年历是实现时、分、秒等数字显示的计时装置,数字式万年历的设计主要从万年历功能的实现和降低功耗两个方面进行. 万年历功能的实现通过一般的单片机就可以方便地实现,而对于低功耗的设计则要结合整个系统的硬件和软件来考虑. 在硬件方面,我们选用了低功耗的单片机 LPC922,结合具有 I<sup>2</sup>C 总线接口的时钟芯片 FM3104 及 LCD 驱动器 PCF8576,其硬件框图如图 1 所示. 软件上系统实现间断性工作,在大部分时间系统处于掉电模式之下,看门狗会产生定时中断唤醒 CPU.

### 1.2 I<sup>2</sup>C 总线相关介绍

NXP 半导体公司(原 Philips 半导体)于 20 多年前发明了一种简单的双向二线制串行通信总线,这个总线被称为 Inter-IC 或者 I<sup>2</sup>C 总线. 目前 I<sup>2</sup>C 总线已经成为嵌入式应用的标准解决方案,被广泛应用于各式各样基于微控器的专业、消费与电信产品中,作为控制、诊断与电源管理的总线. 多个符合 I<sup>2</sup>C 总线标准的器件都可以通过同一条 I<sup>2</sup>C 总线进行通信,而不需要额外的地址译码器. 由于 I<sup>2</sup>C 是一种两线式串行总线,因此简单的操作特性是其成为



图 1 低功耗万年历系统框图

\* 收稿日期:2010-02-15

作者简介:张攀峰(1975—),男,陕西省武功县人,讲师,硕士,研究方向:控制理论与控制工程

业界标准的关键因素<sup>[1]</sup>.

I<sup>2</sup>C 总线只需要由两根信号线组成,一根是串行数据线 SDA,另一根是串行时钟线 SCL. 在系统中,I<sup>2</sup>C 总线的典型接法如图 2 所示,其中 Master 和 Slave 分别代表主、从机,R<sub>p</sub> 是为了保证具有 I<sup>2</sup>C 总线器件的 SDA 和 SCL 漏极开路的上拉电阻,注意连接时 Master 和 Slave 需要共地. 关于 I<sup>2</sup>C 总线的信号及时序定义、数据传送的起始与停止、数据传送的格式等详见参考文献[2、3].

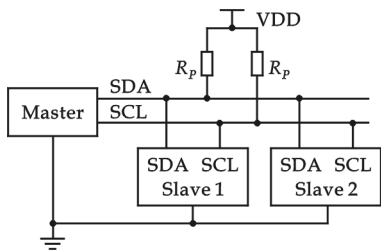


图 2 I<sup>2</sup>C 总线配置

1.3 LPC922 单片机介绍

LPC900 系列单片机是 NXP(原 PHILIPS)半导体公司推出的基于 80C51 内核的 Flash 单片机<sup>[4、5]</sup>,它采用先进的 2-CLOCK 技术,执行指令速度是传统 80C51 的 6 倍,主要集成了字节方式的 I<sup>2</sup>C 总线、SPI 接口、UART 通信接口、实时时钟、E<sup>2</sup>PROM、A/D 转换器等一系列有特色的功能部件,有可配置的片内振荡器及其频率范围和 RC 振荡器选项(通过用户可编程 Flash 配置位选择),选择 RC 振荡器(出厂时校准到±1%)时不需要外接振荡器件,振荡器选项支持的频率范围为 20 kHz~18 MHz(最大),可选择 RC 振荡器选项并且其频率可进行很好的调节. 操作电压范围为 2.4~3.6 V,I/O 口可承受 5 V(可上拉或驱动到 5.5 V),P89LPC922 有 8 个 I/O 口(P0.3~P0.7、P1.4、P1.6、P1.7),各口驱动电流可达 20 mA,软件开发方便,支持 ISP/ICP/IAP 等多种编程方式,应用广泛. ICP 编程方式仅需 5 根口线:VDD、VSS、RESET、P0.4(PDA)、P0.5(PCL),其引脚图如图 3 所示.

1.4 电源电路的设计

电源芯片选用 SP6201,SP6201 是 CMOS LDO 器件,适用于要求高精度、操作方便的场合,其中 D2 的作用是防止输入负向电压(利用二极管的单向导电性),发光二极管 D1 为电源指示灯,C1、C2 起到抗干扰作用,C1 滤除低频,C2 滤除高频. +5 V 电源由 USB 接口提供,经过电源芯片 SP6201 转换为 3.3 V 电源,整个系统由 3.3 V 电源供电. 选择低的电源电压 3.3 V,这样能够充分保证单片机和外围器件的低电压低功耗的特性,其电路如图 4 所示.

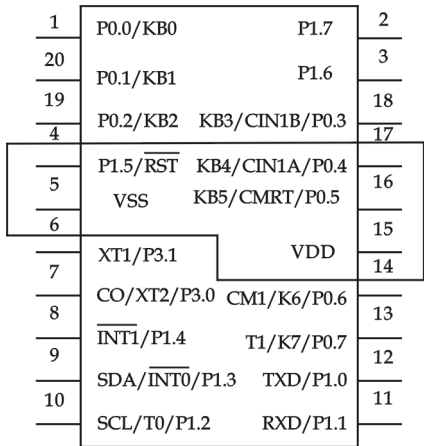


图 3 P89LPC922 ICP 编程相关引脚图

1.5 单片机控制电路的设计

系统设计时,采用 LPC922 的内部晶振,单片机内部自动复位,3.3 V 电源供电,其电路图如图 5 所示.

1.6 时钟电路设计

FM3104 外接 32.768 kHz 晶振,0.1 F 电容作为后备电池,I<sup>2</sup>C 总线的器件 SDA 和 SCL 管脚都是漏极开路(或集电极开路)输出的结构. 因此实际使用时 SDA 和 SCL 两根信号线都必须加上拉电阻 R<sub>p</sub> (Pull-up Resistor),上拉电阻一般取值 3~10 kΩ,此处选用 10 kΩ 的上拉电阻,其电路如图 6 所示.

1.7 显示电路的设计

PCF8576 为带有 I<sup>2</sup>C 总线接口的字符式 LCD 驱动/控制器,它有 4 个背极输出和 40 个显示段输出,因此,最多可驱动 160 个 LCD 显示段. PCF8576 可以级联以适应驱动较大规模的 LCD 显示器,通过 I<sup>2</sup>C 总线接口除了可以与具有 I<sup>2</sup>C 总线接口

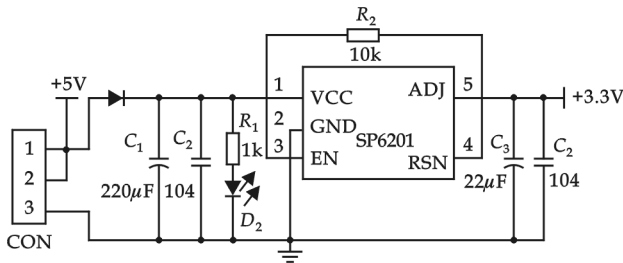


图 4 电源电路图





C51 语言,这两种编程语言各有优势. C51 语言编程越来越成熟,并成为了行业编程语言的趋势,因此本设计选用 C51 程序设计语言. 系统的主程序包括对 P89LPC922、FM3104 和 PCF8576 的初始化、按键值的获取以及显示模式的选择, Set-Focus, DispState 为状态标志位,通过键盘设置改变其状态,从而实现万年历工作状态的切换. CPU 平时处于掉电状态,看门狗定时唤醒 CPU. 系统主程序流程图如图 8 所示<sup>[6]</sup>.

3 结束语

本系统以 LPC922 单片机和 I<sup>2</sup>C 总线为核心,通过硬件和软件编程来实现万年历和低功耗的功能,该系统结构简单、实现方便,经有关部门测试,该系统计时准确,整个系统的功耗做到  $\mu\text{A}$  级别,在实际中有很高的实用价值.

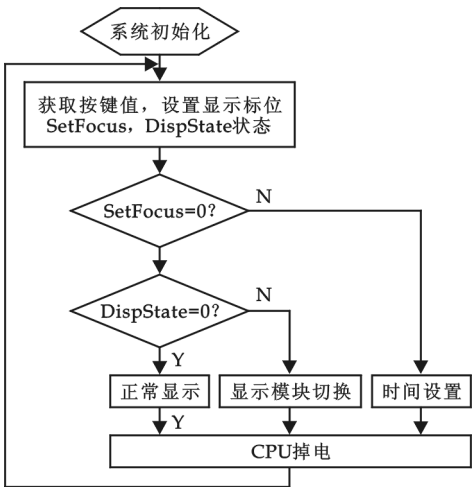


图 8 系统主程序流程图

参考文献

[1] I<sup>2</sup>C 总线概要(产品应用手册)[R]. 广州周立功单片机发展有限公司,2006:11.  
[2] 何立民. I<sup>2</sup>C 总线应用系统设计[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,1995:78-91.  
[3] 周立功. LPC900 系列 Flash 单片机应用技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2005:33-42.  
[4] 李朝青. 单片机原理及接口技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2005:43-72.  
[5] 李 军. 51 系列单片机高级实例开发指南[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2004:36-47.  
[6] 谭浩强. C 语言程序设计(第二版)[M]. 北京:清华大学出版社,1999:26-59.

DESIGN OF LOW POWER LOSS PERPETUAL  
CALENDAR BASED ON LPC922 MCU AND I<sup>2</sup>C BUS

ZHANG Pan-feng

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

**Abstract:** The paper describes in detail a kind of low power loss perpetual calendar's designs, the system takes LPC922 microcontroller and I<sup>2</sup>C bus as the core, it can realize perpetual calendar's and the low power loss functions through the hardware and the software program, the system is simple and easy to achieve. Therefore, in practice there is great practical value.

**Key words:** I<sup>2</sup>C bus; P89LPC922 MCU; calendar; FM3104

文章编号:1000-5811(2010)02-0122-05

# 基于嵌入式 TCP/IP 技术的 网络型多媒体中控器设计

李 庆

(武警成都指挥学院, 四川 成都 610213)

**摘 要:**针对现阶段高校多媒体教室使用管理中存在的问题,以 C8051F020 单片机为控制核心并运用嵌入式 TCP/IP 技术设计一台网络型多媒体中控器.该中控器具有多路音视频源的输出切换功能,能通过中控器面板实现设备总电源的关闭操作、投影机的开关操作、电动投影幕的升降操作以及其他多媒体设备的常见操作.系统通过 MFRC522 芯片及其外围电路实现非接触式 IC 卡的读卡功能,从而辨识使用者的身份,并利用 CP2200 以太网控制芯片和嵌入式 TCP/IP 协议栈实现中控器与远程监控计算机的数据通信功能.

**关键词:**嵌入式系统; TCP/IP; 多媒体集中控制; 多媒体教室

**中图法分类号:**TP37      **文献标识码:**A

## 0 引言

随着多媒体技术与信息技术在教学中的普及,多媒体教室已成为各大高校的主要教学场地,其管理的好坏将直接关系到课堂知识的传授效果和学校的教学质量.早期的多媒体教室主要是将各类教学设备进行简单的连接,这样的方案易造成使用及管理不便并存在安全隐患.为解决以上问题,很多高校在多媒体教室中安装了多媒体中控器,这种中控装置利用了集中控制的原理,可以将多媒体教室中所有教学设备的控制使用权进行集中的管理,使原本相对独立的多种多媒体教学设备变成了一个可以统一控制管理的系统.多媒体中控器能一定程度地解决多媒体教室的使用问题,但是仍然不能有效解决多媒体教室的远程管理等问题.

为规范高校多媒体教室的使用秩序,需要各教室的中控装置不单能管理本教室的教学设备,还能识别使用者身份以及为管理人员实现远程监控提供网络通信功能.因此,构建一套具有身份识别功能、基于校园网络的多媒体中控系统是解决现阶段多媒体教室使用及管理问题的优选方案.

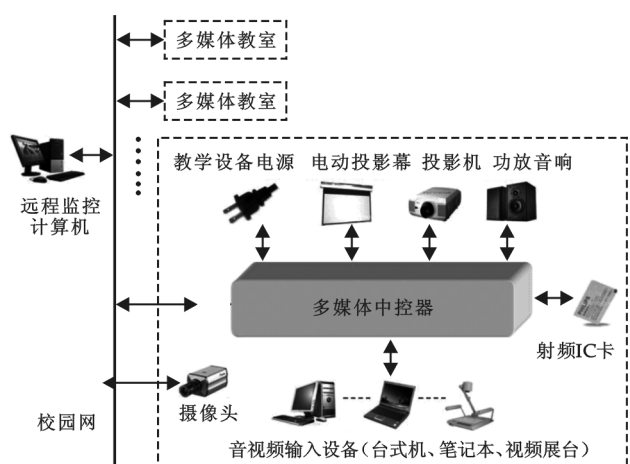


图 1 系统工作原理

## 1 系统工作原理

本文所设计的多媒体中控器以常用多媒体教学设备为控制目标,运用射频 IC 卡进行使用者身份识别,并通过嵌入式 TCP/IP 技术使中控器与远程监控端进行网络通信,以实现在远程监

\* 收稿日期:2009-12-24  
作者简介:李 庆(1979—),男,四川省成都市人,讲师,硕士,研究方向:嵌入式系统

控计算机上对接入校园网的所有多媒体教室进行监控,系统工作原理如图 1 所示。

中控器在锁定状态下切断除自身外所有教学设备的电源,这时候任何多媒体教学设备均不能使用。教师在授课前通过射频 IC 卡进行身份确认后,中控器接通其余设备的电源,此时,教师可开启并操作所需要的多媒体教学设备。授课结束,教师在关闭教学设备后关闭中控系统,使系统再次进入锁定状态。

若教师在授课前忘记携带射频 IC 卡,可以通过电话联系远程监控室,管理人员可通过网络远程解除申请人所在教室中控器的锁定状态。

各多媒体教室需要在适当位置安装视频监控设备,使之能兼顾教学秩序与教学设备的管理。管理人员可以定时在远程监控端通过摄像头了解各教室多媒体设备的使用情况,当出现教师在授课后忘记关闭中控系统或出现非法使用的情况,管理人员可以远程切断设备电源,重新锁定中控系统。

## 2 系统硬件设计

(1)硬件构架。考虑到系统成本及效率,中控器选择 Silabs 公司的 C8051F020 单片机作为控制核心。外围电路主要分为 3 个模块:设备控制模块、射频读卡模块、网络通信模块,其中设备控制模块又由控制面板、开关控制以及音视频切换 3 部分组成。硬件系统框图如图 2 所示。

(2)设备控制电路。设备控制模块包括控制面板、开关控制以及音视频切换 3 部分电路组成。控制面板负责输入操作信息。开关控制电路负责对设备电源、投影机、电动投影幕、音响等进行开关控制操作。音视频切换电路根据键盘操作使系统切换到相应的音频源和视频源。以上三者共同构成设备控制模块,实现对多媒体教学设备的管理控制。设备控制电路如图 3 所示。

控制面板是中控系统的输入设备,其原理是一个带输出中断信号的矩阵键盘。教师可以通过面板上的键盘控制设备开关并调整其工作状态。除按键外,面板上还预留了射频 IC 卡的感应区域。多媒体教室通常会将计算机以及中控器嵌入安装于讲桌内部,所以一些常用接口线也需要从控制面板引出,例如笔记本音视频输入、台式机外接 USB 等接口。控制面板外观如图 4 所示。

开关控制电路主要实现对具体多媒体设备进行开关及调节操作,其中单片机 P3.0 口外接 ULN2003A 驱动电路驱动一个继电器来实现 220V 电源的开关。中控系统初始化完成后,P3.0 口为低电平,除中控器外的设备电源都是切断的,教学设备不可用,中控器处于锁定状态。当系统读取到合法射频卡或网络收到开启信号后,P3.0 口置高电平,设备总电源开启,教师可以自由使用相关教学设备。

电动投影幕的升降主要由管状电机控制。根据管状电机控制原理,系统分配单片机 P3.1 与 P3.2 口作为控制信号。该信号经 ULN2003A 驱动后控制继电器工作,从而实现对电动投影幕的控制。单片机 UART0 通过 MAX3232 进行电平转换后接入投影机的 RS-232 串口,中控器通过向该串口发送控制码来实现对投影机的开关控制。

投影机通常在关闭后散热风扇也会继续工作一段时间,应用过程中若直接关闭电源不利于设备的保养。一般有两种解决方法,一是单独设置电路对投影机电源进行延时关闭;二是让其电源一直处于接通状

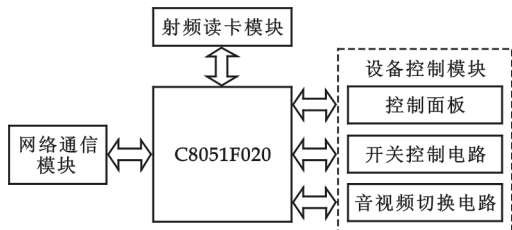


图 2 硬件系统框图

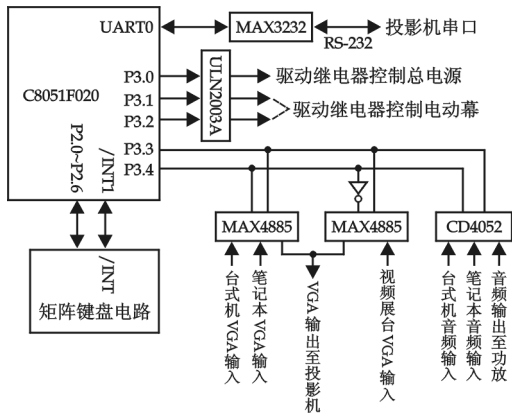


图 3 设备控制电路

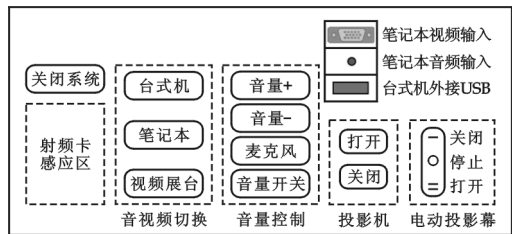


图 4 中控器控制面板

态,只需要在关闭中控系统时确认投影机是否关闭,若未关闭则通过串口向投影机发送关闭控制信号。

计算机直接通过总电源进行关闭会造成非正常关机。为解决计算机远程关闭的问题,可以在远程监控计算机上运用远程控制软件关闭目标计算机,例如 Symantec 公司的 pcAnywhere 软件。

视频展台、音响及麦克风可直接通过总电源进行开关管理。本着简化设计的原则,系统中没有安排单片机端口对音响及麦克风进行控制,只需设计电路将该类设备上的相关控制按键或旋钮转移并集成到中控器的控制面板上即可。

音视频切换电路可根据用户在控制面板上的操作使系统切换到相应的音频源和视频源。中控系统允许台式机、笔记本以及视频展台 3 路 VGA 输入,通过视频切换电路输出到投影机。允许台式机、笔记本两路双声道音频输入,通过音频切换电路输出到功放音响。麦克风音频信号不通过中控器直接输入功放音响。系统中采用了 MAX485 多路 VGA 复用芯片实现视频切换功能。由于系统需要实现 3 路 VGA 信号(台式机、笔记本、视频展台)的选择,因此采用两片 MAX485 并联的方式实现切换功能。单片机 P3.3 和 P3.4 口作为切换电路的控制信号。

双声道音频切换电路采用 CD4052 双 4 选 1 模拟开关,也是通过单片机 P3.3 和 P3.4 口的输出编码来控制 CD4052 进行音频通道切换,设备对应编码与视频切换相同。

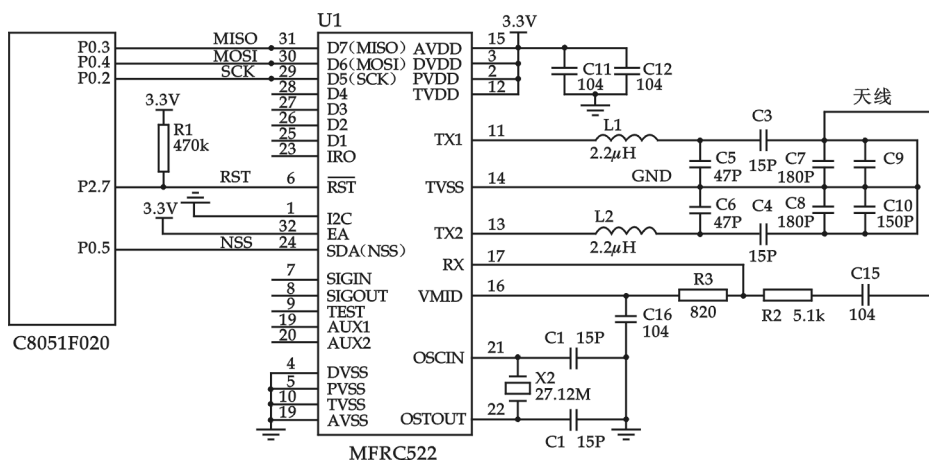


图 5 射频读卡电路

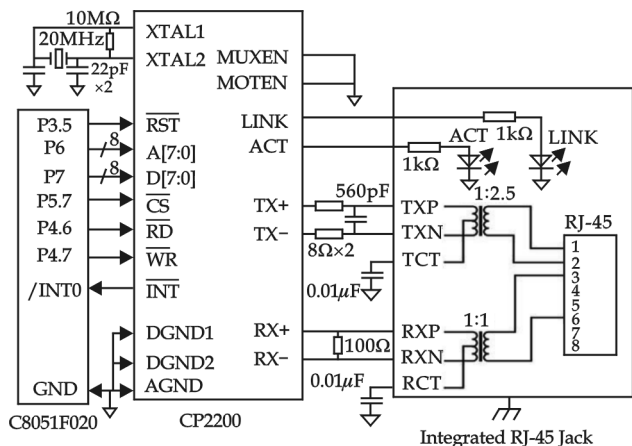


图 6 网络通信电路

集成了 IEEE 802.3 以太网媒体访问控制器 (MAC) 和 10Base-T 物理层 (PHY), 可为系统提供以太网通信功能。电路如图 6 所示。

设置 C8051F020 外部存储器接口配置寄存器 EMI0CF 为 0xFB, 将单片机外部存储器接口 EMIF 配

(3) 射频读卡电路。射频读卡模块采用 Philips 公司的 MFRC522 射频读卡芯片, 电路如图 5 所示。C8051F020 单片机 P0.2~P0.5 经交叉开关配置作为 SPI 接口, 功能依次为 SCK、MISO、MOSI、NSS, 与 MFRC522 芯片 SPI 接口相连。此外, 单片机 P2.7 口作为复位信号与 MFRC522 芯片/RST 引脚连接, 以实现系统的复位操作。此外, MFRC522 芯片从 TX1 和 TX2 引脚发射的信号是已调制的 13.56 MHz 载波信号, 只需辅以多个无源器件实现匹配和滤波功能便可直接驱动天线。

(4) 网络通信电路。网络通信模块采用 Silabs 公司的 CP2200 以太网控制器。CP2200 内部

置在高端口(P4~P7).C8051F020 的 P4.5 口连接 CP2200 进行复位操作,P4.6、P4.7 口分别连接 CP2200 读写控制信号线/RD、/WR ,P5.7 口(A15)作为 CP2200 的片选信号.P6 口作为地址总线的低 8 位与 CP2200 的地址线 A[0:7]相连,P7 口作为数据总线与 CP2200 的数据线 D[0:7]相连.经交叉开关配置的单片机/INT0 与 CP2200 芯片的中断信号/INT 相连.CP2200 的 14 个中断事件中的任何一个产生中断时,CP2200 通过将中断状态寄存器中相应的标志置 1,并将/INT 引脚驱动到低电平来通知主机.此外,CP2200 的两组差分信号 RX+/RX- 和 TX+/TX- 需要通过 RJ-45 插头实现与网络的连接.

3 系统软件设计

系统主程序如图 7 所示.射频读卡子程序如图 8 所示.网络通信子程序如图 9 所示.网络通信模块软件主要包括模块初始化程序、CP2200 驱动程序以及嵌入式 TCP/IP 协议栈 3 部分,其中 CP2200 驱动程序主要完成接受网络数据以及向网络发送数据的工作.

由于嵌入式 Internet 系统软硬件资源有限并且通常功能需求较少,因此在构造嵌入式 TCP/IP 协议栈的时候可以对 TCP/IP 协议进行裁剪.本系统设计的嵌入式 TCP/IP 协议栈只选取了 4 项的协议:ARP、IP、ICMP 和 TCP.

ARP(地址解析协议)可为 IP 地址与对应的硬件地址提供动态映射.在上层协议需要对外进行通信时,系统会在本地的高速缓存中寻找目的 IP 所对应的 MAC 地址.如果没有找到,则调用 ARP 请求协议.

本系统中 ARP 协议能完成接收 ARP 报文、发送 ARP 报文、高速缓存管理、解析 ARP 报文等功能,这些功能具体由 ARP 初始化函数 init\_arp()、ARP 高速缓存更新函数 age\_arp\_cache()、ARP 发送函数 arp\_send()、ARP 解析函数 arp\_resolve()、ARP 重传函数 arp\_retransmit()和 ARP 接收函数 arp\_rcve()来实现.

IP(网际协议)是 TCP/IP 协议栈的核心,通过它可以使不同网络的主机之间进行数据通信.IP 提供的是不可靠的、无连接的数据报传送服务.系统设计中为简化 IP 协议,只实现 IP 报文的发送和接收,具体由 IP 发送函数 ip\_send()和 IP 接收函数 ip\_rcve()来实现,其中 ip\_send()负责添加 20 字节的 IP 首部,然后将数据报送到链路层,而 ip\_rcve()负责接收来自链路层的 IP 数据包,解包后送给上层协议.

ICMP(网络控制报文协议)的主要作用是传递差错报文以及其它需要注意的信息,通过该协议可以进行网络节点的简单诊断.为简化 ICMP 协议,本系统设计中只实现了两种与 Ping 命令有关的报文处理,其功能主要由 Ping 发送函数 ping\_send()和 ICMP 接收函数 icmp\_rcve()实现,其中 ping\_send()函数负责构成 ICMP 报文并发送该报文,icmp\_rcve()函数负责解释、处理接收到的 ICMP 报文.如果报文类型是回送请求(类型为 8),则从服务器端调用 ping\_send()发送应答内容.如果是其

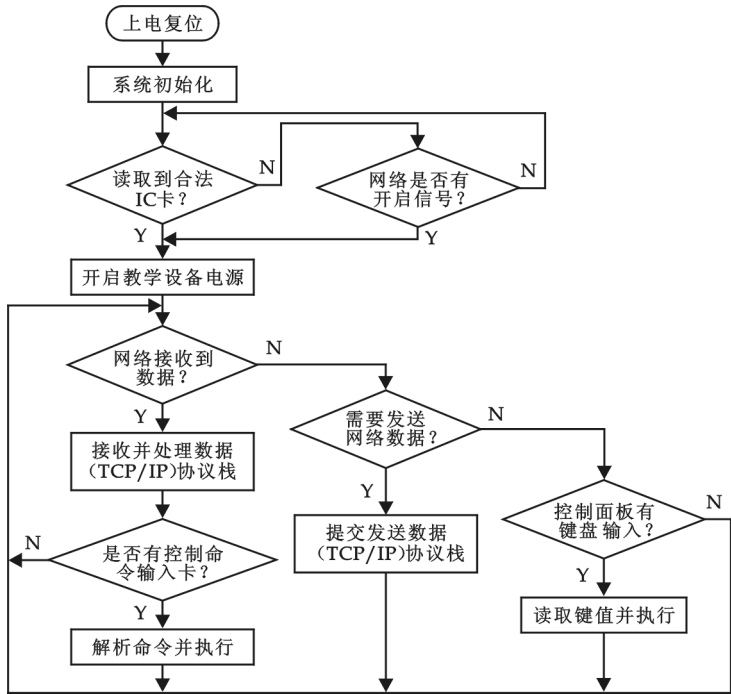


图 7 系统主程序

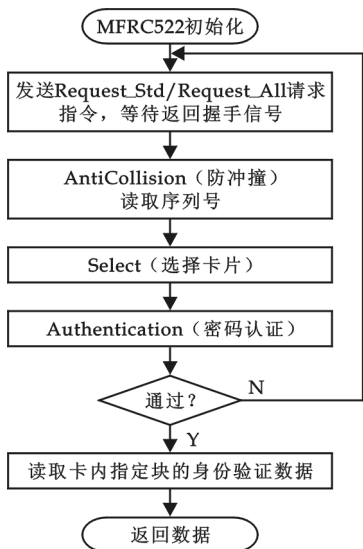


图 8 射频读卡子程序

它类型,在本系统中不做处理.

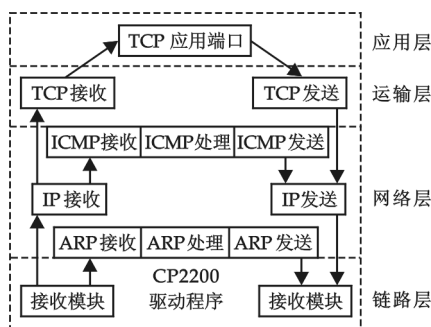


图 9 网络通信子程序

TCP(传输控制协议)是建立在 IP 协议之上的运输层协议.由于加入端口(port)的功能,实现了传输通道的复用和分用功能. TCP 数据报首部为 20~60 字节,是一种面向连接的,能提供可靠数据传输的服务. TCP 协议功能主要由 TCP 初始化函数 `init_tcp()`、TCP 保活函数 `tcp_inactivity()`、TCP 发送函数 `tcp_send()`、TCP 接收函数 `tcp_rcve()` 和 TCP 重传函数 `tcp_retransmit()` 实现.

#### 4 结束语

本文运用增强型 8 位单片机 C8051F020 设计了一套功能完备、成本合理的网络型中控器. 系统通过射频 IC 卡确认使用者身份后即可方便地控制多媒体教室的全部教学设备. 为顺利实现远程监控管理功能, 中控系统还设置有嵌入式以太网接口. 管理人员可以通过教室内摄像头了解教学设备的运行情况后对多媒体设备进行必要的管理操作. 相对于市场现有的多媒体中控产品, 特别是对比单价在 3000 元以下的中低端多媒体中控器, 本设计具有功能相对完备实用、成本合理的优势, 具有一定的市场前景.

#### 参考文献

- [1] 郑伟. 多媒体教室的集中监控系统研究[D]. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2007.
- [2] 曹婕, 王耀青. 网络中控系统中以太网接口的设计与实现[J]. 微计算机信息, 2006, 22(10): 235-237.
- [3] 常玉保. 网络中央控制系统的设计与实现[D]. 大连: 大连理工大学硕士学位论文, 2006.
- [4] 陈春梅, 杨世恩. 远程多媒体教室中央监视系统[J]. 西南科技大学学报, 2004, 19(2): 33-36.
- [5] 刘庆全. 基于校园网的多媒体教室远程控制系统的研究与实现[D]. 南京: 东南大学硕士学位论文, 2006.

## DESIGN OF NETWORK MULTIMEDIA CENTRAL CONTROLLER BASED ON EMBEDDED TCP/IP TECHNOLOGY

LI Qing

(Chengdu Command College of Chinese Armed Police Force, Chengdu 610213, China)

**Abstract:** Nowadays, for the sake of solving problems in the use and management of college multimedia classroom, a network multimedia central controller is designed through the core of C8051F020 MCU and embedded TCP/IP technology. This central controller is able to switch the output channel from several audio and video sources. Meanwhile, the switches of the main power, the projector and the projector screen can be operated by the control panel of the controller, as well as the operations of other multimedia teaching equipment. The system can read Mifare 1 Card to identify the user by MFRC522 chip and its peripheral circuits. In addition, it can enable the communication between the central controller and remote monitoring computer by CP2200 Ethernet Controller and embedded TCP/IP protocol stack.

**Key words:** embedded system; TCP / IP; multimedia centralized control; multimedia classroom

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0127-04

# 一种处理混合型属性的聚类算法 在计算机取证中的应用

黄 斌<sup>1</sup>, 史 亮<sup>2</sup>, 陈德礼<sup>1</sup>, 陈俊杰<sup>1</sup>, 周 超<sup>1</sup>

(1. 莆田学院电子信息工程系, 福建 莆田 351100; 2. 厦门大学软件学院, 福建 厦门 361005)

**摘 要:**针对目前基于 K-Means 算法的计算机取证技术存在对符号类型数据处理能力欠缺、误报率较高的问题,提出了一种处理混合型属性的聚类算法的计算机取证技术.该方法将对符号类型特征进行编码映射,并使用主成分分析对编码后增加的维数进行降维,从而解决了在计算机取证中使用聚类分析无法对符号型数据进行处理的问题.文中详细的阐述了改进的具体实现方案,并通过实验验证了该方法的可行性.

**关键词:**计算机取证; 聚类算法; 编码映射; 主成分分析

**中图法分类号:**TP391

**文献标识码:**A

## 0 引言

计算机动态取证是将取证技术结合到防火墙、入侵检测中,对所有可能的计算机犯罪行为进行实时数据获取和分析,智能分析入侵者的企图,采取措施切断链接或诱敌深入,在确保系统安全的情况下获取大量的证据,并将证据鉴定、保全、提交的过程<sup>[1,2]</sup>.

数据挖掘是一种特定应用的数据分析过程,可以从包含大量冗余信息的数据中提取出尽可能多的隐藏知识,从而为做出正确判断提供基础.因为具有高度自动化的特点,数据挖掘技术已经被频繁应用于与计算机取证领域相近的入侵检测领域的研究中,用于对海量的安全审计数据进行智能化处理,目的是抽象出利于进行判断和比较的特征模型.

K-Means 算法作为一种数据挖掘中常用的聚类算法,在大数据集处理上具有较好的可伸缩、高效性和良好的扩张性,因此可以考虑将其应用于计算机取证中,但 K-means 算法无法处理符号类型的数据,而在计算机取证领域中,所要处理的数据往往混合型.通常的解决方法是转换符号类型数据为数值,例如直接数值映射方法:protocol\_type 属性里有一般有 icmp、tcp、udp 等多种可能的取值,直接映射方法是 will 将 protocol\_type 属性的取值直接映射为一个自然数的集合,icmp 取值为 1, tcp 取值为 2, udp 取值为 3, ..., 以此类推.这种方法简单易行,但存在着一定的问题:容易对算法造成误导,错误地认为该类型特征之间存在着大小关系.

针对基于聚类的计算机取证技术中所存在的不足,本文采取对符号类型特征进行数值域的映射,并使用主成分分析对数值映射后增加的维数进行降维.其基本思想是对于有  $m$  种不同取值的符号特性,用  $m$  比特对其进行编码,当且仅当特征取值为第  $i$  种值时,其码字中的第  $i$  比特为 1,其余比特为 0. 编码映射实际上是将原始的具有多种取值的符号类型特征转换为多个具有布尔取值的新特征,通过编码映射将重要的符号型属性转化为数值型,再利用主成分分析进行降维,从而克服单纯使用聚类分析数据集中数值型属性的不足,提高取证效果.

\* 收稿日期:2009-12-18

作者简介:黄 斌(1981—),男,福建省莆田市人,硕士,研究方向:数据挖掘、信息安全

基金项目:本文受福建省自然科学基金项目(2008F50602)、福建省自然科学基金—青年人才项目(2008F3101)的支持



1 基于聚类的计算机取证技术

聚类是数据挖掘中重要的一类方法,聚类分析的方法是指将物理的或抽象的对象分成几个群体,在每个群体内部,对象之间具有较高的相似性,而在不同的群体之间相似性则比较低.一般一个群体也就是一个类,但与数据分类不同的是聚类结果主要是基于当前所处理的数据,我们事先并不知道类的结构及每个对象所属的类别,可以不依赖预先定义的类和带类标号的训练实例来完成数据集的划分,因此基于聚类分析的计算机取证技术可以通过对未标识数据进行训练来检测异常数据,并能够自适应地确定算法参数.该方法不需要手工或其它的分类,也不需要训练,因此能发现新型的和未知的异常行为.

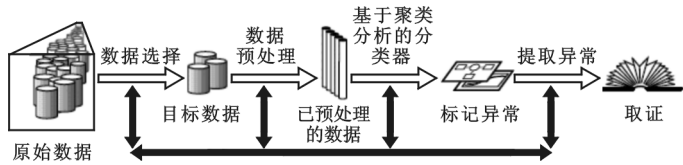


图 1 基于聚类分析的计算机取证过程

一般的网络环境下正常数据规模是远远大于入侵行为数目的,由此可以假设正常行为的类的数据的数量远远大于各种体现攻击行为的类的数据的数量,同时,我们认为同一个类的实例都是具有相同类别的实例,聚类算法所得到的划分就能够区分正常

与异常行为.计算每个聚类的实例个数占训练集实例个数的比例,将比例最大的聚类标记为正常,而将其其它的聚类标记为异常,从而进行计算机取证.

2 混合型属性处理方案

计算机取证中数据是混合型数据集,包含了数值型和符号型的数据.在聚类前的数据预处理过程中,我们对符号型的属性进行编码映射,将原始的具有多种取值的符号类型特征转换为多个具有布尔取值的新特征,编码映射保留了符号类型特征不同取值之间的本质特征,编码映射后会增加数据集的维数.为了解决这个问题,我们在编码映射的基础上引入主成分分析从而达到降维的效果.而对于数据集中的数值型属性特征,由于一些度量单位的不同,造成属性值之间差异很大,所以在进行聚类分析之前我们必须采用标准化与正规化处理.

2.1 符号型数据的转化

符号类型特征虽然与离散类型特征比较相似,但又与之不同.离散特征之间具有大小的关系,而符号类型特征之间却没有.例如:对于“协议类型(protocol\_type)”特征,一般有 icmp、tcp、udp 等多种可能的取值.各种取值之间只有相同或者不同的关系而没有大小的区别.对于它们的处理,显然应该与离散类型特征有所区别.

为了便于聚类算法的处理,在预处理阶段需要对符号类型特征进行数值域的映射,本文采用下面编码映射方法.其做法是:对于有  $m$  种不同取值的符号特性,用  $m$  比特对其进行编码,当且仅当特征取值为第  $i$  种值时,其码字中的第  $i$  比特为 1,其余比特为 0.例如对特征 service,如果其取值仅为 http、telnet、ftp、imap4、finger、netstat、gopher 这 7 种,而特征 protocol\_type 只有 icmp、tcp、udp 这 3 种取值,则对每个取值可以做如表 1 所示的编码.

表 1 对符号特征的编码映射

|               |         |         |         |         |         |         |         |
|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 码字            | 1000000 | 0100000 | 0010000 | 0001000 | 0000100 | 0000010 | 0000001 |
| Service       | http    | telnet  | ftp     | imap4   | Finger  | netstat | gopher  |
| 码字            | 100     | 010     | 001     |         |         |         |         |
| Protocol_type | Icmp    | Tcp     | Udp     |         |         |         |         |

编码映射与直接数值映射法相比,编码映射保留了符号类型特征不同取值之间的本质特征,不会对学习算法造成误导,但同时如果针对一些取值很多符号类型,要完成编码需要的比特位数也会很长,如此会造成维度大幅度增加的结果.本文用主成分分析来处理编码映射后增维的问题,从而达到了降维的目的.

2.2 主成分分析

主成分分析(PCA)是一种熟知的特征抽取方法<sup>[3,4]</sup>.通过计算样本协方差矩阵的本征矢量,PCA 线性

地将输入空间映射为低维的特征空间,且新的特征互不相关.PCA 的主要思想是降低数据集的维度,并尽可能保持数据集的信息.

我们对编码映射后生成的矢量进行 PCA 主成分分析,将能充分表征原来映射后生成的矢量主成分与计算机取证数据中的数值型数据一起进行聚类分析.

我们设计的基于 PCA 技术的符号型数据编码映射生成数据集的特征提取方法的实现算法如下:

步骤 1: 设 1 行  $m$  列的矩阵  $\mathbf{v}_{i1}, \mathbf{v}_{i2}, \dots, \mathbf{v}_{im}$   $\mathbf{O}_i$  表示 1 条计算机取证原始数据中所选的符号属性经过编码映射后的生成值. 计算机取证数据集中共有  $k$  条数据,  $i=1, 2, \dots, k$ . 根据原始矩阵  $\mathbf{O}_i$  求出相关矩阵  $\mathbf{X}_i$ , 其中  $\mathbf{X}_i$  为  $m$  阶方阵. 初始化, 设  $i=1$ .

步骤 2: 求出  $\mathbf{x}_i$  的  $m$  个特征值(按由大到小的顺序)以及相应的正交标准化特征向量  $\mathbf{v}_{i1}, \mathbf{v}_{i2}, \dots, \mathbf{v}_{im}$ , 其中  $\mathbf{v}_{i1}, \mathbf{v}_{i2}, \dots, \mathbf{v}_{im}$  均为  $n$  行列向量.

步骤 3: 以  $\mathbf{v}_{i1}$  的各个分量作为系数, 求出各变量的线型组合, 得到第一主成分. 以  $\mathbf{v}_{i2}$  的各个分量作为系数, 求出各变量的线型组合, 得到第二主成分. 以此类推, 通过  $\mathbf{v}_{im}$  得到第  $m$  个主成分.

步骤 4: 设  $i=i+1$ , 重复步骤 1、步骤 2、步骤 3, 当  $i=k$  时, 算法终止.

通常取前 3 个主成分就基本能包含或者代表了原有数据集的全部信息, 所以我们基于此对原数据进行缩减. 通过主成分分析, 可以得到数据集中较大权重值所对应的变量项, 找出在权值上发生较大变化的变量项, 作为主成分分析后新生成的数据集的主干变量项, 在考虑其余变量项的实际意义的基础上, 适当去掉影响较小的变量项, 从而得到一个全新的数据集, 起到降维作用.

3 实验结果

在本文中, 我们采用的数据集来自于 KDD Cup 1999<sup>[5]</sup>, 该数据集包含了 4 大类入侵类型, 即 PROBE、R2L、U2R 和 DoS. 首先对 KDD CUP 99 数据集进行抽样, 按照一定概率随机抽取 5 个抽样数据集, 其中前 4 个子集中各含一类攻击, 第 5 个子集中的入侵为混合型. 各数据集的样本数接近 10 000 条.

表 2 详细地列出了各种类型数据的抽样概率和抽取的样本数, 以及异常攻击数据所占的百分比. 本文的抽样方法是对每一条数据生成一个随机概率, 如果该随机概率小于我们所设置的抽样概率比例, 就抽取这条数据, 否则不抽取. 因此, 在多次抽样的过程中, 虽然某些具体攻击类型赋予了确定的抽样概率比例, 但是仍然可能每次抽取的样本数目不一样, 甚至可能没有抽到数据, 如表 2, DOS 攻击类型中的 pod 攻击, 虽然抽取概率是 0.03%, 但是仍然没有抽取到样本.

表 2 抽样 KDD-CUP-99 的各种类型攻击数据集

| 攻击类型    | 各种攻击抽样比例和样本数                                                                                                                                  | 总样本数  | 攻击百分比 |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| DOS     | normal (10%, 9 845), smurf (0.03%, 88), neptune (0.03%, 29), back (0.03%, 1), land (0.03%, 0), teardrop (0.03%, 0), pod (0.03%, 0)            | 9 963 | 1.18% |
| Probing | normal (10%, 9 771), portsweep (3%, 30), ipsweep (3%, 42), nmap (3%, 8), satan (3%, 48)                                                       | 9 899 | 1.29% |
| R2L     | normal (10%, 9 730), ftp-write (100%, 8), guess_passwd (100%, 53), imap (100%, 12), multihop (100%, 7), warezmaster (100%, 20), phf (100%, 4) | 9 834 | 1.06% |
| U2R     | normal (10%, 9 691), loadmodule (100%, 9), buffer_overflow (100%, 30), rootkit(100%, 10), perl (100%, 3)                                      | 9 743 | 0.53% |

从表 2 可以看出, DOS、Probing 和 R2L 攻击的异常数据百分比在 1%到 1.5%之间, 但是 U2R 攻击的异常数据百分比小于 1%, 且都是以 100%的概率抽样, 这是由于 U2R 攻击类型的数据在 KDD CUP 99 数据集中较少的缘故, 尽管以全概率进行抽样, 但是 U2R 异常攻击的百分比比例还是较小.

数据集中不是每个属性都对取证的结果有贡献, Srinivas Mukkamala 等人利用支持向量机方法通过实验指出在 KDD Cup 1999 数据集中有 13 个属性最为重要<sup>[6]</sup>, 因此我们选取这 13 个属性, 并对符号型属性 service 和 protocol\_type 进行编码映射(见表 1), 再对其进行主成分分析, 最后使用 K-Means 算法对新

的数据集进行聚类,同时我们也做了只对 11 个数值属性进行聚类分析的仿真实验,两者结果如表 3 所示:

表 3 实验结果比较

| 攻击类型  | 仅对数值型属性聚类 |       | 对混合型属性聚类 |       | 数据集    |       |
|-------|-----------|-------|----------|-------|--------|-------|
|       | 检测率/%     | 误检率/% | 检测率/%    | 误检率/% | 正常记录   | 攻击比例  |
| DOS   | 97.9      | 2.5   | 98.1     | 2.2   | 10 000 | 1.18% |
| R2L   | 41.3      | 72.3  | 66.0     | 31.8  | 10 000 | 1.29% |
| U2R   | 39.7      | 68.1  | 70.8     | 24.6  | 10 000 | 1.06% |
| Probe | 82.2      | 26.3  | 95.4     | 8.3   | 10 000 | 0.53% |
| 混合攻击集 | 71.7      | 36.2  | 83.7     | 10.7  | 40 000 | 1.01% |

从实验结果我们可以看到,在计算机取证中对网络连接记录中的符号型属性采用编码映射与主成分分析结合的方法,无论在 4 类攻击类型还是混合攻击类型上的检测率都要比单纯对数值型属性聚类进行异常检测的高,而且在误检率上也有大幅度降低.

4 结束语

本文分析了聚类在计算机取证中的应用,针对目前基于 K-Means 算法的计算机取证技术所存在的对符号类型数据处理能力欠缺的问题提出了一种处理混合型属性的聚类算法的计算机取证技术,采用编码映射处理符号型数据,并利用主成分分析来实现降维,最后在 KDD99 实验数据集通过聚类分析进行了仿真实验,实验结果证明采用这种方法能够取得较高的检测率与较低的误检率. 下一步工作是改进方法提高 R2L 和 U2R 这 2 类攻击的检测率.

参 考 文 献

[1] 张 俊,麦永浩,龚德忠. 计算机取证的时间分析方法[J]. 湖北警官学院学报, 2009,(2):67-70.  
[2]米 佳,何 平,汪晓峰. 基于广义数据挖掘的计算机取证技术[J]. 中国人民公安大学学报(自然科学版), 2008,(3):52-55.  
[3]Jian Yang, David Zhang, Alejandro F Frangi, *et al.*. Two-dimensional PCA: a new approach to appearance-based face representation and recognition . IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2004, 26 (1):131-137.  
[4]R. B. W. Wang. Identifying Intrusions in computer networks with principal component Analysis[C]. Proceedings of the First International Conference on Availability, Reliability and Security,2006.  
[5]KDD99 Cup dataset, <http://kdd.ics.uci.edu/databases/kd-dcup99/kddcup99.html>. [DB/OL].  
[6]黄 斌,史 亮,陈德礼. 一种基于聚类和关联规则修正的入侵检测技术[J]. 莆田学院学报,2009,(2):41-44.

AN CLUSTER ALGORITHM FOR THE DATASET WITH MIXED ATTRIBUTES AND APPLICATION TO COMPUTER DYNAMIC FORENSIC

HUANG Bin<sup>1</sup>, SHI Liang<sup>2</sup>, CHEN De-li<sup>1</sup>, CHEN Jun-jie<sup>1</sup>, ZHOU Chao<sup>1</sup>

(1. Electronic Information Engineering Department, Putian University, Putian 351100, China; 2. Software School of Xiamen University, Xiamen 361005,China)

**Abstract:** This paper analyses the exists problems of the current computer dynamic forensic techniques base on K-Means algorithm; can not analysis the feature composed by character, higher false-detection rate, etc, brings forward some improvement. We transform the feature of character to numerical value by mapping, then use the technique of Principal Components Analysis to reduce increased dimensionality after mapping. In this paper, we introduce the improved method concretely, and show the feasibility and effect through an experiment.  
**Key words:** computer dynamic forensic; clustering algorithm; mapping; Principal Components Analysis

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0131-03

# 大相对孔径折射式望远物镜的设计

范应娟

(陕西科技大学电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**当望远物镜的相对孔径  $D/f' = 1/2.4$ , 根据光学特性的要求, 物镜的视场角不大, 显然使用双胶合物镜已不能满足要求. 针对不同结构型式的望远物镜所适用的相对孔径值, 作者选用双胶合加单透镜结构, 并采用 Zemax 软件进行设计、优化, 基本达到了设计要求.

**关键词:**大相对孔径; 缩放; Zemax; 像差

**中图法分类号:**TB133      **文献标识码:**A

## 0 引言

大相对孔径望远物镜一般指的是口径和焦距比较大的望远物镜, 大口径的望远物镜与望远镜的放大倍率有关系. 望远镜的放大倍率可以理解为望远镜拉近物体的能力. 倍率越小, 视场越大, 图像的轮廓越清晰, 越易于调焦; 倍率越大, 视场越小, 图像的局部被放大的更清楚. 对于大口径的望远物镜, 口径大, 倍数可以适当高一些. 口径越大, 观测视场、亮度就越大, 有利于暗弱光线下的观测, 但口径越大体积就越大, 一般可根据需要在 21~100 mm 之间选择. 大相对孔径的望远物镜可以用于天文观测和军事用途, 对一些户外运动爱好者也是适用的.

## 1 望远物镜原始结构的选择

大相对孔径望远物镜的光学特性要求如下<sup>[1]</sup>:

焦距:  $f' = 120$  mm; 通光孔径:  $D = 50$  mm; 相对孔径:  $\frac{D}{f'} = \frac{1}{2.4}$ ; 入瞳与物镜重合:  $l_z = 0$ .

根据光学特性的要求, 物镜的视场角不大, 而相对孔径达到  $\frac{D}{f'} = \frac{1}{2.4}$ , 显然使用双胶合物镜不能满足要求, 应选用双-单(双胶合加单透镜)结构. 实际工作中对这种结构比较复杂的系统往往直接选用一个现有系统作为原始的系统, 可从《光学设计手册》中找出如下的一个双-单物镜作为原始系统(如表 1 所示):

表 1 原始系统的结构参数(单位:mm)

$$f' = 89.94, \frac{D}{f'} = \frac{1}{3.2}, 2\omega = 2^\circ, l_z = 0$$

| $r$     | $d$ | 玻璃材料 |
|---------|-----|------|
| 82.2    |     |      |
| -57.81  | 5.5 | K9   |
| -47.442 | 3   | ZF1  |
| 71.45   | 2.8 |      |
| 0       | 3.5 | K9   |

## 2 望远物镜初始结构的确定

### 2.1 缩放焦距

结构型式选好之后, 它的焦距不一定完全符合设计要求, 因此必须缩放焦距. 假定已有结构的焦距为  $f'$ , 要求的焦距为  $f'^*$ , 则缩放后的结构参数为<sup>[2]</sup>:

\* 收稿日期:2010-02-10  
作者简介:范应娟(1978—), 女, 重庆市人, 助教, 硕士, 研究方向:光学设计

$$\left. \begin{aligned} r_i^* &= r_i \frac{f'^*}{f'} \\ d_i^* &= d_i \frac{f'^*}{f'} \end{aligned} \right\}$$

式中  $r_i$  是已有结构的曲率半径;  $r_i^*$  是缩放后的曲率半径;  $d_i$  是已有结构的透镜厚度和间隔;  $d_i^*$  是缩放后的透镜厚度和间隔.

2.2 更换玻璃

为了保持色差不变(或变化很小),更换玻璃时,应尽量选用色散接近的玻璃,正透镜尽量选用高折射率的冕牌玻璃. 对于双胶合透镜,应尽量使胶合面两边的折射率变化不大,这样可使原来系统的像差不会发生太大的变化.

玻璃换好之后,还应把更换玻璃的透镜的半径作相应的修改,以保证该透镜的光焦度不变. 根据薄透镜的光焦度公式,欲保持各折射面的光焦度不变,新的折射率  $n^*$ 、曲率半径  $r^*$  和原来的折射率  $n$ 、曲率半径  $r$  之间应符合以下关系<sup>[2]</sup>:

$$r_i^* = r_i \frac{n^* - 1}{n - 1}$$

上述系统的焦距(89.94)和设计要求( $f' = 120$ )相差较多,为此首先把结构参数缩放成  $f' = 120$ ,得出如表 2 所示的初始系统结构参数.

表 2 初始系统结构参数(单位:mm)

| $r$    | $d$ | $n_D$   | $n_F$     | $n_C$     |
|--------|-----|---------|-----------|-----------|
|        |     | 1       | 1         | 1         |
| 109.67 | 7.5 | 1.516 3 | 1.521 955 | 1.513 895 |
| -77.13 | 5   | 1.647 5 | 1.521 955 | 1.642 076 |
| -6 327 | 0.2 | 1       | 1         | 1         |
| 95.33  | 6   | 1.516 3 | 1.521 955 | 1.513 895 |
| 0      |     | 1       | 1         | 1         |

表 1 参数中球面半径  $r$  是按焦距比缩放得来的,厚度  $d$  则考虑到系统的孔径加大了,因此将 3 个透镜的厚度都适当加大了,而两个透镜组之间的间隔减小为 0.2,这是因为我们仍然将整个透镜组视为一薄透镜组,为了减小透镜组的总厚度我们取较小的数值 0.2 mm. 玻璃材料保持不变,这就构成了我们设计的原始系统.

3 优化设计

利用 Zemax 软件,设置自变量、像差参数以及目标值,进行优化设计后得到如 3 所示的结构参数.

表 3 优化后的结构参数(单位:mm)

| $r$       | $d$    | 玻璃材料 |
|-----------|--------|------|
| -337.15   | 9.43   | BK7  |
| -46.19    | 5.00   | SF2  |
| -120.76   | 0.20   |      |
| 76.27     | 7.17   | BK7  |
| -2 545.47 | 120.00 |      |

对于本文所设计的大相对孔径望远物镜主要校正其球差、彗差、色差以及它们的高级像差. Zemax 有校正这些像差的功能. 图 1 为 Zemax 软件输出的像差分析图.

像差曲线图中,纵坐标  $EY(EX)$  代表像差大小,横坐标  $PY(PX)$  代表入瞳大小,每一条曲线代表一个视场的子午(弧矢)光束在像面上的聚

焦情况. 理想成像的效果应当是曲线和横轴重合,所有孔径的光线对都在一点成像. 3 个波长的像差曲线基本重合,它所产生的色差较小. 3 个视场(0,0.707 1,1.0)的曲线的中间部分基本上与横轴重合,但两边对横轴有所偏离. 边缘两端点连线的斜率与原点切线斜率之间的差和球差成正比,两个斜率夹角越大,球差越大,从图中可以看出这个夹角较大,因而球差较大. 边缘两端点连线和纵坐标交点的高度为彗差,从图中可以看出,交点接近于坐标原点,所以彗差较小.

优化后物镜的二维图像如图 2 所示.

根据以上像差曲线图分析,所设计的大相对孔径望远物镜的像差,除了球差偏大一点外,色差和彗差都比较小,在对望远物镜成像质量要求不高、不作精确测量的情况下基本符合要求.



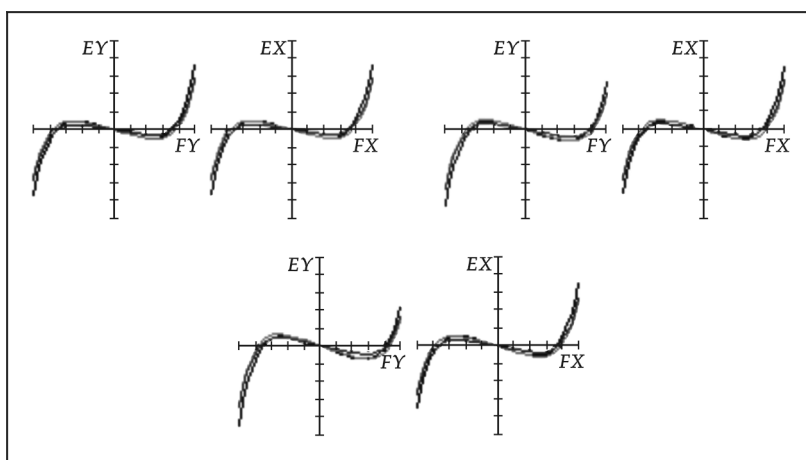


图1 像差曲线图

#### 4 结束语

本文应用缩放法,在文献中找出一个原始结构,对所设计的物镜的焦距进行缩放,得到了初始结构参数,然后利用 Zemax 软件对其进行了设计、仿真和优化。在光学系统中由于波长、折射率和视场角等的不同而存在像差,而 Zemax 提供了校正像差的强大功能,并输出像差分析图。根据像差分析图,本文所设计的大相对孔径望远物镜基本上符合要求。

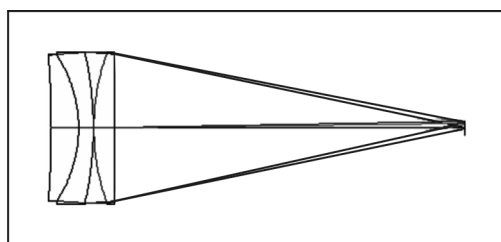


图2 二维结构图

#### 参考文献

- [1] 李 林,林家明,王 平,等. 工程光学[M]. 北京:北京理工大学出版社,2003.
- [2] 刘 钧,高 明. 光学设计[M]. 西安:西安电子科技大学出版社,2006.

## GREATLY RELATIVE APERTURE REFRACTIVE TELESCOPE OBJECTIVE DESIGN

FAN Ying-juan

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

**Abstract:** Object lens' relative aperture is  $1/2.4$ . According to the optical character request, object lens' angle of view are not big, and obviously using the double cemented object lens is not able to satisfy the request. According to the relative aperture value of the different structural style, this design of the telescope objective selects the double agglutination to add the simple lens structure, and adopts Zemax to design and optimize. The request is arrived at basically.

**Key words:** greatly relative aperture; increasing or decreasing; Zemax; aberration

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0134-07

# 关于伪余式与子结式的矩阵计算

金 萌

(北京航空航天大学数学与系统科学学院, 信息、数学与行为教育部重点实验室, 北京 100191)

**摘 要:**提出了通过构造矩阵(矩阵元素为给定多项式组的系数)和 Dodgson 变换来计算(稀疏)伪余式和子结式的算法,给定两个一元多项式  $G, F$ , 定义了  $G$  和  $F$  的行列式多项式序列,并用于计算  $G$  和  $F$  的子结式序列,同时给出了用 Sylvester 矩阵和混合 Bezout 矩阵构造子结式的统一描述,在 Maple 中将新给出的算法予以实现,并通过若干例子与已有的几种算法进行了比较,实验结果表明新算法相对于已有的算法更为高效.

**关键词:**伪余式;子结式;Dodgson 变换;算法;Maple

**中图法分类号:**TP301.6

**文献标识码:**A

## 0 引言

伪余式的计算是计算机代数中的基本工具之一,是解多项式方程组的三角分解方法中的基本运算.文献[1]给出了改进算法,李永彬提出了一种利用构造矩阵和高斯消去法来计算伪余式的算法 NewPrem<sup>[2]</sup>,NewPrem 在计算多元多项式的伪余式时比 Maple 中已有的算法(prem)效率更高.由于伪余式与特定的矩阵是有联系的,我们试图用线性代数中的 Dodgson 变换来计算伪余式.子结式和多项式余式序列是多项式代数中计算最大公因子的重要工具之一,关于子结式的研究既有理论上也有算法上的改进工作.例如 Docus L 给出了一种优化子结式算法<sup>[3]</sup>,优化策略基于多项式余式序列的计算;Abdeljaoued J 等研究了子结式的多种表示形式<sup>[4,5]</sup>;Akritsa A G 等提出了一种用矩阵三角化计算子结式的算法<sup>[6]</sup>;李给出了一种用矩阵构造子结式的新算法<sup>[7]</sup>.文献[2]中的结论是促使我们研究用线性代数计算伪余式和子结式的动机.

本文的目标之一是基于李的思想构造一种新的伪余式算法并在 Maple 中实现;另一目标是对已有的几种子结式矩阵构造算法给出一种统一的描述并将其实现.

## 1 行列式多项式与伪余式

设  $R$  为带单位元的惟一析因整环,而  $F, G \in R[x]$  为次数分别为  $m$  和  $n$  的一元多项式:

$$F = \sum_{i=0}^m f_i x^i, \quad G = \sum_{j=0}^n g_j x^j \quad (1)$$

定义  $G$  对  $F$  关于  $x$  的伪余式为多项式  $R$ ,  $R$  使得  $f_m^d G \equiv R \pmod{F}$ , 其中  $d = \max(n - m + 1, 0)$ . 将  $R$  记为  $\text{prem}(G, F, x)$ ,  $G$  对  $F$  关于  $x$  的稀疏伪余式类似定义(记为  $\text{sprem}(G, F, x)$ ),除了将指数  $d$  取得尽可能小,计算(稀疏)伪余式的算法在大多数计算机代数教程中都可找到. Maple 中的计算伪余式和稀疏伪余式的命令分别是  $\text{prem}(G, F, x)$  和  $\text{sprem}(G, F, x)$ (这里不使用公式字体是为了与前面的记号区分开),然而后者有可能得不到正确的结果.例如设  $G = 2y^3 - y^2 + x^2y$ ,  $F = xy^2 + 1$ ,  $\text{sprem}(G, F, x)$  输出  $x^4y - 2xy + x$ ,而实际上  $G$  对  $F$  的稀疏伪余式应该是  $x^3y - 2y + 1$ . 李在[2]中提出了另外一种伪余式算法,他构造

\* 收稿日期:2010-02-01

作者简介:金 萌(1981-),男,山东省临沂市人,在读博士生,研究方向:多项式系统的三角分解



出一种特殊的矩阵并证明其行列式等于给定多项式的伪余式.

**定理 1**<sup>[2]</sup> 设  $F, G \in R[x]$  如式(1) 所示, 则  $\text{prem}(G, F, x) = (-1)^n \det(\mathbf{A})$ , 其中  $\mathbf{A}$  为  $(n+1) \times (n+1)$  阶矩阵, 第 1 行元素为  $G$  的系数, 最后  $m-1$  行元素为 1 和  $-x$ , 中间  $n-m+1$  行元素为  $F$  的系数, 空白处为零, 如下所示

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} g_n & g_{n-1} & \cdots & g_{n-m} & \cdots & g_1 & g_0 \\ f_m & f_{m-1} & \cdots & f_0 & & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & f_m & f_{m-1} & \cdots & f_1 & f_0 \\ & & & 1 & -x & & \\ & & & & \ddots & \ddots & \\ & & & & & 1 & -x \end{bmatrix}$$

上述定理给出了多项式和矩阵行列式之间的一个联系, 这一联系可以推广到多项式与行列式多项式之间, 首先需要定义一组多项式的矩阵.

**定义 1** 给定一组次数相同的一元多项式  $F_i = \sum_{j=0}^m f_{ij}x^j \in R[x], i=1, \cdots, t$ . 定义  $F_1, \cdots, F_t$  的矩阵为

$$\begin{bmatrix} f_{1,d-1} & \cdots & f_{10} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{t,d-1} & \cdots & f_{t0} \end{bmatrix}$$

并记为  $\text{mat}(F_1, \cdots, F_t)$ . 对于任意一组多项式  $F_1, \cdots, F_t$ , 命  $d := 1 + \max_i \{\deg(F_i)\}$ , 定义  $F_1, \cdots, F_t$  的矩阵为  $\mathbf{M} = (M_{ij}) \in R^{t \times d}$ , 其中当  $\deg(F_i) < d-j$  时,  $M_{ij} = 0$ , 否则  $M_{ij} = f_{i,d-j}$ ; 记号同上.

以上是由多项式组定义矩阵, 另外我们也可对矩阵定义多项式组.

**定义 2** 设  $t$  和  $d$  为正整数且  $t \leq d$ , 给定矩阵  $\mathbf{M} = (M_{ij}) \in R^{t \times d}$ , 定义  $\mathbf{M}^{(j)}$  为

$$\begin{bmatrix} M_{11} & \cdots & M_{1,t-1} & M_{1j} \\ M_{21} & \cdots & M_{2,t-1} & M_{2j} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ M_{t1} & \cdots & M_{t,t-1} & M_{tj} \end{bmatrix} \quad (2)$$

其中  $t \leq j \leq d$ .  $\mathbf{M}$  关于  $d'$  的行列式多项式定义为  $\text{detpol}_{d'}(\mathbf{M}) = \sum_{j=t}^{d'} \det(\mathbf{M}^{(j)})x^{d'-j}$ , 其中  $t \leq d' \leq d$ . 当  $d' = d$  时, 将  $\text{detpol}_{d'}(\mathbf{M})$  简记为  $\text{detpol}(\mathbf{M})$ . 定义一组多项式  $F_1, \cdots, F_t \in R[x]$  的行列式多项式为  $\text{detpol}(F_1, \cdots, F_t) = \text{detpol}(\text{mat}(F_1, \cdots, F_t))$ .

下述定理描述了两个一元多项式的伪余式与行列式多项式之间的联系.

**定理 2**<sup>[8]</sup> 设  $F, G \in R[x]$  如式(1) 所示, 则

$$\text{prem}(G, F, x) = \text{detpol}(x^{n-m}F, \cdots, xF, F, G)$$

称矩阵  $\text{mat}(x^{n-m}F, \cdots, xF, F, G)$  为  $G$  与  $F$  的伪余矩阵, 并记为  $\text{mat}_{\text{prem}}(G, F)$ .

现在我们回顾一下线性代数中的 Dodgson 变换, 见算法 1.

**算法 1** (Dodgson)

输入:  $n \times n$  阶矩阵  $\mathbf{M} = (M_{ij}) \in R^{n \times n}$ , 输出:  $n \times n$  阶矩阵  $\mathbf{M}'$  满足条件(3) 和(4).

S1. 对每一  $1 \leq i \leq n, 1 \leq j \leq n$ , 命  $M_{ij}^{(0)} := M_{ij}$ .

S2. 命  $\mathbf{M}' := (M_{ij}^{(0)}); \text{row} := n; a := \text{Array}(1..n+1); a[1] := 1$ .

S3. 若  $M_{11}^{(0)} = 0$  则对每一  $2 \leq i \leq n$  执行下列步骤: S3.1. 若  $M_{i1}^{(0)} \neq 0$  则交换第 1 行和第  $i$  行, 转到

S4.

S4. 命  $a[2] := M_{11}^{(0)}$ .

S5. 对每一  $1 \leq k \leq n-1$  执行下列步骤: S5.1. 对每一  $k+1 \leq j \leq n$  执行下列步骤: S5.1.1. 对每

—  $k+1 \leq i \leq row$  执行下列步骤: S5.1.1.1.  $d_{ij}^{(k)} := \det \begin{bmatrix} M_{kk}^{k-1} & M_{kj}^{k-1} \\ M_{ik}^{k-1} & M_{ij}^{k-1} \end{bmatrix}$ ;  $M_{ij}^{(k)} := d_{ij}^{(k)} / a[k]$ . S5.1.1.2. 若  $j = k+1$  且  $M_{jj}^{(k)} = 0$  则对每一  $j+1 \leq i \leq n$  执行下列步骤: S5.1.1.2.1. 若  $M_{ij}^{(k)} \neq 0$  则交换第  $j$  行和第  $i$  行; 转至 S5.1.1. S5.2. 命  $a[k+2] := M_{k+1,k+1}^{(k)}$ .

注意, 若算法 1 的输入矩阵  $\mathbf{M}$  的所有主子式都非零, 则不需要改变主元, 此时 S3 和 S5.1.1.2 可以省略. 另外, 输出矩阵  $\mathbf{M}'$  具有如下形式:

$$\begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} & \cdots & M_{1,n-1} & M_{1n} \\ & M_{22}^{(1)} & \cdots & M_{2,n-1}^{(1)} & M_{2n}^{(1)} \\ & & \ddots & \vdots & \vdots \\ & & & M_{n-1,n-1}^{(n-2)} & M_{n-1,n}^{(n-2)} \\ & & & & M_{nn}^{(n-1)} \end{bmatrix} \quad (3)$$

Dodgson 变换的一个重要性质是: 当  $1 \leq k < n$ , 且  $k < i, j \leq n$  时, 有

$$M_{ij}^{(k)} = \det \begin{bmatrix} M_{11} & \cdots & M_{1k} & M_{1j} \\ M_{21} & \cdots & M_{2k} & M_{2j} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ M_{k1} & \cdots & M_{kk} & M_{kj} \\ M_{i1} & \cdots & M_{ik} & M_{ij} \end{bmatrix} \quad (4)$$

**命题 1** 设  $F, G \in R[x]$  如(1)所示, 且  $F \neq 0$ , 则  $G$  与  $F$  的伪余矩阵  $\mathbf{M}$  可以通过 Dodgson 变换转化为上三角矩阵  $\mathbf{M}' = (M'_{ij})$  使得伪余式  $R = \text{prem}(G, F, x)$  的关于  $x$  的系数位于矩阵  $\mathbf{M}'$  的最后一行, 即  $R = \sum_{i=n-m+2}^{n+1} M'_{n-m+2,i} x^{n+1-i}$ .

证明: 由定理 2 可得  $R = \text{detpol}(x^{n-m}F, \cdots, xF, F, G) = \sum_{i=n-m+2}^{n+1} \det(\mathbf{M}^{(i)}) x^{n+1-i}$ , 其中  $\mathbf{M}^{(i)}$  为伪余矩阵  $\mathbf{M} = \text{mat}(x^{n-m}F, \cdots, xF, F, G)$  的子矩阵(见定义 2), 易知当  $k \leq n-m+1$  时矩阵  $\mathbf{M}$  的第  $k$  阶主子式为  $f_m^i \neq 0$ , 因此  $\mathbf{M}$  可以转化为

$$\begin{bmatrix} f_m & f_{m-1} & \cdots & f_1 & f_0 \\ & f_m^2 & f_m f_{m-1} & \cdots & f_m f_1 & f_m f_0 \\ & & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ & & & f_m^k & f_m^{k-1} f_{m-1} & \cdots & f_m^{k-1} f_{m-1} \\ & & & & f_m^{k+1} & f_m^k f_{m-1} & \cdots \\ & & & & \vdots & \vdots & \vdots \\ & & & & g_{n-k}^{(k)} & \cdots & \cdots & g_0^{(k)} \end{bmatrix} \quad (5)$$

当  $k = n-m+1$  时, 由(4)可得  $g_{n+1-i}^{(n-m+1)} = \det(\mathbf{M}^{(i)})$ ,  $i = n-m+2, \cdots, n+1$ , 故  $R = \sum_{i=n-m+2}^{n+1} g_{n+1-i}^{(n-m+1)} x^{n+1-i}$ .

利用命题 1 的证明我们可以构造算法计算伪余式  $\text{prem}(G, F, x)$ , 见算法 2.

**算法 2** (DetMatPrem)

输入: 一元多项式  $F, G \in R[x]$ , 输出: 包含伪余式  $\text{prem}(G, F, x)$  系数的数组  $[\text{seq}(a[m+1-j], j = 0..n-1)]$ .

S1. 命  $m := \deg(F, x)$ ;  $n := \deg(G, x)$ .

S2. 若  $n < m$  则输出  $G$ .

S3. 将  $F, G$  的系数按次数降序表示为数组, 即命  $a := \text{Array}(1..n+1, [\text{seq}(\text{coeff}(G, x, n+1-i), i = 1..n+1)]); b := \text{Array}(1..n+1, [\text{seq}(\text{coeff}(F, x, n+1-i), i = 1..n+1)]);$  (其中  $\text{Array}$ ,  $\text{seq}$  和  $\text{coeff}$  都是 Maple 函数).

S4. 对每一  $1 \leq k \leq m-n+1$  执行下列步骤: S4.1. 对每一  $k+1 \leq i \leq m+1$  执行下列步骤: S4.1.1.  $a[i] := b[1]a[i] - b[i-k+1]a[k]$ .

**推论 1** 设  $F, G \in R[x]$  如(1)所示, 且  $F \neq 0$ , 则  $G$  与  $F$  的伪余矩阵  $\mathbf{M}$  可以通过 Dodgson 变换转化为上三角矩阵  $\mathbf{M}' = (M'_{ij})$  使得稀疏伪余式  $\text{sprem}(G, F, x)$  的关于  $x$  的系数位于矩阵  $\mathbf{M}'$  的最后一行, 即

$$\text{sprem}(G, F, x) = \sum_{i=0}^{m-1} M'_{n-m+2, n+1-i} x^i.$$

证明: 将  $\mathbf{M}$  应用算法 1 到第  $k$  步得到的矩阵的第  $i$  行记为  $R_i^{(k)}$ , 其中  $1 \leq k < i \leq n-m+2$ . 注意  $R_i^{(k)}$  包含  $n+1-k$  个元素 (不考虑行首的零元素). 则

$$R_{n-m+2}^{(k)} = \frac{M_{kk}^{(k-1)} R_{n-m+2}^{(k-1)} - M_{n-m+2, k}^{(k-1)} R_k^{(k-1)}}{M_{k-1, k-1}^{(k-2)}} = \frac{f_m^{k-1} R_{n-m+2}^{(k-1)} - g_{n-k+1}^{k-2} f_m^{k-2} R_k^{(k-1)}}{f_m^{k-2}} = f_m R_{n-m+2}^{(k-1)} - g_{n-k+1}^{(k-1)} R_k^{(k-1)}$$

这一步与计算  $\text{sprem}(G, F, x)$  时的过程类似, 当  $g_{n-k+1}^{(k-1)} = 0$  时,  $R_{n-m+2}^{(k)} = f_m R_{n-m+2}^{(k-1)}$ , 因此要计算稀疏伪余式, 只需在算法 2 的 S4 与 S4.1 之间插入一步 S4.1': 若  $M[\text{row}, k] = 0$ , 则命  $\text{row} := n-1$ , 否则命  $\text{row} := n$ . 因此结论成立.

## 2 行列式多项式序列

设  $t$  和  $d$  为正整数且  $t \leq d$ , 对于矩阵  $\mathbf{M} = (M_{ij}) \in R^{t \times d}$ , 定义  $\mathbf{M}_{i \times d_i}$  为  $\mathbf{M}$  的包含前  $i$  行前  $d_i$  列元素的子矩阵, 其中  $1 \leq i \leq t$ . 记  $\mathbf{J}_n$  为次对角线上元素为 1 其他位置元素为零的  $n$  阶方阵.

**定义 3** 设  $t, d, \mathbf{M}$  如上所示, 定义  $\mathbf{M}$  关于  $L = [(i_1, d_{i_1}), \dots, (i_r, d_{i_r})]$  的行列式多项式序列为:  $\{\det \text{pol}(\mathbf{M}_{i \times d_i}) : (i, d_i) \in L\}$ , 其中  $1 \leq i_1 < \dots < i_r \leq t, i_k \leq d_{i_k} \leq d, k = 1, \dots, r$ . 若矩阵  $\mathbf{M}$  是由多项式  $G, F$  组成的伪余矩阵, 则  $\{\det \text{pol}(\mathbf{M}_{i \times d_i}) : (i, d_i) \in L\}$  也称为  $G$  与  $F$  的行列式多项式序列.

根据[8],  $G$  与  $F$  的第  $i$  个子结式等于  $\text{subres}_i(G, F, x) = \det \text{pol}(\text{mat}(x^{m-i-1}G, \dots, xG, G, x^{n-i-1}F, \dots, xF, F))$ ,  $0 \leq i < m$ . 特别地, 当  $i=0$  时有  $\text{subres}_0(G, F, x) = \det \text{pol}(\text{mat}(x^{m-1}G, \dots, xG, G, x^{n-1}F, \dots, xF, F))$ .

将  $\text{mat}(x^{m-1}G, \dots, xG, G, x^{n-1}F, \dots, xF, F)$  记为  $\mathbf{M}$ , 又将  $\mathbf{M}$  的行重新排序得到如下矩阵

$$\mathbf{M}' = \text{mat}(x^{n-1}F, x^{n-2}F, \dots, x^{m-1}F, x^{m-1}G, x^{m-2}F, x^{m-2}G, \dots, F, G) \quad (6)$$

易证  $\mathbf{M}'$  关于  $L = [(k, (m+n+k)/2) : k = n-m+2, n-m+4, \dots, n-m+2m]$  的行列式多项式序列等于  $G$  与  $F$  的子结式序列  $\{\text{subres}_i(G, F, x) : i = 0, \dots, m-1\}$ .

**定理 3** 考虑定义 3 中的矩阵  $\mathbf{M} = (M_{ij})$ , 若  $\mathbf{M}$  的所有主子式都不为零, 即  $\det(\mathbf{M}_{i \times i}) \neq 0, 1 \leq i \leq t$ , 则  $\mathbf{M}$  可以通过 Dodgson 变换转化为上三角矩阵  $\mathbf{M}' = (M'_{ij})$ , 使得  $\mathbf{M}$  关于  $L = [(i_1, d_{i_1}), \dots, (i_t, d_{i_t})]$  的行列式多项式序列可以由  $\mathbf{M}'$  直接得到, 即

$$\det \text{pol}(\mathbf{M}_{i \times d_i}) = \sum_{j=i}^{d_i} M'_{ij} x^{d_i-j}, 1 \leq i \leq t \quad (7)$$

证明: 由于  $\mathbf{M}$  的所有主子式都不为零, 所以我们可以应用算法 1 而不必改变主元, 进而得到矩阵  $\mathbf{M}' = (M'_{ij})$  如(3)所示, 此时等式(4)成立. 对于每一  $(i, d_i) \in L$ , 我们有  $\det \text{pol}(\mathbf{M}_{i \times d_i}) = \sum_{j=i}^{d_i} M_{i \times d_i}^{(j)} x^{d_i-j}$ , 其中  $M_{i \times d_i}^{(j)}$  如(2)所示. 又由于  $M'_{ij} = M_{ij}^{(k)} = \det(M_{i \times d_i}^{(j)})$ , 所以结论成立.

**定理 4** 考虑定义 3 中的矩阵  $\mathbf{M} = (M_{ij})$ , 设  $M_{11} \neq 0$ . 若  $\mathbf{M}$  的某一主子式等于零, 则  $\mathbf{M}$  可以通过 Dodgson 变换转化为上三角矩阵  $\mathbf{M}' = (M'_{ij})$ , 使得  $\mathbf{M}$  关于  $L = [(i_1, d_{i_1}), \dots, (i_t, d_{i_t})]$  的行列式多项式序列可以由  $\mathbf{M}'$  直接得到. 如果在变换主元时, 第  $n'_1$  行代替了第  $n_1$  行,  $\dots$ , 第  $n'_s$  行代替了第  $n_s$  行, 其中  $n_k < n'_k, k = 1, \dots, s$ , 那么: (1) 对于某一  $(i, d_i) \in L$ , 若存在  $1 \leq k \leq s$  使得  $i = n_k$ , 则  $\det \text{pol}(\mathbf{M}_{i \times d_i})$  关于  $x$  的系数位于第  $n_k$  行; (2) 对于  $(i, d_i) \in L$ , 若满足  $n_k \leq i \leq n'_k (1 \leq k \leq s)$ , 则  $\det \text{pol}(\mathbf{M}_{i \times d_i}) = 0$ ; (3) 对于其余的  $(i, d_i) \in L$ ,  $\det \text{pol}(\mathbf{M}_{i \times d_i})$  关于  $x$  的系数位于第  $i$  行.

另外, 对于情形(1)和(3), 设  $\det \text{pol}(\mathbf{M}_{i \times d_i})$  关于  $x$  的系数位于第  $i'$  行, 则

$$\det \text{pol}(\mathbf{M}_{i \times d_i}) = \sum_{k=i'}^{d_i} (-1)^{\sigma(i')} M_{i',k}^{(i'-1)} x^{d_i-k}$$

其中  $\sigma(i') = p$  使得对所有  $1 \leq k \leq p$  都有  $n_k \leq i', n'_k \leq i'$ .

证明: 由于  $M_{11} \neq 0$ , 我们可以假定  $\det \text{pol}(\mathbf{M}_{s \times s}) = 0$  而  $\det \text{pol}(\mathbf{M}_{i \times i}) \neq 0 (1 \leq i < s)$ , 下面分两种情形讨论: (a) 对所有  $s \leq k \leq n, M_{ks}^{(s-1)} = 0$ ; (b) 存在  $p \leq n$  使得  $M_{ps}^{(s-1)} \neq 0$  而  $M_{ks}^{(s-1)} = 0, (s \leq k < p)$ . 我们知道, 给定方阵  $\mathbf{A} = (A_{ij}) \in R^{l \times l}$ , 其 Sylvester 等式为  $\det(\mathbf{A}) \cdot (A_{t-1,t-1}^{(t-2)})^{l-t+1} = \det(\mathbf{A}')$ , 其中

$$\mathbf{A}' = \begin{bmatrix} A_{tt}^{(t-1)} & A_{t,t+1}^{(t-1)} & \cdots & A_{tt}^{(t-1)} \\ A_{t+1,t}^{(t-1)} & A_{t+1,t+1}^{(t-1)} & \cdots & A_{t+1,t}^{(t-1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{lt}^{(t-1)} & A_{l,t+1}^{(t-1)} & \cdots & A_{lt}^{(t-1)} \end{bmatrix}$$

且  $1 \leq t \leq l$ , 而  $A_{ij}^{(k)}$  如(4)所示. 考虑一一对应  $M_{ij}^{(s-1)} \leftrightarrow A_{ij}^{(t-1)}, M_{ij}^{(k)} \leftrightarrow \det(\mathbf{A})$ .

对于情形(a), 易知  $M_{ks}^{(s-1)}$  等于零对所有  $s \leq k \leq n$  成立当且仅当矩阵  $\mathbf{A}'$  的第一列元素全为零, 因此当  $k, i, j > s$  时,  $M_{ij}^{(k)} = 0$ . 若存在  $(i, d_i) \in L$  使得  $i > s$ , 则  $\det \text{pol}(\mathbf{M}_{i \times d_i}) = 0$ .

对于情形(b), 当  $s \leq k < p, i > s, j > s$  时  $M_{ij}^{(k)} = 0$ . 因此, 当  $s \leq i < p$  时  $\det \text{pol}(\mathbf{M}_{i \times d_i}) = 0$ . Dodgson 变换将第  $s$  行与第  $p$  行交换, 然后可以递归处理, 注意行交换会导致变号  $(-1)^{p-s+p-s-1} = -1$ , 因此结论成立.

**推论 2**<sup>[6]</sup> 设  $F, G \in R[x]$  如(1)所示, 并假定  $\deg(G) = n \geq m = \deg(F)$ . 又设  $\mathbf{M}, L$  如(6)所示, 则  $\mathbf{M}$  关于  $L$  的行列式多项式序列, 也即  $G$  与  $F$  的子结式序列  $\{\text{subres}_i(G, F, x); i=0, \cdots, m-1\}$  可以通过算法 1 输出的  $\mathbf{M}'$  得到. (1) 若  $\mathbf{M}$  的所有主子式都不为零, 则

$$\text{subres}_i(G, F, x) = \det \text{pol}(\mathbf{M}_{(m+n-2i) \times (m+n-i)}) = \sum_{k=i'}^{d_i} M'_{m+n-2i,j} x^{m+n-i-j}, 0 \leq i < m$$

(2) 若  $\mathbf{M}$  的某一主子式等于零, 不妨假定在 Dodgson 变换过程中出现了  $s$  次行交换, 若  $i = (m+n-n_k)/2, k=1, \cdots, s$ , 则  $\text{subres}_i(G, F, x)$  关于  $x$  的系数位于第  $n_k$  行(在与第  $n'_k$  行交换之前);  $\text{subres}_i(G, F, x) = 0$  对所有  $(m+n-n'_k)/2 < i < (m+n-n_k)/2$  成立; 其余的  $\text{subres}_i(G, F, x)$  位于第  $m+n-2i$  行.

上述定理及推论中使用的是 Sylvester 矩阵的变形, 实际上我们同样可以将 Bezout 矩阵应用 Dodgson 变换来计算子结式. 下面我们介绍 Bezout 矩阵与混合 Bezout 矩阵的定义并证明如何应用 Dodgson 变换来计算子结式序列.

**定义 4** 设  $F, G \in R[x]$  如(1)所示, 定义  $G$  与  $F$  的 Bezout 矩阵为  $(B_{ij}), 0 \leq i, j \leq n-1$ , 其中  $B_{ij}$  为式  $(G(x)F(y) - G(y)F(x))/(x-y)$  中项  $x^i y^j$  的系数, 并记为  $\text{Bez}(G, F)$ .

**定义 5** 设  $F, G \in R[x]$  如(1)所示, 并假定  $\deg(G) = n \geq m = \deg(F)$ . 称按照如下方式构造的矩阵  $\mathbf{M} = (M_{ij})$  为  $G$  与  $F$  的混合 Bezout 矩阵, 并记为  $\text{HBez}(G, F)$ : (1) 对于  $1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq n, M_{ij}$  等于多项式  $K_{m-i+1}$  关于  $x^{n-j}$  的系数, 其中  $K_{m-i+1}$  等于  $(g_n x^{m-i} + \cdots + g_{n-m+i})(f_{i-1} x^{n-m+i-1} + \cdots + f_0 x^{n-m}) - (g_{n-m+i-1} x^{n-m+i-1} + \cdots + g_0)(f_m x^{m-i} + \cdots + f_i)$ ; 对于  $m+1 \leq i \leq n, 1 \leq j \leq n, M_{ij}$  等于多项式  $x^{n-i} F(x)$  关于  $x^{n-j}$  的系数.

**定理 5** 设  $F, G \in R[x]$  如式(1)所示, 并且假定  $\deg(G) = n \geq m = \deg(F)$ , 则下列结论成立: (1)  $(-1)^{(n-i)(n-i-1)/2} g_n^{n-m} \text{subres}_i(G, F, x) = B_{n-i,0} x^i + B_{n-i,1} x^{i-1} + \cdots + B_{n-i,i}, 0 \leq i < m, 0 \leq t \leq i$ , 其中  $B_{n-i,t}$  表示由矩阵  $\text{Bez}(G, F)$  的最后  $n-i$  列, 最后  $n-i-1$  行以及第  $i-t+1$  行元素组成的子矩阵的行列式. (2)  $\text{subres}_i(G, F, x) = H_{n-i,0} x^i + H_{n-i,1} x^{i-1} + \cdots + H_{n-i,i}, 0 \leq i < m, 0 \leq t \leq i$ , 其中  $H_{n-i,t}$  表示由  $\text{HBez}(G, F)$  的前  $n-i$  列, 最后  $n-i-1$  行以及第  $i-t+1$  行元素组成的子矩阵的行列式.

**推论 3** 设  $F, G \in R[x]$  如(1)所示, 并假定  $\deg(G) = n \geq m = \deg(F)$ . 将  $G$  与  $F$  的子结式序列  $\{\text{subres}_i(G, F, x); i=0, \cdots, m-1\}$  记为  $S$ , 命  $\mathbf{B}_s = \mathbf{J}_n \text{Bez}(G, F) \mathbf{J}_n, \mathbf{H}_s = \text{HBez}(G, F)^T \mathbf{J}_n$ , 则(1) Dodgson 变换将  $\mathbf{B}$  转化为上三角矩阵  $\mathbf{B}' = (B'_{ij})$ , 并得到  $\mathbf{B}$  关于  $L$  的行列式多项式序列, 其中

$$L = [(n-m+1, n), (n-m+2, n), \cdots, (n, n)] \quad (8)$$

(2)Dodgson 变换将  $\boldsymbol{H}$  转化为上三角矩阵  $\boldsymbol{H}'=(H'_{ij})$ ,同时得到  $\boldsymbol{H}$  关于(8) 的行列式多项式序列  $S$ .  
证明:只需要证明第 2 种情形,情形(1) 可类似证明. 对于  $i=n-m+1,\cdots,n+m$ ,考虑矩阵  $\boldsymbol{H}_{i\times n}$  的行列式多项式,易证

$$\det\text{pol}(\boldsymbol{H}_{i\times n})=\sum_{j=i}^n\boldsymbol{H}_{i\times n}^{(j)}x^{n-j}=H_{i,0}x^{n-i}+H_{i,1}x^{n-i+1}+\cdots+H_{i,n-i}$$

(9)

若  $\boldsymbol{H}$  的所有主子式都不为零,即  $\det(\boldsymbol{M}_{i\times i})\neq 0,1\leq i< r$ ,则由定理 3 和定理 5 的(1) 可得结论成立. 若不然, $\boldsymbol{H}$  的某一主子式等于零,则由定理 4 和定理 5 的(2) 可得结论成立.

下面我们给出计算多项式  $G$  与  $F$  的行列式多项式序列的算法,即算法 3.

**算法 3** (DetPolSeq)  
输入:一元多项式  $F,G\in R[x]$  满足条件  $\deg(G)\geq \deg(F)$ ,输出: $G$  与  $F$  的行列式多项式序列 DPS.  
S1. 命  $m:=\deg(F,x);n:=\deg(G,x)$ .  
S2. 构造矩阵  $\boldsymbol{M}$ ( $\boldsymbol{M}$  可以是式(6) 或推论 3 中的  $\boldsymbol{B},\boldsymbol{H}$ ) 及相应的  $L$ .  
S3. 命  $\boldsymbol{M}':=\text{Dodgson}(\boldsymbol{M})$ .  
S4. 根据式(7)或(9)计算行列式多项式序列 DPS.

3 实验结果

3.1 伪余式的计算

我们通过实验比较了 3 种计算伪余式的算法:Maple 命令 prem、李永彬的算法 NewPrem 以及本文给出的算法 DetMatPrem. 实验是在一台 CPU 为 3.2 GHz,内存 512 MB 的 Pentium 4 机器上完成的,实验结果如表 1 所示. 表 1 中的 10 个例子比较长,这里不再给出,而只给出生成多项式的 Maple 命令:

> G:=randpoly(x,degree=d1,coeffs = proc() randpoly([y,z], degree=d3) end proc);  
> F:=randpoly(x,degree=d2,coeffs = proc() randpoly([y,z], degree=d3) end proc);  
其中在例 1~3 中,命 d1:= 30,d2:= 8,d3:= 6; 例 4~6 中命 d1:= 30,d2:= 10,d3:= 10;例 7~9 中命 d1:= 30,d2:= 20,d3:= 20; 例 10 中命 d1:= 40,d2:= 20,d3:= 10.

需要说明的是上述 3 种算法的输出多项式都不一定是完全展开的,即没使用 Maple 命令 exapnd. 如果使用该命令,那么用时将更多,比如例 7,前两种算法在 600 s 内均没有输出,而 DetMatPrem 用时仅为 132. 860 s. 由表 1 可以看出,算法 DetMatPrem 的效率通常是最高的,对于例 3 和例 7,虽然效率低于 NewPrem,但优于 prem.

3.2 子结式序列的计算

我们比较了 4 种子结式算法:李永彬的 SubResLi、Docus 的 SubResDocus 以及基于(6)的算法 DetPolSeq1 和基于推论 3 中的矩阵

$\boldsymbol{H}$  的算法 DetPolSeq2. 实验结果(时间单位为 s)如表 2 所示,表 2 中的 8 个例子由如下方式生成:

例 11~15:  
> G:=randpoly(x,degree=d1,coeffs = proc() randpoly([y,z], degree=d3) end proc);  
> F:=randpoly(x,degree=d2,coeffs = proc() randpoly([y,z], degree=d3) end proc);  
例 16~18:  
> G:=randpoly(x,degree=d1,coeffs = proc() randpoly([y,z,w], degree=d3) end proc);  
> F:=randpoly(x,degree=d2,coeffs = proc() randpoly([y,z,w], degree=d3) end proc);

表 1 伪余式算法比较

|    | prem            | NewPrem       | DetMatPrem    |
|----|-----------------|---------------|---------------|
|    | 用时(s)/项数        | 用时(s)/项数      | 用时(s)/项数      |
| 1  | 78.079/61 862   | 73.015/2      | 31.360/7      |
| 2  | 50.437/53 700   | 64.734/53 700 | 34.313/3 265  |
| 3  | 64.624/52 709   | 44.500/2      | 25.703/5      |
| 4  | 84.391/98 477   | 139.546/4     | 53.858/8      |
| 5  | 111.999/2       | 19.656/3      | 67.437/14 137 |
| 6  | 99.124/98 477   | 139.752/4     | 40.563/8      |
| 7  | 132.001/2       | 62.874/5      | 122.297/14    |
| 8  | 36.469/180 797  | 68.140/5      | 23.718/18     |
| 9  | 18.609/2        | 17.109/5      | 12.422/15     |
| 10 | 252.685/195 309 | >600          | 123.528/13    |

其中例 11、12 中命  $d1:=7, d2:=7, d3:=3$ ;在例 13~15 中命  $d1:=8, d2:=4, d3:=4$ ;例 16 中命  $d1:=5, d2:=3, d3:=3$ ;例 17 中命  $d1:=6, d2:=3, d3:=3$ ;例 18 中命  $d1:=7, d2:=3, d3:=3$ .

表 2 子结式算法比较

|    | DetPolSeq1 | DetPolSeq2 | SubResLi | SubResDocus |
|----|------------|------------|----------|-------------|
| 11 | 14.468     | 6.423      | 31.267   | 8.391       |
| 12 | 36.391     | 17.625     | 21.342   | 12.922      |
| 13 | 6.397      | 24.172     | 34.045   | 23.093      |
| 14 | 3.984      | 12.078     | 19.984   | 12.687      |
| 15 | 8.422      | 17.686     | 20.547   | 17.125      |
| 16 | 0.890      | 1.687      | 37.517   | 24.921      |
| 17 | 2.234      | 51.219     | 117.969  | 92.172      |
| 18 | 5.266      | 202.951    | 512.733  | 267.421     |

由表 2 容易看出,当参数个数为 2 且全次数不大时,算法 DetPolSeq1 和 DetPolSeq2 比 SubResLi 和 SubResDocus 更高效,当参数个数为 3 时 DetPolSeq1 是最高效的,尽管 Sylvester 矩阵比 Bezout 矩阵复杂.

4 结束语

本文研究了伪余式、子结式与矩阵行列式之间的联系并给出了行列式多项式序列的概念,对用不同类型矩阵构造子结式的算法给出

了统一描述,提出了新的伪余式算法 DetMatPrem 和子结式算法 DetPolSeq 并在 Maple 中实现,通过多个随机生成的例子将已有的几种算法进行了比较,实验证明本文提出的算法是高效的.

参 考 文 献

[1] Wang D. A generalized algorithm for computing characteristic sets[C]. Computer Mathematics: Proceedings of the Fifth Asian Symposium (ASCM 2001), Matsuyama, Japan, 2001.

[2] Li Y B. An alternative algorithm for computing the pseudo-remainder of multivariate polynomials[J]. Applied Mathematics and Computation, 2006, 173(1):484-492.

[3] Ducos L. Optimizations of the subresultant algorithm[J]. Journal of Pure and Applied Algebra. 2000, 145(2): 149-163.

[4] Abdeljaoued J, Diaz-Toca G M, Gonzalez-Vega L. Bézout matrices, subresultants and parameters[C]. MACIS 2007, 2007.

[5] Hou X, Wang D. Subresultants with the Bézout matrix[C]. In:Computer Mathematics-Proceedings of the Fourth Asian Symposium(ASCM 2000), Singapore New Jersey, 2000: 19-28.

[6] Akritas A G, Akritas E K, Malaschonok G I. Matrix computation of subresultant polynomial remainder sequences in integral domains[J]. Reliable Computing,1995, 1(4): 375-381.

[7] Li Y B. A new approach for constructing subresultants[J]. Applied Mathematics and Computation, 2006, 183(1):471-476.

[8] Mishra B. Algorithmic Algebra[M]. Springer, 1993.

[9] Von zur Gathen J, Lueking T. Subresultants revisited[J]. Theoretical Computer Science, 2003, 297(1-3): 199-239.

ON THE COMPUTATION OF PSEUDO-REMAINDERS  
AND SUBRESULTANTS

JIN Meng

(School of Mathematics and Systems Sciences, LMIB, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract:**In this paper, alternative algorithms for computing (sparse) pseudo-remainders and subresultants by constructing matrices in terms of the coefficients of given polynomials are presented. Tools in linear algebra such as Dodgson’s transformations and minor expansion method are used. A variant of Dodgson’s method is given to compute pseudo-remainders. The concept of determinant polynomial sequence (DPS) associated to given polynomials  $G, F$  is defined. It is shown that the way of constructing a DPS associated to  $G, F$  will lead to a uniform description of computing the subresultant sequence of  $G, F$  either by using the Sylvester matrix or the hybrid Bezout matrix.

**Key words:**pseudo-remainder; subresultant; Dodgson’s transformations; algorithm; Maple

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0141-04

# Banach 空间中 $X_d$ -Bessel 列的广义扰动

刘楠<sup>1,2</sup>, 刘琴<sup>1</sup>, 曹怀信<sup>1</sup>

(1. 陕西师范大学数学与信息科学学院, 陕西 西安 710062; 2. 陕西工业职业技术学院基础部, 陕西 咸阳 712000)

**摘要:**运用算子理论探讨了 Banach 空间中  $X_d$ -Bessel 列的广义扰动, 首先对 Banach 空间  $X$  的任一  $X_d$ -Bessel 列  $f=\{f_i\}_{i=1}^\infty$  做一些广义扰动, 得到新序列  $g=\{g_i\}_{i=1}^\infty$ , 讨论了  $g$  成为 Bessel 列的条件, 然后用一列有界线性算子作用于  $f$ , 得到另一新的序列  $g=\{g_i\}_{i=1}^\infty$ , 讨论了这个新序列  $g$  成为 Bessel 列的条件.

**关键词:** $X_d$ -Bessel 列; 广义扰动; 有界线性算子  
**中图法分类号:**O177.1 **文献标识码:**A

## 0 引言

从上个世纪 90 年代开始, Grochenig<sup>[1]</sup>, Aldroubi, Sung 和 Tang<sup>[2]</sup>先后在 Banach 空间中引入了两种不同的框架概念: Banach 框架和  $p$ -框架. 我们知道 Hilbert 空间  $H$  中一定存在框架(例如正规正交基), 并且 Hilbert 空间中的框架一定具有对偶框架, 参见文[3, 4]. 但是, 在 Banach 空间中上述结论不再成立. 为了讨论 Banach 空间中 Banach 框架的存在性问题和元素的重构问题, Casazza 在文[5]中将文献中的  $p$ -框架概念进行了推广, 引入了  $X_d$ -框架的概念, 并且给出了 Banach 空间中 Banach 框架存在的充要条件, 以及  $X_d$ -框架具有重构性的若干充要条件. 张建中和吕桂莉在文献[6]中讨论了 Banach 空间中的  $X_d$ -框架及其稳定性. Stoeva 在文[7]中探讨了有关  $X_d$ -框架、 $X_d$ -框架的对偶及  $X_d$ -框架的扰动性的一些结论. 本文主要根据文[8]的一些结论, 利用算子论的方法, 结合代数的思想, 讨论了 Banach 空间中  $X_d$ -Bessel 列的广义扰动.

## 1 预备知识

本文用  $\mathbf{N}$  表示非零自然数集,  $\mathbf{F}$  表示复数集或者实数集,  $X$  表示数域  $\mathbf{F}$  上的可分 Banach 空间.

设  $X_d$  为数域  $\mathbf{F}$  中以  $\mathbf{N}$  为指标集的序列组成的赋范线性空间.  $\forall i \in \mathbf{N}$ , 定义泛函  $P_i: X_d \rightarrow \mathbf{F}$  为  $P_i(x) = x_i, \forall x = \{x_i\}_{i=1}^\infty \in X_d$ ,  $P_i$  称为坐标泛函. 如果每一个坐标泛函都是连续的, 则称  $X_d$  具有  $K$  性质. 如果序列空间  $X_d$  具有  $K$  性质且为 Banach 空间, 则称  $X_d$  是一个  $BK$ -空间. 如果  $X_d$  中的典范向量(本文用  $e_i$  表示)构成  $X_d$  的一个 Schauder 基, 则称  $X_d$  为  $CB$ -空间; 自反的  $CB$ -空间称为  $RCB$ -空间.

**定义 1.1** 设  $X$  是 Banach 空间,  $X_d$  为一个  $BK$ -空间,  $g = \{g_i\}_{i=1}^\infty \subset X^*$ , 如果

- (1)  $\forall x \in X, \{g_i(x)\}_{i=1}^\infty \in X_d$ ;
- (2) 存在常数  $B > 0$ , 使得:

$$\| \{g_i(x)\}_{i=1}^\infty \|_{X_d} \leq B \| x \|, \forall x \in X$$

则称  $g$  为  $X$  的  $X_d$ -Bessel 列. 记

\* 收稿日期: 2010-01-11  
作者简介: 刘楠(1983—), 女, 陕西省三原县人, 助教, 在读硕士生, 研究方向: 算子理论与小波分析  
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 10571113, 10871224)



$$B_g = \inf\{B > 0 : \|\{g_i(x)\}_{i=1}^\infty\|_{X_d} \leq B \|x\|, \forall x \in X\}$$

分别称为  $g = (g_i)_{i=1}^\infty$  的上界, 显然

$$\|\{g_i(x)\}_{i=1}^\infty\|_{X_d} \leq B_g \|x\|, \forall x \in X$$

设  $X$  是 Banach 空间,  $X_d$  为  $BK$ -空间. 记

$$S(X^*) = \{\{g_i\}_{i=1}^\infty \mid g_i \in X^*, \forall i \in \mathbf{N}\}, B_{X_d}(X) = \{g \mid g \text{ 是 } X \text{ 的 } X_d\text{-Bessel 列}\}$$

则  $B_{X_d}(X) \subset S(X^*)$ .

定义 1.2 设  $X_d$  是一个包含所有典范向量  $e_i (i \in \mathbf{N})$  的  $BK$ -空间, 定义:

$$S_n : X_d \rightarrow X_d, S_n(\{x_i\}_{i=1}^\infty) = \sum_{i=1}^n x_i e_i = \{x_1, \dots, x_n, 0, \dots\}, \forall n \in \mathbf{N}$$

若存在  $\lambda \geq 1$ , 使得

$$\|S_n \{x_i\}_{i=1}^\infty\|_{X_d} \leq \lambda \|\{x_i\}_{i=1}^\infty\|_{X_d}, \forall n \in \mathbf{N}, \forall \{x_i\}_{i=1}^\infty \in X_d$$

即

$$\|S_n x\|_{X_d} \leq \lambda \|x\|_{X_d}, \forall n \in \mathbf{N}, \forall x \in X_d$$

即

$$\|S_n\| \leq \lambda, \forall n \in \mathbf{N}$$

则称  $X_d$  为一个  $\lambda$ - $BK$ -空间.

$\forall f, g \in B_{X_d}(X), \forall \lambda, \mu \in \mathbf{F}$ , 定义

$$\lambda f + \mu g = \{\lambda f_i + \mu g_i\}_{i=1}^\infty \in S(X^*), 0 = \{0\}_{i=1}^\infty, -f = \{f_i\}_{i=1}^\infty$$

且规定  $\|f\| = \sup_{\|x\| \leq 1} \|\{f_i(x)\}_{i=1}^\infty\|_{X_d}$ .

定理 1.1<sup>[8]</sup> (1) 若  $X_d$  为  $BK$ -空间, 则  $(B_{X_d}(X), \|\cdot\|)$  是数域  $\mathbf{F}$  上的赋范线性空间; (2) 若  $X_d$  为  $CB$ -空间, 则  $(B_{X_d}(X), \|\cdot\|)$  是数域  $\mathbf{F}$  上的 Banach 空间.

## 2 $X_d$ -Bessel 列的广义扰动

定理 2.1 设  $X_d$  为  $\lambda$ - $BK$ -空间, 若  $f = \{f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ , 上界为  $B_f$ , 则  $\forall n \in \mathbf{N}, g = \{f_1, \dots, f_n, 0, \dots\} \in B_{X_d}(X)$ , 且  $B_g \leq \lambda B_f$ .

证明 若  $f \in B_{X_d}(X)$ , 上界为  $B_f$ , 则由定义 1.2 知,  $\forall n \in \mathbf{N}, \forall x \in X$ ,

$$\|g(x)\|_{X_d} = \|S_n f(x)\|_{X_d} \leq \lambda \|\{f_i(x)\}_{i=1}^\infty\|_{X_d} \leq \lambda B_f \|x\|$$

故  $g \in B_{X_d}(X)$ , 且  $B_g \leq \lambda B_f$ . 证毕.

推论 2.1 设  $X_d$  为  $\lambda$ - $BK$ -空间, 若  $f = \{f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ , 上界为  $B_f$ , 则  $\forall n, m \in \mathbf{N}, m > n, g = \{0, \dots, 0, f_n, \dots, f_m, 0, \dots\} \in B_{X_d}(X)$ , 且  $B_g \leq 2\lambda B_f$ .

证明 若  $f = \{f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ , 上界为  $B_f$ , 令  $h = \{f_1, \dots, f_m, 0, \dots\}, k = \{f_1, \dots, f_{n-1}, 0, \dots\}$ , 再由定理 2.1 知,  $h, k \in B_{X_d}(X)$ , 且  $B_h \leq \lambda B_f, B_k \leq \lambda B_f$ , 由定理 1.1 结论(1)知,  $g = h - k \in B_{X_d}(X)$ , 且

$$\|g(x)\|_{X_d} = \|(h - k)(x)\|_{X_d} \leq \|h(x)\|_{X_d} + \|k(x)\|_{X_d} \leq (B_h + B_k) \|x\| \leq 2\lambda B_f \|x\|$$

故  $g \in B_{X_d}(X)$ , 且  $B_g \leq 2\lambda B_f$ . 证毕.

推论 2.2 设  $X_d$  为  $\lambda$ - $BK$ -空间, 若  $f = \{f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ , 上界为  $B_f$ , 则  $\forall n \in \mathbf{N}, g = \{0, \dots, 0, f_{n+1}, f_{n+2}, \dots\} \in B_{X_d}(X)$ , 且  $B_g \leq (1 + \lambda)B_f$ .

证明 若  $f \in B_{X_d}(X)$ , 上界为  $B_f$ , 令  $h = \{f_1, \dots, f_n, 0, \dots\}$ , 则由定理 2.1 知,  $h \in B_{X_d}(X)$ , 且  $B_h \leq \lambda B_f$ , 再由定理 1.1 结论(1)知,  $g = f - h \in B_{X_d}(X)$ , 且

$$\|g(x)\|_{X_d} = \|(f - h)(x)\|_{X_d} \leq \|f(x)\|_{X_d} + \|h(x)\|_{X_d} \leq (B_f + B_h) \|x\| \leq (1 + \lambda)B_f \|x\|$$

故  $g \in B_{X_d}(X)$ , 且  $B_g \leq (1 + \lambda)B_f$ . 证毕.

定理 2.2 设  $X_d$  为一个  $\lambda$ - $BK$ -空间, 若  $f = \{f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ , 上界为  $B_f, \alpha_i \in \mathbf{F} (\forall i \in \mathbf{N})$ , 且满足  $M = \sum_{i=1}^\infty |\alpha_i| < +\infty$ , 定义  $g_i = \alpha_i f_i (\forall i \in \mathbf{N})$ , 则  $g = \{g_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ .

证明 若  $f \in B_{X_d}(X)$ , 上界为  $B_f$ , 则  $\forall x \in X$ , 结合推论 2.1 有

$$\begin{aligned} \|\{g_i(x)\}_{i=1}^\infty\|_{X_d} &= \|\{\alpha_i f_i(x)\}_{i=1}^\infty\|_{X_d} \\ &= \|\{\theta_j^{(1)} \alpha_1 f_j(x)\}_{i=1}^\infty + \dots + \{\theta_j^{(i)} \alpha_i f_j(x)\}_{j=1}^\infty + \dots\|_{X_d} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\leq \| \{ \theta_j^{(1)} \alpha_1 f_j(x) \}_{j=1}^\infty \|_{X_d} + \cdots + \| \{ \theta_j^{(i)} \alpha_i f_j(x) \}_{j=1}^\infty \|_{X_d} + \cdots \\
&= \| \alpha_1 \{ \theta_j^{(1)} f_j(x) \}_{j=1}^\infty \|_{X_d} + \cdots + \| \alpha_i \{ \theta_j^{(i)} f_j(x) \}_{j=1}^\infty \|_{X_d} + \cdots \\
&= | \alpha_1 | \| \{ \theta_j^{(1)} f_j(x) \}_{j=1}^\infty \|_{X_d} + \cdots + | \alpha_i | \| \{ \theta_j^{(i)} f_j(x) \}_{j=1}^\infty \|_{X_d} + \cdots \\
&\leq | \alpha_1 | 2\lambda B_f \| x \| + \cdots + | \alpha_i | 2\lambda B_f \| x \| + \cdots \\
&\leq \sum_{i=1}^\infty | \alpha_i | \cdot 2\lambda B_f \| x \| \leq M \cdot 2\lambda B_f \| x \|
\end{aligned}$$

其中  $\theta_j^{(i)} = \delta_{ij}$ ,  $\forall i, j \in \mathbf{N}$ . 从而,  $g \in B_{X_d}(X)$ . 证毕.

注 定理 2.2 中的条件  $M = \sum_{i=1}^\infty | \alpha_i | < +\infty$  是充分非必要的.

定理 2.3 设  $X_d$  为一个  $\lambda$ -BK-空间, 若  $f = \{f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ , 上界为  $B_f$ ,  $\alpha_i \in \mathbf{F} (\forall i \in \mathbf{N})$ , 且  $\exists N_0 > 0$  使得当  $i > N_0$  时,  $\alpha_i = \alpha$ , 定义  $g_i = \alpha_i f_i (\forall i \in \mathbf{N})$ , 则  $g = \{g_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ .

证明 由  $f \in B_{X_d}(X)$ , 上界为  $B_f$ , 有

$$\| \{ f_i(x) \}_{i=1}^\infty \|_{X_d} \leq B_f \| x \|, \forall x \in X$$

令  $f^{(1)} = \{f_i^{(1)}\}_{i=1}^\infty = \{0, \cdots, 0, f_{N_0+1}, f_{N_0+2}, \cdots\}$ , 由推论 2.2 知,  $f^{(1)} \in B_{X_d}(X)$ , 又因为  $\alpha \in \mathbf{F}$ , 所以  $\{\alpha_i f_i^{(1)}\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ . 另一方面, 令

$$f^{(2)} = \{f_i^{(2)}\}_{i=1}^\infty = \{f_1, f_2, \cdots, f_{N_0}, 0, 0, \cdots\}, \tilde{\alpha} = \{\tilde{\alpha}_i\}_{i=1}^\infty = \{\alpha_1, \alpha_2, \cdots, \alpha_{N_0}, 0, 0, \cdots\}$$

且  $\sum_{i=1}^\infty | \tilde{\alpha}_i | = \sum_{i=1}^{N_0} | \alpha_i | < +\infty$ , 所以根据定理 2.2 可知,  $\{\tilde{\alpha}_i f_i^{(2)}\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ . 又因为  $B_{X_d}(X)$  是赋范线性空间, 故  $\{\alpha_i f_i\}_{i=1}^\infty = \{\alpha_i f_i^{(1)}\}_{i=1}^\infty + \{\tilde{\alpha}_i f_i^{(2)}\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ . 证毕.

定理 2.4 设  $X_d$  为一个 BK-空间,  $f = \{f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(Y)$ , 上界为  $B_f$ ,  $\forall T \in B(X, Y)$ , 定义  $g_i = T^* f_i$ ,  $\forall i \in \mathbf{N}$ , 则  $g = \{T^* f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ .

证明 若  $f \in B_{X_d}(Y)$ , 上界为  $B_f$ , 有  $\| \{f_i(y)\}_{i=1}^\infty \|_{X_d} \leq B_f \| y \|$ ,  $\forall y \in Y$ , 从而  $\forall x \in X, \forall T \in B(X, Y), Tx \in Y, \{(T^* f_i)(x)\}_{i=1}^\infty = \{\langle x, T^* f_i \rangle\}_{i=1}^\infty = \{\langle Tx, f_i \rangle\}_{i=1}^\infty = \{f_i(Tx)\}_{i=1}^\infty \in X_d$ , 且  $\| \{(T^* f_i)(x)\}_{i=1}^\infty \|_{X_d} = \| \{f_i(Tx)\}_{i=1}^\infty \|_{X_d} \leq B_f \| Tx \| \leq B_f \| T \| \cdot \| x \|$  故  $g \in B_{X_d}(X)$ . 证毕.

推论 2.3 设  $X_d$  为一个 BK-空间,  $f = \{f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ , 上界为  $B_f$ ,  $\forall T \in B(X)$ , 定义  $g_i = T^* f_i$ ,  $\forall i \in \mathbf{N}$ , 则  $g = \{T^* f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ .

定理 2.5 设  $X_d$  为一个  $\lambda$ -BK-空间,  $f = \{f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(Y)$ , 算子列  $\{T_i\}_{i=1}^\infty \subset B(X, Y)$  满足  $\sum_{i=1}^\infty \| T_i \| < +\infty$ , 定义  $g_i = T_i^* f_i (\forall i \in \mathbf{N})$ , 则  $g = \{g_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ .

证明 设  $f \in B_{X_d}(Y)$ , 上界为  $B_f$ , 有

$$\| \{f_i(y)\}_{i=1}^\infty \|_{X_d} \leq B_f \| y \|, \forall y \in Y$$

从而  $\forall x \in X, \{T_i\}_{i=1}^\infty \subset B(X, Y)$ , 则  $T_i x \in Y (\forall i \in \mathbf{N})$ . 定义  $\tau_n = S_{n-1} S_n$ , 即

$$\tau_n: X_d \rightarrow X_d, \tau_n(\{x_i\}_{i=1}^\infty) = \{0, \cdots, 0, x_n, 0, \cdots\}, \forall n \in \mathbf{N}, \forall \{x_i\}_{i=1}^\infty \in X_d$$

从而

$$\begin{aligned}
\{(T_i^* f_i)(x)\}_{i=1}^\infty &= \{\langle x, T_i^* f_i \rangle\}_{i=1}^\infty = \{\langle T_i x, f_i \rangle\}_{i=1}^\infty \\
&= \tau_1 \{\langle T_1 x, f_i \rangle\}_{i=1}^\infty + \cdots + \tau_j \{\langle T_j x, f_i \rangle\}_{i=1}^\infty + \cdots \in X_d
\end{aligned}$$

结合推论 2.1 有

$$\begin{aligned}
\| \{(T^* f_i)(x)\}_{i=1}^\infty \|_{X_d} &= \| \tau_1 \{\langle T_1 x, f_i \rangle\}_{i=1}^\infty + \cdots + \tau_j \{\langle T_j x, f_i \rangle\}_{i=1}^\infty + \cdots \|_{X_d} \\
&\leq \| \tau_1 \{\langle T_1 x, f_i \rangle\}_{i=1}^\infty \|_{X_d} + \cdots + \| \tau_j \{\langle T_j x, f_i \rangle\}_{i=1}^\infty \|_{X_d} + \cdots \\
&\leq 2\lambda B_f \| T_1 x \| + \cdots + 2\lambda B_f \| T_j x \| + \cdots \\
&\leq 2\lambda B_f \| T_1 \| \cdot \| x \| + \cdots + 2\lambda B_f \| T_j \| \cdot \| x \| + \cdots \\
&\leq \sum_{i=1}^\infty \| T_i \| \cdot 2\lambda B_f \| x \|
\end{aligned}$$

故  $g \in B_{X_d}(X)$ . 证毕.

**推论 2.4** 设  $X_d$  为一个  $\lambda$ -BK-空间,  $f = \{f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ , 算子列  $\{T_i\}_{i=1}^\infty \subset B(X)$  满足  $\sum_{i=1}^\infty \|T_i\| < +\infty$ , 定义  $g_i = T_i^* f_i (\forall i \in \mathbf{N})$ , 则  $g = \{g_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ .

**注** 定理 2.5 和推论 2.4 中的条件  $\sum_{i=1}^\infty \|T_i\| < +\infty$  是充分非必要的.

**定理 2.6** 设  $X_d$  为一个  $\lambda$ -BK-空间,  $\{T_i\}_{i=1}^\infty \subset B(X, Y)$ , 且  $\exists N_0 > 0$  使得当  $i > N_0$  时,  $T_i = T$ . 若  $f = \{f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(Y)$ , 则  $\{T_i^* f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ .

**证明** 由  $f \in B_{X_d}(Y)$ , 上界为  $B_f$ , 有

$$\|\{f_i(y)\}_{i=1}^\infty\|_{X_d} \leq B_f \|y\|, \forall y \in Y$$

令  $f^{(1)} = \{f_i^{(1)}\}_{i=1}^\infty = \{0, \dots, 0, f_{N_0+1}, f_{N_0+2}, \dots\}$ , 由推论 2.2 可知,  $f^{(1)} \in B_{X_d}(Y)$ . 又因为  $T \in B(X, Y)$ , 由定理 2.4 知,  $\{T^* f_i^{(1)}\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ , 另一方面, 令

$$f^{(2)} = \{f_i^{(2)}\}_{i=1}^\infty = \{f_1, f_2, \dots, f_{N_0}, 0, 0, \dots\}, \tilde{T} = \{\tilde{T}_i\}_{i=1}^\infty = \{T_1, T_2, \dots, T_{N_0}, 0, 0, \dots\}$$

且  $\sum_{i=1}^\infty \|\tilde{T}_i\| = \sum_{i=1}^{N_0} \|T_i\| < +\infty$ , 所以根据定理 2.5 可知,  $\{\tilde{T}_i^* f_i^{(2)}\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ . 又因为  $B_{X_d}(X)$  是赋范线性空间, 故  $\{T_i^* f_i\}_{i=1}^\infty = \{T^* f_i^{(1)}\}_{i=1}^\infty + \{\tilde{T}_i^* f_i^{(2)}\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ . 证毕.

**推论 2.5** 设  $X_d$  为一个  $\lambda$ -BK-空间,  $\{T_i\}_{i=1}^\infty \subset B(X)$ , 且  $\exists N_0 > 0$  使得当  $i > N_0$  时,  $T_i = T$ . 若  $f = \{f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ , 则  $\{T_i^* f_i\}_{i=1}^\infty \in B_{X_d}(X)$ .

## 参考文献

- [1] Grochenig K. Describing functions: atomic decompositions versus frames[J]. Monatshfte Mathematik, 1991, 112: 1-41.
- [2] Aldroubi A. Sung Q and Tang W.  $p$ -frames and shift invariant subspaces of  $L^p$ [J]. Journal of Fourier Analysis and Applications, 2001, 7: 1-22.
- [3] Favier J S and Zalik R A. On stability of frames and Riesz bases[J]. Applied and Computational Harmonic Analysis, 1995, 2: 160-173.
- [4] Christensen O. A Introduction to Frames and Riesz Bases[M]. Boston: Birkhauser, 2003.
- [5] Casazza P, Christebson O. and Stoevs D. Frame expansions in separable Banach spaces[J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 2005, 1: 1-14.
- [6] 张建中, 吕桂莉. Banach 空间中的  $X_d$ -框架及其稳定性[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2008, 27(1): 91-93.
- [7] Diana T. Stoeva, Perturbation of frames in Banach spaces[EB/OL]. Available online at ArXiv, 2009.
- [8] 刘楠, 曹怀信. Banach 空间中的  $X_d$ -Bessel 列的性质[J]. 陕西师范大学学报, 2010(待发).

## GENERALIZED PERTURBATION OF $X_d$ -BESSEL SEQUENCE IN BANACH SPACE

LIU Nan<sup>1,2</sup>, LIU Qin<sup>1</sup>, CAO Huai-xin<sup>1</sup>

(1. College of Mathematics and Information Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;

2. Basic Department, Shaanxi Polytechnic Institute, Xianyang 712000, China)

**Abstract:** By the operator theory, some generalized perturbations of Bessel sequence in Banach space are discussed in this paper. At the beginning, a Bessel sequence in  $f = \{f_i\}_{i=1}^\infty$  Banach space  $X$  is perturbed to get a new sequence  $g = \{g_i\}_{i=1}^\infty$ . The condition in which  $g$  becomes a Bessel sequence is discussed. Then we perturb  $f$  with a sequence of bounded linear operators to get a new sequence  $g = \{g_i\}_{i=1}^\infty$ . And the condition in which  $g$  becomes a Bessel sequence is discussed.

**Key words:**  $X_d$ -Bessel sequence; generalized perturbation; bounded linear operator

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0145-04

# 基于 3ds Max 的三维动画角色建模技术的研究与应用

彭国华

(陕西科技大学设计与艺术学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**探索了一种科学、合理、有效的方法来创建各种不同的三维动画角色模型,并提出了三维动画角色建模技术理论,即在开始建模之前首先设计和分析动画角色,然后确定可行的建模思路和方法,最后根据不同的角色特征采用不同的方式建立模型.建模实验表明:该方法可行、高效.

**关键词:**建模技术;动画角色;堆砌建模;细分建模

**中图法分类号:**TP391.41

**文献标识码:**A

## 0 引言

随着计算机图形图像技术和计算机软硬件性能的飞速发展,三维动画的应用领域已经从 3D 游戏逐渐走向了电影、建筑表现、文物古迹复原、城市道路桥梁规划产品演示动画、虚拟动画(如虚拟演播室、虚拟舞台)、过程模拟动画(如生产线生产过程、交通煤矿事故过程)等等,可见三维动画技术已悄无声息地延伸到了生活中的各行各业.因此,三维动画技术在日常生活中正发挥着越来越重要的作用.如何制作三维动画?建模是第一步,也是最重要的部分.建模(Modeling)在 3D 中的位置无疑是重要的,动画角色模型是材质的载体,是灯光和渲染的对象,更是 3D 世界的主人,任何三维特效都是建立在正确模型的基础之上的<sup>[1]</sup>.因此,如何科学地运用 3D 的建模工具,高效、准确、合理地完成三维动画角色建模已经成为三维动画角色设计者的重要话题.

市场上流行与使用的三维软件很多,每一种软件在建立不同几何模型时所用的方法也各不相同,如:Lightware 的建模方式叫作 MetaNURBS,它通过类似 NURBS 的线外点控制结构,但它的基本原理还是基于多边形的,在使用光滑显示之后,仍然可以看到每个网格单元的均匀步长数量,因此 Lightware 是制作高质量生物模型的首选. Maya and Rhino 是采用 NURBS 建模方法最知名的商业软件, NURBS 是 Non-Uniform Rational B-Spline 的缩写,它是一种以数学方程式来定义曲线的方式,由曲线组成曲面,再由曲面组成立体模型,曲线有控制点可以控制曲线曲率、方向、长短,属于目前两大流行建模方式之一.另一种是多边形建模. 3ds Max 是一个专业的三维动画渲染和建模软件包,主要被游戏开发人员、视觉特效设计师和视觉艺术家所使用. 3ds Max 是目前包含建模方式最多的大型软件,而多边形建模工具可以说是最具有特征的建模方式,它的基本原理是将三维空间中的点(称为顶点)由线段连接在一起形成多边形网格<sup>[2]</sup>.目前三维动画模型绝大多数是以纹理多边形模型建立的,主要是因为它们更加灵活,而且计算机的渲染速度更快.因此,本论文关于三维动画角色的研究选择 3ds Max 软件作为建模技术研究和应用的基础,希望找到一种科学、合理、有效、统一的方法来创建各种不同的三维动画角色模型.

\* 收稿日期:2009-12-29

作者简介:彭国华(1979—),男,江西省星子县人,讲师,硕士,研究方向:三维动画  
基金项目:陕西科技大学人文社科基金项目(ZX08-36)

## 1 三维动画角色建模技术的理论研究

### 1.1 建模思路

建模是三维动画制作流程中一切场景和动画的基础. 如果没有模型, 就像拍电影没有演员和道具一样, 因此建模在整个三维动画制作中具有非常重要的作用. 3ds Max 具有强大的建模功能, 而且具有多种建模工具与方法, 不同的建模方法适应于不同的模型结构特点、不同的贴图类型和动画要求<sup>[3]</sup>, 所以在开始建模之前, 首先要对最终的模型效果进行分析与研究, 给出一个清晰的建模思路, 以便后期的动画或场景能够顺利地进行, 避免返工.

建模总体思路为: 首先分析物体的结构和动势, 然后选择恰当的建模方法, 最后确定各部分网格的拓扑结构. 根据这种建模思想, 动画角色建模流程如图 1 所示.

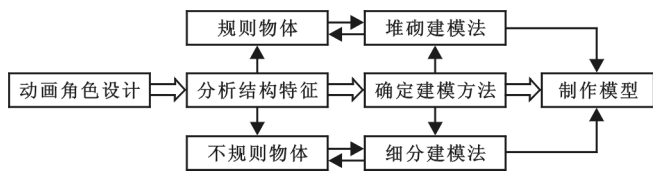


图 1 动画角色建模流程

### 1.2 动画角色建模的具体过程

#### 1.2.1 动画角色设计

建模之前, 动画设计师为了设计一个好的角色必须画大量的草案, 这是建模的第一步也是关键的一步. 也就是说, 建模开始于草图. 动画师通常根据设计草案在他们的头脑中塑造

动画形象, 然后使这些形象思维转化为在图纸二维空间中表现的三维立体图形. 在这个阶段, 动画设计师需要绘制大量的图纸, 包括前视图、左视图、右视图、后视图等作为建模参考, 这项工作对于建立一个与角色原创者最初想法完全吻合的角色模型是非常必要的.

#### 1.2.2 分析结构特征

在完成动画角色设计之后即可获得一个明确的角色造型, 这是建模的关键和基础, 为此首先必须分析角色的结构特征, 以便寻找一种有效的建模方法.

三维动画中的物体基本上可以分为两种: 规则物体和不规则物体. 在 3D 软件中, 物体的形态可以通过某种形态规则加以描述, 在外观上有明显特征并能够精确再现的物体属于规则物体, 比如建筑、车船、家用电器等等, 这些物体在规格上有明确的指标, 因此可以批量生产, 在 3D 中称之为克隆复制. 不规则物体在细节上甚至大形上都具有任意性, 山峦地貌、植物动物以及天象的变化, 没有绝对一样的可能, 因此在作为三维对象制作时通过人为的修改使其犹如自然天成是不可能的<sup>[4]</sup>.

这样分类有什么实际意义呢? 因为二者在动画模型的制作上差异很大. 规则的物体可以按照标准制作, 不同的人完全可以做出相同的结果, 制作水平的差异则在于作者制作时间的长短. 不规则的物体没有唯一的标准, 如何做到生动自然倚赖于作者对三维物体的理解, 同时依赖于制作者的经验与悟性<sup>[5]</sup>, 所以这个类型的模型制作特别考验人的能力. 就拿生物建模中最典型的人物建模来说, 最基本的要求是具有解剖学知识, 不能在肌肉和骨骼上犯基本原则性的错误, 此外还要有美学基础, 在人物形态上要比例合适, 各部分要有整体感. 这些要求本身又是不能量化的, 因为它不是规则的物体, 所以学习起来就更加困难了. 植物比起我们熟悉的人类更为陌生, 其规律看似有迹可寻, 实则充满混沌. 制作这类题材, 还要进行大量的观察研究, 这已经不是简单的 3D 范畴的工作了.

#### 1.2.3 确定建模方法

从上述的分析中可见, 三维角色动画的主要建模方法可以归纳为两种类型: 堆砌建模法和细分建模法, 这两种方法具有相反的建模过程. 堆砌建模法是从细节到整体创建角色的方法, 而细分建模法首先创建一个物体的整体形状, 然后进行细节的雕刻.

堆砌建模通常用来建造非曲面物体, 如建筑模型、机械或机器零件、机器人等, 它的建模流程是将复杂的物体进行拆分, 拆分为一些基础的零部件, 再用基础的成型命令将这些小零件制作出来, 最后将它们堆砌在一起. 它要求动画设计者对模型的大小比例关系、空间位置有很好的把握.

细分建模也就是编辑多边形建模或编辑网格,建模流程为用基本几何体先完成物体的大形,然后通过编辑多边形或编辑网格工具对模型细节进行细分,这种建模方式和素描的绘制或雕塑的建造过程非常类似,一般我们使用细分建模完成三维人物、卡通角色或曲面物体主体的建模.然而相对堆砌建模法来说,细分建模法在建模工具的技术、曲面模型的理解方面都对使用者提出了更高的要求.

堆砌建模法的主要工具包括:挤出、车削、倒角、FFD 变形工具等.细分建模法的主要工具包括:编辑网格、编辑多边形、对称、网格平滑等.

### 1.2.4 制作模型

分析模型结构,并选择适当的建模方法是制作一个良好而有效模型的前提.在这一个阶段,根据前面的分析结果,我们应该选择不同的建模方法来分别完成具有不同特征的每一个模型的各个组成部分的建模.

## 2 实验及讨论

根据前面提出的建模技术理论,使用 3ds Max 软件通过两个不同类型的动画角色的建模实验进行验证.

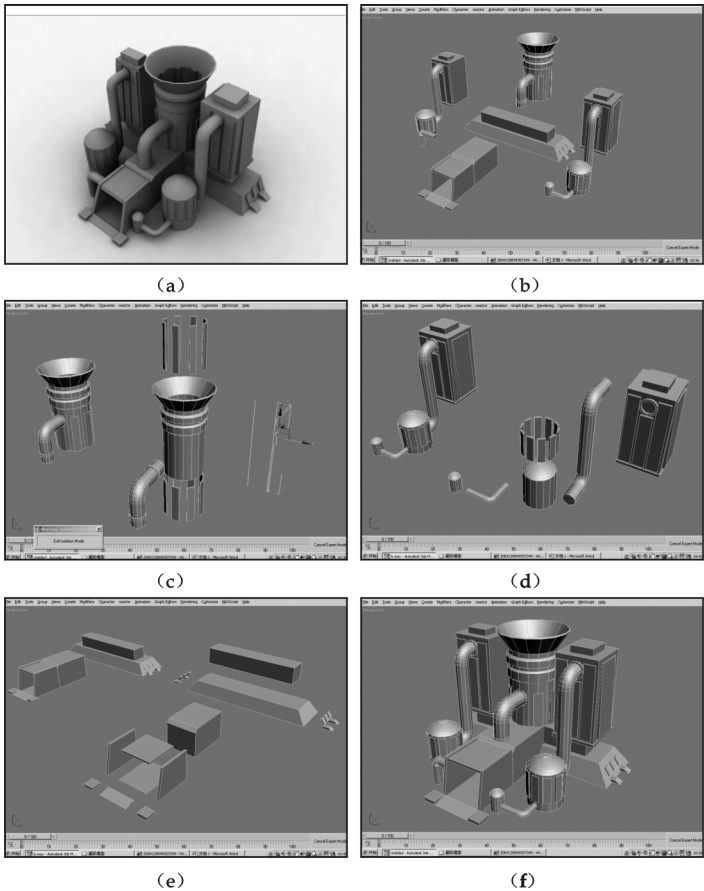


图 2 星际争霸游戏中人族气矿模型的建模过程

第一个实验是关于星际争霸游戏中的人族气矿模型,建模过程如图 2 所示.图 2(a)是人族气矿模型的最终完成效果.根据前面提出的建模流程,我们首先分析模型的结构特征,这个模型属于规则物体,因此我们选择堆砌建模法进行建模.图 2(b),(c),(d)和(e)是模型的分解过程,分析结果是模型的每一个部分都是最简单的几何形体,因此我们可以很容易地完成.图 2(f)显示了各个部分堆砌之后的结果.这个实验证明了堆砌建模法简化了一个复杂对象的建模过程,并且它对于规则物体是一种可行、简化的建模方法.

第二个实验是卡通角色——小女孩模型,其建模过程如图 3 所示.图 3(a)是卡通角色的设计草图,它是建模的基础.对草图分析研究之后,我们发现这个模型不是由简单几何形体构成,因此我们不能选择堆砌建模法,而应使用细分建模法来完成模型.图 3(b)和(c)显示了小女孩身体部分的整体结构和细分的过程.小女孩头部的演变过程如图 3(d)所示.图 3(e)和(f)分别使用相同的方法建立胳膊和腿的模型运用平滑命令之后的最终模型显示在图 3(g)中,小女孩模型的最后渲染效果如图 3(h)所示.

这个实验表明细分建模法可以像雕塑一样建立任何不规则物体,但是它需要建模者具有较高的艺术水平.

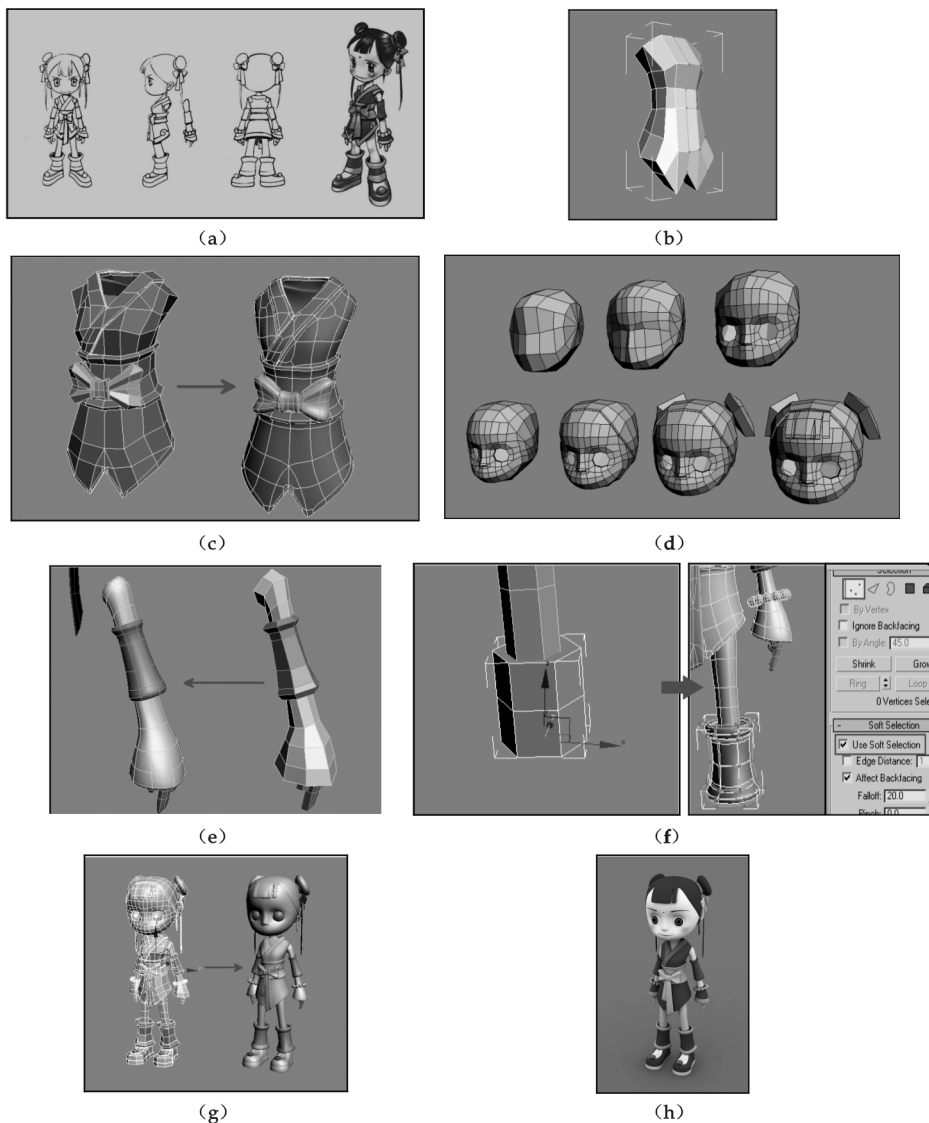


图 3 卡通角色的建模过程

### 3 结束语

建模技术研究的目的是获得一种三维动画制作可行、更高效的途径.本文提出了通过分析不同角色模型的结构特征来简化任意复杂物体,并且根据不同的模型结构选择不同的建模方法进行三维动画角色建模的总体思路.此外,作者将所有的三维物体分为两类,即规则物体和不规则物体,总结了这两种不同模型的建模方法,验证实验表明本文提出的建模技术理论是有效的.

(下转第 165 页)



\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0149-05

# 基于 FreeForm 系统的玩偶设计开发

陈 龙<sup>1</sup>, 王坤茜<sup>1</sup>, 徐人平<sup>1</sup>, 王浩军<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学艺术与传媒学院, 云南 昆明 650093; 2. 北京化工大学北方学院艺术院, 河北 廊坊 065201)

**摘 要:**传统的玩偶玩具设计基于油泥雕刻的方法,作者研究了一种基于“虚拟油泥”和“力反馈技术”的全新三维建模工具——触觉式虚拟设计系统 FreeForm,概述了其基本设计原理和核心技术,详述了使用 FreeForm 系统设计开发玩偶玩具的具体过程,最后对比传统方法总结出 FreeForm 系统在玩具开发设计中具有造型任意、人机交互良好、设计过程绿色化、设计过程可逆等诸多优势。

**关键词:**玩偶设计开发; 虚拟现实技术; 力反馈技术; 触觉式虚拟设计系统

**中图法分类号:**TP391.41      **文献标识码:**A

## 0 引言

经济学家 Little 的研究表明,一种新产品推向市场晚 6 个月,将导致整个产品生命周期内利润下降 15%到 35%<sup>[1]</sup>. 玩偶玩具因其受众广、利润高,因此具有很强的市场开发价值. 传统的玩偶玩具设计开发需要 3 个月以上的时间,开发过程需要的人力多、周期长、成本高,导致产品市场响应慢,已经逐渐无法适应新的市场变化的需要. 虚拟触觉设计系统 FreeForm 是基于虚拟现实技术的仿真建立虚拟实体模型的工具,其优秀的人机交互利于提高设计师建模的速度和质量,其模型能够对接快速成型机,从而在设计和制造两方面提高效率。

## 1 触觉式虚拟设计系统 FreeForm

### 1.1 FreeForm 概况

FreeForm 是以 1990 年美国麻省理工学院(MIT)开发的研究项目,全称触觉式虚拟设计系统,由美国 SensAble Technologies 公司制造. 该系统包含了硬件和软件两部分,基于 PC 平台,其主要构成有 PHANTOM、GHOST 和 Clay. PHANTOM 是一个硬件接口(如图 1 所示),其连接的连杆物件称为操纵杆(Stylus),具有 6 个方向的自由度,为使用者的核心硬件. GOHOST 是为 FreeForm 设计系统专门开发的核心软件系统,负责处理复杂的交互运算,即时提供触觉信号,同时把现实的操作信号处理后反映在显示屏幕上. Clay 是 FreeForm 系统处理的对象,称为“虚拟黏土”,也是软件系统,操作者在屏幕上看到的操作效果都是由虚拟黏土表现出来的。



图 1 PHANTOM

此外,这套系统中还提供了专用的操作软件,包含丰富的操作工具,供编辑虚拟黏土。

\* 收稿日期:2010-01-20

作者简介:陈 龙(1984—),男,陕西省汉中市人,在读硕士生,研究方向:动漫衍生品设计与开发

## 1.2 FreeForm 系统中的虚拟现实技术

虚拟现实(Virtual Reality, 简称 VR)技术是人们对计算机机器非常复杂的数据进行可视化及交互操作的一种方法。

FreeForm 的最大特点在于操作过程的可触性,其核心技术为反馈技术. Burdea. G. 1993 年在 Electro 国际会议上提出了“虚拟现实技术三角”,即 immersion(沉浸)、interaction(交互)、imagination(想像)三者相互依存<sup>[2]</sup>. 力反馈技术大大提高了交互性,从而提高了想像力和沉浸感。

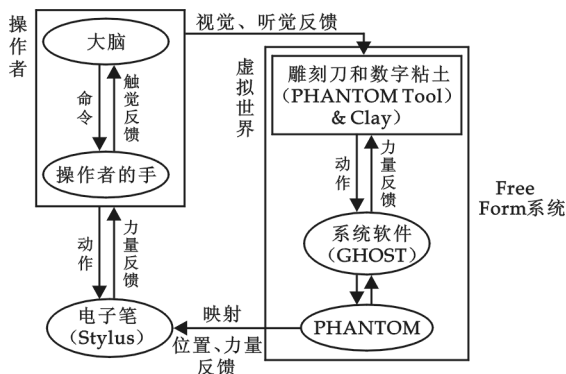


图 2 FreeForm 设计系统操作原理

### 1.2.1 FreeForm 中的虚拟现实设计原理

图 2 给出了 FreeForm 操作系统中各要素是如何发生关系,并最终完成人机虚拟环境的交互的。

参与者在虚拟环境中的活动经历有两种形式:一种是主观参与(First-person activities),另一种是客观参与(Second-person activities). 主观参与时,参与者是整个经历的中心,一切围绕参与者进行;客观参与时,参与者则可以在虚拟环境中看到自身与其他物体的交互. Freeform 的设计依据被动性设计原理,让操作者在接触到虚拟黏土时,计算机才实时发出信号给予电子杆一个与法平面相反的力,让人感受到虚拟实体的存在。

### 1.2.2 力反馈技术的应用

所谓的力反馈技术(Force Feedback)实际上是一种让人感知真实或虚拟环境中力的作用的虚拟现实技术,目前此技术应用已逐渐广泛,在医疗、机器人、游戏、模拟航天航空飞行训练等领域都发挥了重要作用. FreeForm 设计系统通过 Phantom 提供给操纵杆精确的力反馈,当虚拟空间的雕刀触及虚拟油泥时,现实空间的连杆物件会发出一个法向相反的力,使得设计师的雕刻过程真实可触。

### 1.3 FreeForm 的使用

使用者使用的核心硬件是 PHANTOM 上的一个具有 6 个自由度的操作杆(Stylus),配合键盘进行模拟真实油泥雕刻的设计过程,PHANTOM 提供了精确的力反馈输出,让使用者在“雕刻”过程中实时感受到“油泥”的硬度、纹理、摩擦力等。

FreeForm 提供了 Curve(线编辑)、Planes(平面编辑)、Sketch(草绘)、Construct Clay(构建黏土)、Sculpt Clay(雕刻黏土)、Detail Clay(细化黏土)、Deform Clay(变形黏土)、Select/move Clay(选择移动黏土)、Patches/Solids(曲面建模)、Rending(渲染)、Mold(模具)、Utility(显示)12 大工具栏,每个工具栏中包含众多子工具. 其中 Construct Clay(构建黏土)、Sculpt Clay(雕刻黏土)、Detail Clay(细化黏土)、Deform Clay(变形黏土)和 Select/move Clay(选择移动黏土)5 种工具栏中的子工具对构建黏土模型十分重要. 用户能够利用抓取、生长、镜像等子工具方便地对数字黏土进行造型,其中还能利用三视图准确建模,利用位图浮雕(emboss)生成浮雕纹理,这对于玩偶玩具中毛发的制作提供了简便途径. Patches/Solids(曲面建模)用来补充此系统对于 NUBRS 曲面建模的不足,利用其子工具能够在数字黏土上产生连续性在 G2 以上的光滑曲面,并能够转换为三角网格,从而较好的适应现代市场消费者对产品造型美感的要求. Mold(模具)工具栏下提供了 Parting Line(产生分模线)、Curve、Fix Draft(修正脱模角)、Shell(抽壳)、Split Joint(产生止口)4 个基本工具,对模型的快速成型和模具的制作有较大的帮助。

## 2 应用开发实例

### 2.1 草模建立方法选择

使用 Plane 工具栏下的 create plane 及 sketch 下的 sketch on plane、import 下的 image,在左右顶前 3 个视图输入三视图. 使用 curves 下的 freehand curve 画出三视图边界线,改变图片透明度,调整对齐视图. 采用分件制作的方法,在顶视图使用 curves 下的 freehand curve 画出头、躯干、耳朵大致轮廓闭合曲线. 结合辅助视图,利用 construct clay 下的 add clay,选择锥形增加做出头部基本形,利用 construct clay 下的 inflate 选择顶视图上的各部分闭合曲线膨胀出基本形,并移动至合适位置(如图 3 所示).

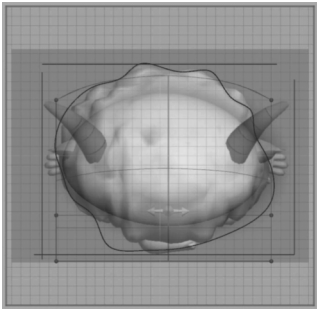


图 3 对齐视图建立各部分基本形体

利用 deform clay 下的 tug 工具修改各部分并大致与各视图对齐. 利用 add clay 球形增加模式配合各视图制作出四肢及颈部. 各部分使用不同的层级,以便能够分别编辑修改互不影响. 使用 construct clay 下的 wire cut clay 将模型地面剪裁平齐以便成品能够稳放平面. 至此基本草模建立完成(如图 4 所示).

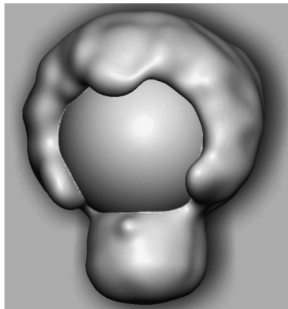


图 4 基本形态的建立

### 2.2 精细模型方法

使用 tug 工具配合顶视图塑造动漫形象的五官,使用 add clay 加入眼球,利用微调工具塑造头部细部特征,使用 carve with corn dog 切出手指基本形态(如图 5 所示).

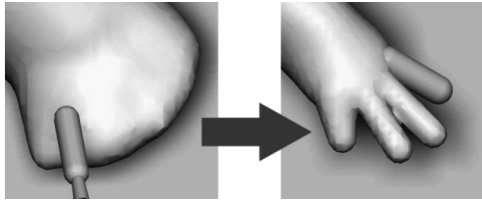


图 5 模型的细化

使用 sculpt clay 下的 smudge 制作头部羊毛丰富的特征,平滑犄角至自然状态. 使用 curve 下的 draw curve 在模型上绘制嘴轮廓,执行 tug area 制作基本嘴轮廓,再用 tug+smooth 细化自然. Combine 各个层级(部件),使用 soomth 工具整体平滑至理想状态. 使用 sculpt clay 下的 smudge 细部修改毛发至自然状态. 至此模型外观制作完毕.

### 2.3 实体模型抽壳

最终的实体模型根据需要可以利用 pieces 下的 create offset piece 工具输入需要的厚度进行薄壳,完成的模型将为空壳状态. 这里要注意所产生的内核不能够直接使用,因为有过多的毛刺和棱角,因此要对内核进行平滑处理,修改内核平滑后,在 negative offset piece 下选择 remove clay from,将内核挖空,至此模型呈现中空状态,如图 6~图 8 所示.

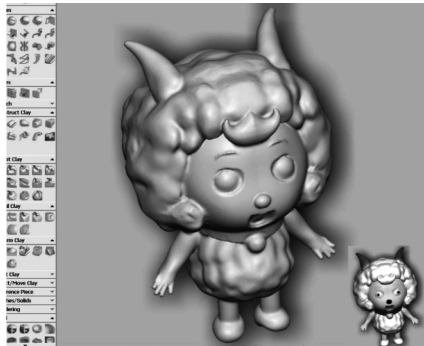


图 6 最终实体模型和渲染效果图

### 2.4 分模线检测

mold 下的 fix draft 工具可以检测分模面合理度,并用不同颜色区分合理与不合理区域,用户可以在此状态下根据颜色将模型修改至合理状态,并利用 mold 下的 parting line curve 产生分模线,将模型分为两个部分,便于模具的制作和批量化生产组装的需要. 蓝色表示合理,黄色表示存在不合理隐患,红色表示

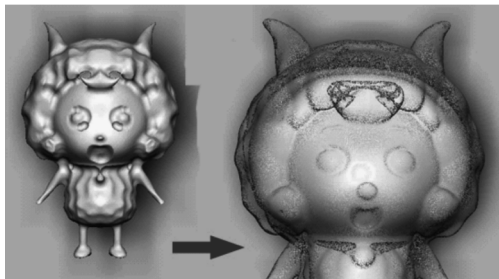


图 7 将内核调整至平滑,以产生光滑的内壁

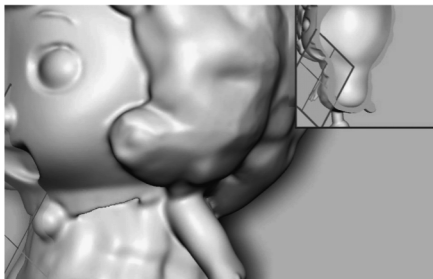


图 8 抽壳后的模型

不合理.运用此方法能够直观地将模型修改至拔模需要的合理状态.此外,软件还能够提供有效的拔模角方案(如图 9 所示).

## 2.5 通过 RP 和 RT 制作模具并批量生产

FreeForm 提供了多种接口(.stl,.step,.iges,.bmp,.jpg 等),这里选择容易让快速成型机识别的 stl 格式对模型进行 LOM 制作原型.鉴于玩偶玩具形状的复杂性,制模时使用硅胶模具,此种方法数小时便能制作成型,并进行批量生产.

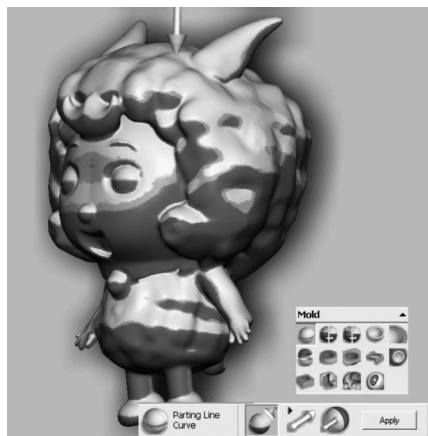


图 9 分模线的检测

## 3 玩具设计开发中 FreeForm 系统的优势

FreeForm 凭借其成熟“3D Touch”技术成为玩具行业设计、生产不可或缺的工具之一,很多世界名厂商都是其客户,如 Disney、McDonlad、Hallmark、MIC 以及 Mattel 等<sup>[3]</sup>,它具有以下几点优势:

(1)良好的造型功能.传统 CAD 软件的操作是基于“特征”的概念进行造型设计的,典型的特征语义有槽、孔、加强筋等,此类软件不能满足生物模型的建立需要.

现代的 CAD/CAM 系统为适应产品在外观上的需求,已经支持“曲面特征”,如 Bezier 曲面、B-样条曲面、Beta 曲面、NURBS 曲面等,但都要通过繁琐的控制点来调节面的形态.

FreeForm 造型基于“虚拟黏土(clay)”,造型过程模拟真实油泥雕刻过程,兼有曲面造型模块,满足了精确的工业产品级造型的需求,具有攫取了黏土的可塑性及丰富的表现方式等特性,并且消除了在设计时对几何参数的顾虑,能够任意地在计算机中做以前不敢做的设计与变动.

(2)易于学习和掌握.借着直接和 Model 的互动,并且通过熟悉的工具(数字笔),利用 FreeForm 不需像学习其他 3Model 软件那样要用数月左右的时间才能精通设计、操作的方式,设计者也不需要不断的练习来维持对软件的熟悉度.FreeForm 完全符合现代产品设计潮流及制造的流程,它弥补了“2D 绘图”与“3 维产品设计间”的鸿沟,补充了实体模型的不足,并可取代实体模型<sup>[4]</sup>.

(3)良好的人机交互.传统的任何一个造型设计软件均没有触觉感知,FreeForm 设计系统最大的优势在于其基于力反馈原理的 3Dtouch 技术. Paririck 曾在实验中证明,若有在视频的人机交互中加入触觉感知,其操作准确率可比之前增加 10%.由此可知,FreeForm 设计系统在人机交互方面较传统的 CAD 软件能更好的提高操作者的准确率.

(4)开发时间短、成本低廉.传统的玩偶玩具需要经过工艺雕塑师雕刻油泥、利用雕刻好的油泥制作硅胶模具再利用模具进行批量生产 3 个过程,一般至少耗时 3 个月,投资万元以上.

使用 FreeForm 系统开发设计玩具合并了设计和生产的过程,从原型的设计完成到批量生产只要 1

个星期,成本可控制在千元左右,减少成本一般在 50%以上。

(5)设计过程可逆.设计过程的可逆性是指设计师能够将扫描好实体的数据模型输入到 FreeForm 系统中,将其数字模型转化为 clay,对其修补和修改,再以全新的模型进行制造的过程.此种方法已经应用于文物档案的建立及反求工程等领域.英国某博物馆已经成功应用其修复已扫描好的残缺的文物三维数字模型,建立了完整的数字文物样本。

(6)设计过程绿色化.传统的玩偶制造玩具样品定型后如果需要修改,则只能重新制作.开发设计过程中雕刻用油泥是一次性的,用后丢弃.FreeForm 设计系统全数字化操作,没有任何“三废”排除,使得开发设计过程完全绿色化。

## 4 结束语

(1) FreeForm 的特点:利用力反馈可以实现操作过程的可触性,使用“虚拟黏土”的概念仿真真实黏土雕刻,其仿真度高。

(2)在玩偶设计的实例中总结了玩偶设计的一般设计开发流程,即导入四视图→分件制作草模→精细模型→抽壳→分模→导出相应格式的 RP 和 RT。

(3)对比传统 CAD 软件和传统玩偶制作方法指出了 FreeForm 系统良好的造型能力、易于学习和掌握、设计过程实现绿色化和可逆化等 6 大优势。

## 参考文献

- [1]徐人平.快速原型开发与快速设计开发[M].北京:化学工业出版社,第一版,2008.
- [2]Aukstakalnis. Silicon Mirage: the Art and Science of Virtual Reality[Z]. 1992
- [3]马路科技顾问股份有限公司.整合产品开发新创举——FreeForm 触觉式虚拟设计系统[J].CAD/CAM 与制造业信息化,2006,(1):44-46.
- [4]马路科技顾问股份有限公司.最新设计工具——FreeForm 触觉式设计系统[J].CAD/CAM 与制造业信息化,2003,(2):57-60.
- [5]张家祥.基于 MATLAB 6. x 的系统分析与设计——虚拟现实[M].西安:西安电子科技大学出版社,2002.
- [6]李 洋.工业造型设计中的建模技术研究[J].机械工程师,2007,(4):94-96.

# DESIGN AND DEVELOPMENT OF DOLL BASED ON FREEFORM

CHEN Long<sup>1</sup>, WANG Kun-qian<sup>1</sup>, XUN Ren-ping<sup>1</sup>, WANG Hao-jun<sup>2</sup>

(1. Department of Art and Media, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. North College of Beijing University of Chemical Technology, Langfang 065201, China)

**Abstract:** Conventional method of doll's design is based on clay sculpting. There is a tool called FreeForm which is based on “virtual clay” and “force feedback” has been researched in this paper. It is summarizes that the basic theory and the essential technology in the content, it is expands the specific process of designing and making a doll by using FreeForm as well. By contrast of the conventional method, the paper finally sums up some advantages by using FreeForm in the process of doll's design and development, which are freeform styling, good interactivity, environmental and reversible process of design and development, etc.

**Key words:** virtual reality; virtual clay; FreeForm system; doll's design and development

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0154-04

# 基于采购代理制的流程工业供应链契约式协调

傅 添, 陈 娟, 季建华

(上海交通大学安泰经济与管理学院, 上海 200052)

**摘 要:**对实施采购代理制的流程工业供应链进行了建模分析,以一个采购代理商和一个制造商组成的供应链为例,设计了有效的填补缺货契约和滞销补贴契约,使采购代理商的最优采购量达到了集中决策的水平,分析还表明制造商可以通过调整契约参数来分担采购代理商的风险,影响采购代理商决策.

**关键词:**供应链契约; 流程工业; 采购代理; 填补缺货; 滞销补贴

**中图法分类号:**F224.0

**文献标识码:**A

## 0 引言

在个性化的客户需求驱动下,市场竞争日益激烈,企业必须提供多样化、定制化的产品. 流程工业由于生产负荷要求严格、生产过程连续、中间产品有限存储等原因,导致制造商每个生产计划期初的投产量,往往决定了后续工作的库存情况、生产负荷以及定制产品需求满足的程度,而流程工业的供应商通常也属于流程工业,因此生产过程中存在相同的状况. 这种生产特性的限制,使得流程工业供应链存在超额库存、提前期过长等问题,难以更加快速而灵活地满足客户个性化需求. 需求总会创造供给,在这一内生要素的推动下,势必会有一个强有力(雄厚资金、多资源渠道、供应链简短、经验丰富等)的中介商应运而生,为制造商提供长期、稳定的供应,形成长期的战略合作伙伴关系,我们称之为采购代理(Procurement Agent)<sup>[1]</sup>. 作为一种新型的物资采购模式,采购代理在中国还处于萌芽状态,但是国外的一些知名企业为我们提供了实证参考,如日本的 MISUMI 公司在日本泡沫经济崩溃、经济长期低迷时期,采用“采购代理店”式营销使其利润率始终保持在 8% 以上,大大高出同行业景气年份平均水平(2%~3%)<sup>[2]</sup>. MISUMI 的成功,开创了生产资料流通领域以客户需求为中心的采购代理制的先例.

在传统供应链模式下,为了降低快速响应市场需求带来的成本,许多学者提出了有效的供应链协调方法和契约结构. 刘春林等<sup>[3]</sup>研究了供应链的协作供应问题, Iyer 和 Bergen 提出了快速反应(quick response)模式<sup>[4]</sup>, Fisher 等人提出了精确反应(accurate response)策略<sup>[5]</sup>, Tsay<sup>[6]</sup>研究了带有数量弹性的订货契约, Donohue<sup>[7]</sup>研究了如何设计关于退货价格和两次订货价格的供应链契约以实现供应链双方的协调与 Pareto 最优. 丁利军等<sup>[8]</sup>分析了退货契约和滞销补贴(markdown money)的适用条件,设计了有效的退货契约和滞销补贴契约. 但是上述研究大都是针对制造商和销售商组成的供应链类型. Tomas 等<sup>[9]</sup>研究了原始设备制造商和合同制造商关于互补性零部件采购的协调问题. 本文将在流程工业背景下,以一个采购代理商和一个制造商组成的供应链为例,为其设计适宜的契约机制,以实现供应链协调的目标.

\* 收稿日期:2010-01-20

作者简介:傅 添(1985—),女,湖南省湘潭市人,在读硕士生,研究方向:物流与供应链管理  
基金项目:国家自然科学基金项目(70472030)

# 1 模型描述

考虑由一个制造商和一个采购代理商组成的供应链,为客户提供两种定制产品.其中,采购代理商向制造商供应与定制产品相应的两种配料,分别标记为配料 1 和配料 2.制造商与采购代理商共享需求预测信息,制造商接到客户订单时(零时刻),结合自己的生产批量情况,向采购代理商订货;采购代理商根据其物流活动的提前期,在制造商生产开始之前( $t$  时刻)有一次采购机会,然后在接到制造商订单时及时交付,如图 1 所示.

假设:客户订单均匀到达,订单接受机制是均匀接受,客户无重要等级,流程工业制造商的最优投产量为  $K$  确定,对配料 1 和配料 2 的需求预测可以转换成对配料 1 投产量  $P_1$  和配料 2 投产量  $P_2$  的预测,且有  $P_1 + P_2 \equiv K$ .  $t$  时刻,制造商和采购代理商均知道  $P_1$  的分布函数  $F(x)$ ,由  $P_1 + P_2 \equiv K$  可知  $P_2$  的分布函数为  $1 - F(x)$ ,  $x \in [0, K]$ .同时,采购代理商采购  $Q_1$  单位的配料 1 和  $Q_2$  单位的配料 2.在零时刻,制造商接到实际客户需求产生的订单时,制造商会给采购代理商下一个与投产量相等的订单.采购代理商交付给制造商的配料量分别为  $\min[Q_1, x]$  和  $\min[Q_2, K - x]$ .假设配料 1 和配料 2 的采购价格分别为  $c_1$  和  $c_2$ ,滞销损失(采购价格减去残值)分别为  $l_1$  和  $l_2$ ,采购代理商向流程工业制造商收取的价格分别为  $c_1 + m_1$  和  $c_2 + m_2$ ,制造商的成品销售价格分别为  $c_1 + m_1 + m'_1$  和  $c_2 + m_2 + m'_2$ ,其中  $m_1, m_2$  是采购代理商的边际利润,  $m'_1, m'_2$  是制造商的边际利润.

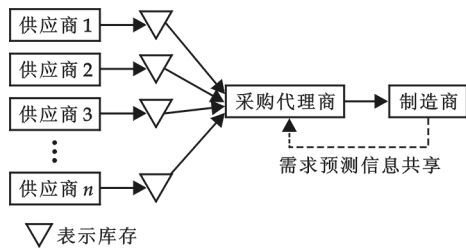


图 1 制造商-采购代理商供应链框架

根据报童模型(newsboy model),将供应链看作一个整体时,集中决策下的系统期望利润为:

$$E(\pi_T) = \int_0^{Q_1} [(m_1 + m'_1)x - l_1(Q - x)]f(x)dx + \int_{Q_1}^K (m_1 + m'_1)Q_1 f(x)dx + \int_0^{Q_2} [(m_2 + m'_2)x - l_2(Q_2 - x)]f(x)dx + \int_{Q_2}^K (m_2 + m'_2)Q_2 f(x)dx \quad (1)$$

系统的目标是选择  $Q_1$  和  $Q_2$  来最大化  $E(\pi_T)$ ,最优解  $Q_1^*, Q_2^*$  由引理给出.

**引理** 集中决策下系统期望利润最大时的决策为

$$Q_1^* = F^{-1} \left[ \frac{m_1 + m'_1}{m_1 + m'_1 + l_1} \right], \quad Q_2^* = K - F^{-1} \left[ \frac{l_2}{m_2 + m'_2 + l_2} \right]$$

# 2 契约设计

我们的基本模型假设制造商不承担配料过剩风险,仅承担成品不足的风险.因此,制造商会偏好采购代理商保持高库存水平,提高自身的客户订单满足率.在生产实践中,由于流程工业生产过程连续、中间存储有限,配料供应不足对制造商造成的损失非常大,所以制造商会给采购代理商一个相当大的缺货惩罚成本,以确保采购代理商不会供应不足.

尽管制造商将配料的采购权转移给了采购代理商,制造商仍可通过两种契约分担采购代理商的风险,以此影响采购代理商的决策:一是填补缺货契约.当一种配料的采购量小于制造商的订货量而另一种配料的采购量大于制造商的订货量时,制造商愿意以折扣价格购买过剩的那一种配料来填补缺货的那一种配料以达到最优批量生产,生产出来的冗余产品进入库存,折扣价格为该配料采购价格  $c_i$  的  $\eta_i$  ( $0 \leq \eta_i \leq 1$ ),  $i = 1, 2$ ;二是滞销补贴契约.当生产季结束时,对于采购代理商未售出的配料,制造商愿意支付滞销成本  $l_i$  的  $\theta_i$  ( $0 \leq \theta_i \leq 1$ ) 作为滞销补贴,  $i = 1, 2$ .



### 3 决策分析

根据上述契约, 采购代理商的问题是选择  $Q_1$  和  $Q_2$  来使期望利润达到最大. 由于制造商会给采购代理商一个相当大的缺货惩罚成本, 以确保采购代理商不会供应不足, 因此两种配料的采购总量不得低于于制造商的最优投产量, 即  $Q_1 + Q_2 \geq K$ . 当存在采购总量约束时, 根据两种配料采购量在不同范围的取值, 采购代理商的期望利润  $\pi_{PA}$  可以分为以下 3 种情形:

(1)  $Q_1 \geq P_1, Q_2 \geq K - P_1$ . 此时两种配料的采购量均超过该配料的投产量, 所以采购代理商交付给制造商的配料量就是该配料的投产量, 则

$$\pi_{PA} = m_1 P_1 + m_2 (K - P_1) - (1 - \theta_1) l_1 (Q_1 - P_1) - (1 - \theta_2) l_2 [Q_2 - (K - P_1)] \quad (2)$$

(2)  $Q_1 \geq P_1, Q_2 < K - P_1$ . 此时采购的配料 1 过剩而配料 2 缺货, 由于  $Q_1 + Q_2 \geq K$ , 因此  $Q_1 - P_1 \geq (K - P_1) - Q_2$ , 所以采购代理商交付给制造商  $K - Q_2$  单位的配料 1 和  $Q_2$  单位的配料 2, 其中配料 1 有  $K - P_1 - Q_2$  个单位是以折扣价格出售的, 则

$$\pi_{PA} = m_1 P_1 + m_2 Q_2 - (1 - \eta_1) c_1 (K - P_1 - Q_2) - (1 - \theta_1) l_1 (Q_1 + Q_2 - K) \quad (3)$$

(3)  $Q_1 < P_1, Q_2 \geq K - P_1$ . 与前一种情形类似, 此时采购的配料 2 过剩而配料 1 缺货, 则

$$\pi_{PA} = m_1 Q_1 + m_2 (K - P_1) - (1 - \eta_2) c_2 (P_1 - Q_1) - (1 - \theta_2) l_2 (Q_1 + Q_2 - K) \quad (4)$$

在对零时刻可能出现的所有情形进行充分分析的基础上, 采购代理商在  $t$  时刻决定两种配料的采购量  $Q_1$  和  $Q_2$  时的决策目标为:

$$\begin{aligned} \max_{Q_1, Q_2 \geq 0} E(\pi_{PA}) = & \int_{K-Q_2}^{Q_1} [m_1 x + m_2 (K - x) - (1 - \theta_1) l_1 (Q_1 - x) - (1 - \theta_2) l_2 (Q_2 - (K - x))] f(x) dx \\ & + \int_0^{K-Q_2} [m_1 x + m_2 Q_2 - (1 - \eta_1) c_1 (K - x_1 - Q_2) - (1 - \theta_1) l_1 (Q_1 + Q_2 - K)] f(x) dx \\ & + \int_{Q_1}^K [m_1 Q_1 + m_2 (K - x) - (1 - \eta_2) c_2 (x - Q_1) - (1 - \theta_2) l_2 (Q_1 + Q_2 - K)] f(x) dx \\ & \text{s. t. } Q_1 + Q_2 \geq K \end{aligned} \quad (5)$$

对上式求解, 我们可以得到定理 1.

**定理 1** 在契约机制的作用下, 采购代理商的最优采购量为

$$\begin{aligned} Q_1^* &= F^{-1} \left[ \frac{m_1 + (1 - \eta_2) c_2 - (1 - \theta_2) l_2}{m_1 + (1 - \eta_2) c_2 - (1 - \theta_1) l_1 + (1 - \theta_1) l_1} \right] \\ Q_2^* &= K - F^{-1} \left[ \frac{(1 - \theta_2) l_2}{m_2 + (1 - \eta_1) c_1 - (1 - \theta_1) l_1 + (1 - \theta_2) l_2} \right] \end{aligned}$$

由模型假设可知, 制造商的订货量由接收到的客户订单决定, 所以制造商需要考虑的问题是如何通过契约来影响采购代理商决策. 从定理 1 容易看出, 填补缺货契约  $(\eta_1, \eta_2)$  和滞销补贴契约  $(\theta_1, \theta_2)$  中的参数与采购代理商最优采购量之间的关系, 得到以下两个命题.

**命题 1** 在填补缺货契约  $(\eta_1, \eta_2)$  下,  $Q_1^*$  是关于  $\eta_2$  的单调递减函数,  $Q_2^*$  是关于  $\eta_1$  的单调递减函数.

**命题 2** 在滞销补贴契约  $(\theta_1, \theta_2)$  下,  $Q_1^*$  是关于  $\theta_1$  和  $\theta_2$  的单调递增函数,  $Q_2^*$  也是关于  $\theta_1$  和  $\theta_2$  的单调递增函数.

命题 1 和命题 2 表明, 要使采购代理商的采购量增加, 制造商应以更低的折扣价格来填补缺货, 或是给予采购代理商更高的滞销补贴. 当实际客户需求的不确定性增加时, 制造商会希望采购代理商持有高额库存, 以减少自己的缺货风险. 折扣价格减低使得采购代理商的缺货风险增加, 滞销补贴升高使得采购代理商的滞销风险减少, 采购代理商倾向于更高的采购量, 与命题 1 和命题 2 相符.

设计分散决策的供应链实现协调的契约机制, 其目的之一是为了使各利益主体从局部利益出发也将

制定与系统整体利益相一致的决策. 为达到上述目的, 根据引理和定理 1 中给出的最优采购量, 我们可以得到定理 2.

**定理 2** 要使分散决策下采购代理商的最优采购量与系统集中决策相一致, 填补缺货契约 $(\eta_1, \eta_2)$  和滞销补贴契约 $(\theta_1, \theta_2)$  中的参数须满足:

$$m'_1 + l_2 = (1 - \eta_2)c_2 + \theta_1(m_1 + m'_1) + \theta_2l_2, \quad m'_2 + l_1 = (1 - \eta_1)c_1 + \theta_1l_1 + \theta_2(m_2 + m'_2)$$

4 结束语

需求不确定下的供应链协调是目前理论界和商业实践中的研究重点, 契约式协调是一种比较重要的协调方法. 本文研究了在采购代理制下, 考虑流程工业供应链成员的契约式协调问题, 设计了符合流程工业生产特性的契约机制, 分析了什么样的填补缺货契约和滞销补贴契约才能达到供应链协调, 填补缺货契约和滞销补贴契约对采购代理商的采购行为的影响, 以及怎样通过填补缺货契约和滞销补贴契约来分担供应链上的风险. 进一步的研究可以将问题扩展到最优投产量不确定、信息不对称, 或存在多个流程工业制造商的情形.

参考文献

[1] 张华良. 采购代理与终端销售——浅谈钢铁流通企业的发展新趋势[J]. 中国物流与采购, 2005, (14): 46-47.  
[2] 尹良富. 日本 MISUMI 公司的“采购代理店”式营销模式[J]. 决策借鉴, 2001, 14(1): 34-36.  
[3] 刘春林, 何建敏, 施建军. 供应链的协作供应问题研究[J]. 管理科学学报, 2002, 4(2): 29-33.  
[4] Bergen Iyer A. Quick response in manufacturer-retailer channels[J]. Management Science, 1997, 43(4): 559-570.  
[5] Fisher M L, Hammond J H, Obermeyer W R, *et al.* Making supply meet demand in an uncertainty world[J]. Harvard Business Review, 1994, 72(3): 83-93.  
[6] Tsay A. The quantity flexibility contract and supplier-customer incentives[J]. Management Science, 1999, 45(10): 1 339-1358.  
[7] Donohue K. Efficient supply contracts for fashion goods with forecast updating and two production modes[J]. Management Science, 2000, 46(11): 1 397-1 411.  
[8] 丁利军, 夏国平, 葛 健. 两次生产和订货模式下的供应链契约式协调[J]. 管理科学学报, 2004, 7(4): 24-32.  
[9] Douglas J Thomas, Donald P Warsing, Xueyi Zhang. Forecast updating and supplier coordination for complementary component purchase[J]. Production and Operations Management, 2009, 18(2): 167-184.

SUPPLY CHAIN COORDINATION WITH CONTRACTS IN PROCESS INDUSTRIES BASED ON PROCUREMENT AGENT

FU Tian, CHEN Juan, JI Jian-hua

(Antai College of Economics & Management, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200052, China)

**Abstract:** In this paper we modeled the supply chain of process industries in which procurement agent (PA) was implemented. Efficient fill shortage contracts and efficient markdown allowance contracts were designed to coordinate the PA to order the same quantities as in central control mode and share risks between the manufacturer and PA.

**Key words:** supply chain contracts; process industries; procurement agent; fill shortage; markdown allowance

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0158-03

# PLC 在物料输送系统中的应用

马丽萍<sup>1</sup>, 孙义学<sup>2</sup>

(1. 西安工程大学电子信息学院, 陕西 西安 710048; 2. 苏州工业园区和顺电气有限公司, 江苏 苏州 215122)

**摘要:**传统的物料输送控制系统故障率偏高,不易维修,生产效率较低.作者采用 PLC 控制替代原有的继电器控制实现了对化工厂物料输送系统的改造,实际运行证明改造后的设备稳定高效,安全性和可靠性都得到了保障,提高了企业的经济效益.

**关键词:**PLC; 物料输送; 控制系统

**中图分类号:**TP273      **文献标识码:**A

## 0 引言

物料输送系统在产品包装、流水作业、检测等相关行业中应用广泛,但对系统的准确性、可靠性以及自动化水平要求都很高.某化工厂有输运化肥皮带 22 条,其物料输送控制采用手动操作,即继电器、接触器控制方式,因此该控制系统电气控制元件多、安装比较分散,造成操作难度大、控制系统复杂、安装维修工作量大、修改控制方案艰难,大大影响了该厂的生产效率.针对该物料输送控制系统存在的制约生产效率的问题,作者提出了基于可编程控制器的物料输送系统改造方案,改造后的系统具有可靠性高、编程简单、功能完善、使用方便等诸多优点,且改造后的控制系统降低了故障停机时间,提高了设备作业率、生产率以及系统的自动化水平.

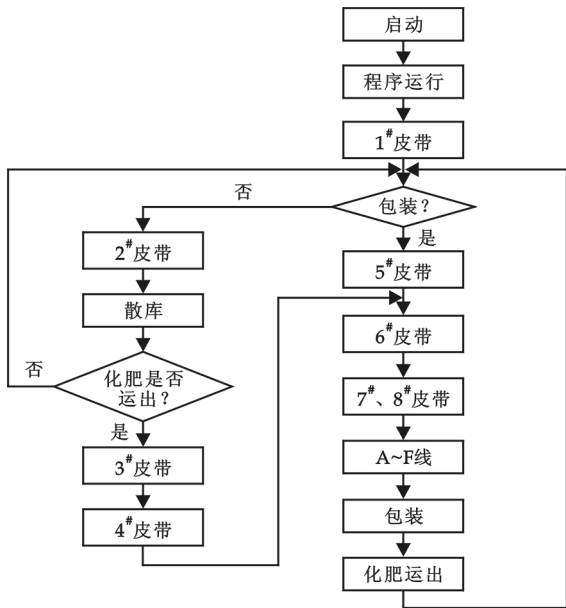


图 1 化肥运出流程图

## 1 系统的工艺流程

该化工厂有 22 条化肥输运皮带,分为 1<sup>#</sup>~8<sup>#</sup>线、A 线(包括 9<sup>#</sup>、15<sup>#</sup>、16<sup>#</sup>皮带)、B 线(10<sup>#</sup>、19<sup>#</sup>、20<sup>#</sup>)、C 线(11<sup>#</sup>、17<sup>#</sup>)、D 线(12<sup>#</sup>、18<sup>#</sup>)、E 线(13<sup>#</sup>、21<sup>#</sup>)、F 线(14<sup>#</sup>、22<sup>#</sup>);化肥存放在包装库或散库,如果化肥需要包装后运出时,则将被运往包装库,如果化肥不需运出或着包装库出现故障时,则将被运往散库;1<sup>#</sup>皮带用于将化肥从造粒塔运出,正常状态下 1<sup>#</sup>皮带全天运行;2<sup>#</sup>皮带用于将化肥运向散库;3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>皮带用于将散库化肥运往包装库;5<sup>#</sup>皮带用于将化肥运向包装库;4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>皮带上化肥经 6<sup>#</sup>皮带运往四通阀;四通阀通过 7<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>皮带将化肥分别投向 A、B、C、D、E、F 6 个料槽中,然后再经过 A、B、C、D、E、F 运输线将化肥包装运出.

图 1 为化肥运出流程图,有两条路线可将化肥运

\* 收稿日期:2010-02-03

作者简介:马丽萍(1976—),女,陕西省咸阳市人,讲师,硕士,研究方向:控制理论与控制工程

出,具体情况如下:当化肥不需运出或包装库出现故障时,化肥经 1<sup>#</sup>—2<sup>#</sup> 皮带运向散库;包装库运行正常情况下,化肥经 1<sup>#</sup>—5<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>—7<sup>#</sup> (或 8<sup>#</sup>) 至 A~F 线运向包装库,再由包装库将化肥运出;当散库化肥需要运出时,通过耙料机将化肥运到 3<sup>#</sup> 皮带上,再经 4<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>—7<sup>#</sup> (或 8<sup>#</sup>) 至 A~F 线运向包装库,再由包装库将化肥运出。

## 2 PLC 控制的硬件设计

硬件结构包括外设与 PLC 控制系统的硬件部分. 控制对象主要由皮带电机、分料器、斗提返料、三通阀、耙料机、四通阀、除铁器、破碎机等构成;PLC 控制系统由 CPU 单元、电源单元、输入输出模块、通讯模块、操作站及网络部件等构成。

根据该厂车间工艺的特点及控制任务,作者选用了德国西门子 S7-300 可编程控制器作为本控制系统的主控制器,采用模块式结构和双操作站及远程 I/O 通讯技术,使其通信可靠,便于操作. 控制系统的硬件及网络结构如图 2 所示。

系统硬件主要包括以下几个部分。

### 2.1 中央控制单元

选用 CPU315-2 DP 作为 PLC 的核心部件,进行逻辑和数字运算,协调整个控制系统各部分的工作. CPU315-2 DP 有如下特点:具有中、大规模的程序存储容量;对二进制和浮点数运算具有较高的处理性能;PROFIBUS DP 主站/从站接口;可用于大规模的 I/O 配置;可用于建立分布式 I/O 结构。

### 2.2 电源单元

采用 1 : 1 隔离变压器对 PLC 的 220 V 交流输入卡件进行供电,用 SITOP 电源对 PLC 的 24 V 直流输出卡件供电,用自带的 PS-307/5A 直流电源对 CPU 和部分卡件进行供电。

### 2.3 输入输出单元

采用 2 块 6ES7 331-7KF02-0AB0 型号的 AI8x12Bit 输入卡件,用来采集速度信号与料位信号;5 块 6ES7 321-1FH00-0AA0 型号 DI16xAC120/230V 输入卡件,由于距离远、现场干扰强,因而采用 DI16xAC120/230V 高门限输入卡件有利于抗干扰;3 块 6ES7 322-1BH01-0AA0 型号 DO16xDC24V/0.5 A 输出卡件,输出信号经过继电器隔离后送至电气控制回路。

### 2.4 通讯模块

为了确保包装库操作站与散库操作站通信正常,因此,选用了 CP342-5 通讯模块. 该模块有如下特点:用于连接 S7-300 和 C7 到 PROFIBUS-DP 的主/从站接口模块,最高 12 Mbit/s;通过 FOC 接口直接连接到 PROFIBUS 网络中;通过 S7 路由在网络间进行 PG/OP 通讯;通过 PROFIBUS 简单地进行配置和编程。

## 3 控制程序设计及控制实例

### 3.1 控制程序设计

物料输送控制系统的 PLC 控制程序设计是整个控制系统的核心,根据现场的实际情况确定皮带的数目以实现模块化。

采用先组态硬件再生成软件的方法设计系统的程序,具体方法如下:(1)首先在 STEP7 中建立一个用于存储该控制方案而生成的数据和程序的新项目;(2)在 STEP7 中进行硬件组态;(3)在项目中插入所

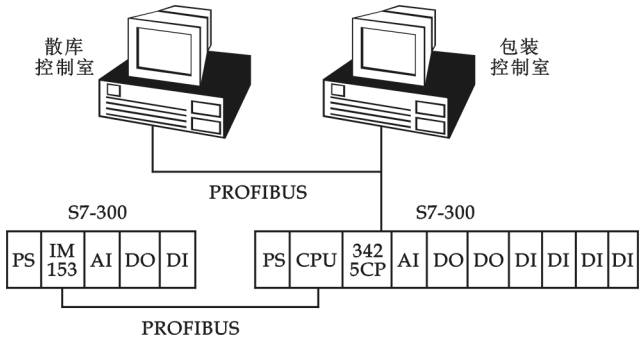


图 2 控制系统的硬件及网络结构

需的程序块并编制程序;(4)为可编程模板生成软件;(5)将 S7 程序下载到 PLC 并调试。

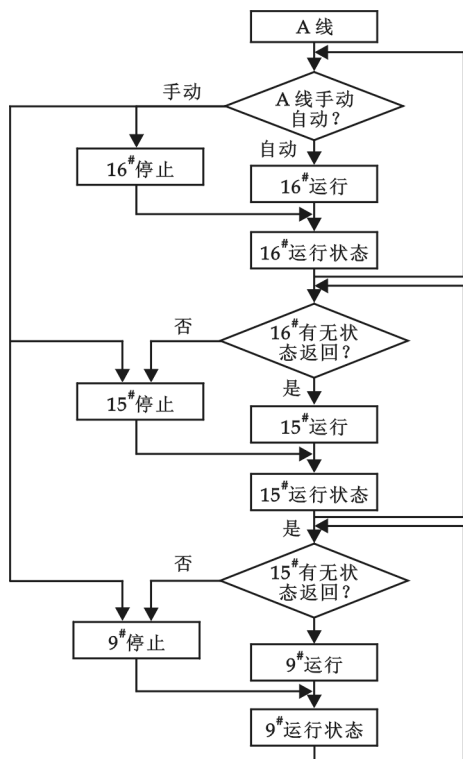


图 3 A 线化肥输送控制流程图

### 3.2 控制实例

现以 A 线为例介绍本系统工作过程的实现,A 运输线有 9<sup>#</sup>、15<sup>#</sup>与 16<sup>#</sup> 3 条皮带,根据皮带工艺特点,其启动顺序为 16<sup>#</sup>—15<sup>#</sup>—9<sup>#</sup>,停止顺序为 9<sup>#</sup>—15<sup>#</sup>—16<sup>#</sup>。

图 3 为 A 线化肥输送控制流程图,具体控制过程为:旋转 A 线手/自动开关将其切换到自动位置,16<sup>#</sup> 皮带启动运行,判断 16<sup>#</sup> 皮带有无现场运行信号返回,如果 16<sup>#</sup> 皮带无现场运行信号返回时,15<sup>#</sup> 皮带不能启动运行;当 16<sup>#</sup> 皮带有现场运行信号返回时,15<sup>#</sup> 皮带启动运行;当 15<sup>#</sup> 皮带处于运行过程中,16<sup>#</sup> 皮带无运行状态返回信号时,15<sup>#</sup> 皮带停止运行;否则 15<sup>#</sup> 皮带正常运行,且判断 15<sup>#</sup> 皮带有无现场运行信号返回;当 15<sup>#</sup> 皮带没有现场运行信号返回时,9<sup>#</sup> 皮带不能启动运行;当 15<sup>#</sup> 皮带有现场运行信号返回时,9<sup>#</sup> 皮带启动运行;当 9<sup>#</sup> 皮带处于运行过程中,15<sup>#</sup> 皮带无运行状态返回信号时,9<sup>#</sup> 皮带停止运行;当 A 线皮带手/自动开关切换到手动位置时,9<sup>#</sup>—16<sup>#</sup> 皮带必须停止运行。

### 4 结束语

采用 S7-300 PLC 技术的物料输送系统经设计和调试后已能取代原继电器控制系统,改造后的系统不仅能对物料进行自动控制,而且能远程监测现场设备的运行状况。目前系统运行效果良好,实践证明该系统操作方便、故障率低、工作可靠、性能稳定,整个系统易于维护,大大提高了生产效率。

### 参考文献

- [1] 杨昌焜,金广业.可编程序控制器应用技术[M].北京:中国电力出版社,2003.
- [2] 高钦和.可编程控制器应用技术与设计实例[M].北京:人民邮电出版社,2004.
- [3] 李步星.PLC在烧结厂物料输送系统中的应用[J].烧结球团,2004,29(1):38-42.
- [4] 汪晓平.可编程控制器系统开发实例导航[M].北京:人民邮电出版社,2004:13-32.
- [5] SIEMENS STEP 7 V5.0 编程手册[R],1996.

## APPLICATION OF PLC IN MATERIAL TRANSPORTATION SYSTEM

MA Li-ping<sup>1</sup>, SUN Yi-xue<sup>2</sup>

(1. School of Electronics and Information, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 2. Heshun Electric Co., Ltd., Suzhou Industrial Park, Suzhou 215122, China)

**Abstract:** The traditional control system of material transportation system has high failure rate, lower production efficiency. The PLC control was applied to replace the old relay control forth modification of the material transport control system in Chemical Factory. It has been found that the improved machine has high efficiency, more safe and reliable, and that can improve the economic efficiency of the enterprise.

**Key words:** PLC; material transportation; control system

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0161-05

# 西安市外商直接投资绩效分析

王 晶, 陈 瑛

(陕西师范大学 旅游与环境学院, 陕西 西安 710062)

**摘 要:**在分析西安市外商直接投资发展现状和特点的基础上,定量分析了西安市利用 FDI 的业绩指数和潜力指数,选取重庆、成都、昆明、兰州 4 个西部吸收 FDI 的中心城市 2002~2004 年及 2005~2007 年间的业绩指数和潜力指数与西安市进行了比较,分析了西安市吸收 FDI 的优势和劣势,据此提出了西安市增强 FDI 效应的对策建议,这对于西安进一步有效利用 FDI 具有一定的参考价值,同时对西部其他城市利用外商直接投资也有一定的借鉴意义。

**关键词:**西安市; 外商直接投资; 业绩指数; 潜力指数

**中图法分类号:**F127

**文献标识码:**A

## 0 引言

随着我国西部大开发战略的稳步推进以及东部沿海地区要素成本的上升和能源缺口的扩大,外商直接投资(FDI)逐步将目标转向西部<sup>[1]</sup>. FDI 能弥补国内储蓄与计划投资之间的差额,拉动经济持续快速增长<sup>[2]</sup>. 新古典主义进一步提出决定经济增长的重要因素是技术进步,而外商投资则通过对生产技术的促进来推动发展中国家的经济增长<sup>[3]</sup>. Romer 构建了内生增长模型,认为 FDI 既作为资本要素的投资对 GDP 产生直接作用,也作为技术要素对 GDP 产生间接作用,同时又作为集合要素影响净出口而推动 GDP 增长<sup>[4]</sup>. 西安市作为西部地区的“桥头堡”和“窗口”,如何在西部大开发中更好的利用 FDI,值得深入研究.

本文首先分析了西安市 FDI 发展的现状和特点,然后比较了西安与成都、重庆、昆明、兰州 4 大西部吸收 FDI 的中心城市的业绩指数和潜力指数并作出矩阵分布图,可以使西安市更清楚地认识到自身经济增长的优势和劣势,对西安未来利用好 FDI 有参考价值,也对西部其他城市的外商投资研究有借鉴意义.

## 1 西安市外商直接投资的现状和特点

### 1.1 西安市 FDI 的现状

西安市吸收 FDI 从 1983 年中美合资金花饭店开始,至今已有 26 年的历史. 由图 1 看出,自 1983 年以来,西安市 FDI 总体呈增长态势. 截至 2008 年 8 月,西安市实际利用 FDI 累计达 52.8 亿元. 2008 年末,西安市三资企业达 3 024 家,累计投资项目有 2 948 个<sup>[5]</sup>.

### 1.2 西安市 FDI 的特点<sup>[6]</sup>

(1)西安市的 FDI 大项目增多,涉及面广. 2008 年 6 月举行的第十二届西洽会上,外商直接投资大项目达 15 个,涉及到高新技术产业、装备制造业、旅游业、现代服务业、文化产业等 5 大主导产业.

\* 收稿日期:2010-01-04

作者简介:王 晶(1986—),女,山西省吕梁市人,在读硕士生,研究方向:城市与区域发展  
基金项目:国家自然科学基金项目(40871052)

(2) FDI 的产业分布以第二、三产业为主,第一产业比重轻. FDI 在西安的产业结构表现为以第二、三产业为主,第一产业比重轻. 第二产业的 FDI 全部投入到制造业上,近年来投入高新技术产业的规模日益增大. 第三产业的 FDI 主要投入到房地产业上.

(3) FDI 投资方式由合资合作逐渐转向外商独资. 2000 年以前合资占绝对主导地位. 随着投资环境的改善,外商独资的比重持续上升<sup>[7]</sup>(如图 2 所示).

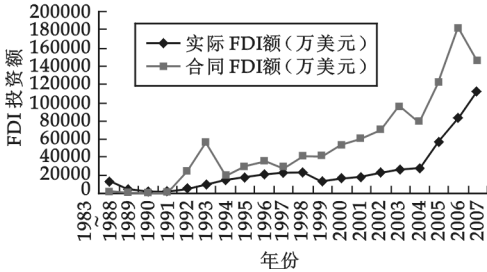


图 1 西安市外商直接投资发展情况

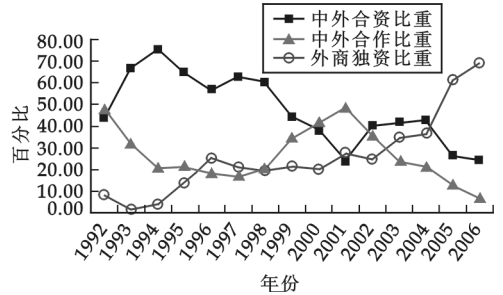


图 2 历年中外合资、中外合作、外商独资占 FDI 的比重

## 2 西安市利用 FDI 的绩效分析

本文主要依据联合国贸发会议上提出的两个指标——业绩指数和潜力指数来反映西安市利用 FDI 的状况<sup>[8]</sup>.

### 2.1 西安市利用外资的业绩指数和潜力指数分析

#### 2.1.1 业绩指数分析

业绩指数的计算公式： $IND_i = (FDI_i \div FDI_t) \div (GDP_i \div GDP_t)$

其中  $FDI_i$ 、 $GDP_i$  分别为  $i$  城市某一时段的实际利用外商直接投资额和地区生产总值,  $FDI_t$ 、 $GDP_t$  分别为同一时段西部 5 个中心城市实际利用外商直接投资总额和地区生产总值.  $IND_i$  大于 1, 说明利用 FDI 的规模高于其经济规模, 引资能力强;  $IND_i$  小于 1, 说明低于其经济规模, 这种方法定量和客观地反映了一地利用 FDI 的业绩<sup>[9]</sup>. 经计算绘出西安市 1990~2008 年的业绩指数曲线图如图 3 所示(为了消除个别年份的波动, 本文采用相邻 3 年数据的平均值进行计算).

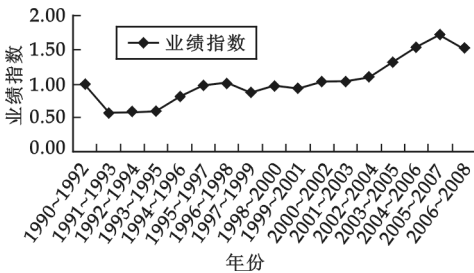


图 3 1990~2008 年西安市利用 FDI 的业绩指数

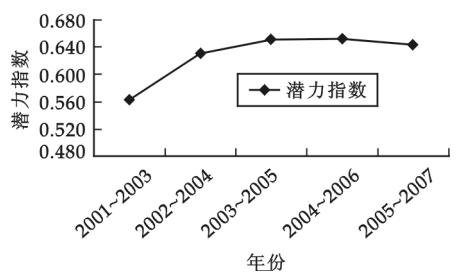


图 4 2001~2007 年间西安市利用 FDI 的潜力指数

从图 3 可以看出,西安市利用外资的业绩指数逐年增大,2002~2004 年间增速变大,说明西部大开发之后西安市利用 FDI 的规模加大. 2007 年以来有下降趋势,说明一方面受经济危机的影响,外商投资减少,另一方面随着其他城市引资能力的加强,西安市面临激烈的竞争.

#### 2.1.2 潜力指数分析

建立衡量潜力的指标体系<sup>[10]</sup>:  $Y_1$ : 过去 10 年实际 GDP 增长率;  $Y_2$ : 人均 GDP;  $Y_3$ : 每千人拥有的电话数;  $Y_4$ : 人均用电量;  $Y_5$ : R&D 支出占 GDP 的比重;  $Y_6$ : 每万人中高校在校生人数;  $Y_7$ : 人均公路里程数;  $Y_8$ : 累计实际利用 FDI. 上述指标分别代表城市未来的市场规模、当地居民消费水平、通讯水平、能源的可获得性和成本、科研技术能力、劳动力质量和成本、基础设施、已有的外商直接投资程度. 计算公式为:



变量  $i = (V_i - V_{\min}) \div (V_{\max} - V_{\min})$

$V_i$  为  $i$  城市的一个变量值,  $V_{\min}$ 、 $V_{\max}$  分别为该变量的最大值和最小值. 一个城市的潜力指数就是所有变量得分的平均值. 得分为 1, 说明该城市该变量在参与排名的城市之中最具有竞争优势; 得分为 0, 说明该城市在这些城市之中没有优势. 根据数据的可得情况, 经计算绘出西安市 2001~2007 年的潜力指数曲线图如图 4 所示(为了消除个别年份的波动, 本文采用相邻 3 年数据的平均值进行计算).

表 1 西安市和西部中心城市引进 FDI 的业绩指数

| 城市  | 2002~2004 年 |    | 2005~2007 年 |    |
|-----|-------------|----|-------------|----|
|     | 业绩指数        | 排名 | 业绩指数        | 排名 |
| 西安市 | 1.083 8     | 1  | 1.708 1     | 1  |
| 成都市 | 0.973 8     | 2  | 1.041 3     | 2  |
| 重庆市 | 0.940 2     | 3  | 1.002 5     | 3  |
| 兰州市 | 0.417 7     | 4  | 0.491 7     | 5  |
| 昆明市 | 0.395 8     | 5  | 0.782 6     | 4  |

从图 4 可以看出, 2001 年以来, 西安市吸引 FDI 的潜力指数稳步上升, 但是近年来在原来的基础上稍有下降, 说明西部其他城市的快速发展使得西安市的潜力优势正在弱化.

2.1.3 西安市与西部 4 个中心城市业绩和潜力的比较

由西安市与西部 4 个吸收 FDI 的中心城市的比较(见表 1)可以看出: 从 2002~2004 年到 2005~2007 年, 业绩指数最高的一直是西安市, 引进 FDI 的业绩突出, 这与西安市投资环境的日益完善是分不开的, 但是 2005~2007 年间成都、重庆的业绩指数提高很快, 都大于 1, 可见 5 大城市间竞争激烈.

表 2 2002~2004 年西安市和西部中心城市引进 FDI 的潜力指数

|     | $Y_1$   | $Y_2$   | $Y_3$   | $Y_4$   | $Y_5$   | $Y_6$   | $Y_7$   | $Y_8$   | 潜力指数    | 排名 |
|-----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----|
| 西安市 | 0.852 9 | 0.635 1 | 0.834 8 | 0.187 3 | 1       | 1       | 0       | 0.588 0 | 0.632 2 | 1  |
| 成都市 | 1       | 1       | 1       | 0.117 4 | 0.006 7 | 0.124 6 | 0.478 7 | 0.453 8 | 0.522 6 | 2  |
| 重庆市 | 0.617 9 | 0       | 0       | 0       | 0.010 2 | 0       | 0.170 6 | 1       | 0.224 8 | 5  |
| 兰州市 | 0       | 0.761 3 | 0.922 3 | 1       | 0       | 0.855 4 | 0.032 1 | 0       | 0.464 5 | 4  |
| 昆明市 | 0.380 7 | 0.987 6 | 0.987 6 | 0.286 8 | 0.220 7 | 0.028 0 | 1       | 0.125 1 | 0.502 1 | 3  |

资料来源: 根据《西安统计年鉴》、《中国城市统计年鉴》以及《成都统计年鉴》、《重庆统计年鉴》、《兰州统计年鉴》、《昆明统计年鉴》整理计算.

表 3 2005~2007 年西安市和西部中心城市引进 FDI 的潜力指数

|     | $Y_1$   | $Y_2$   | $Y_3$   | $Y_4$   | $Y_5$   | $Y_6$   | $Y_7$   | $Y_8$   | 潜力指数    | 排名 |
|-----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----|
| 西安市 | 0.904 7 | 0.517 7 | 0.685 8 | 0.207 0 | 1       | 1       | 0       | 0.832 2 | 0.574 5 | 2  |
| 成都市 | 1       | 1       | 1       | 0.120 4 | 0.027 2 | 0.361 0 | 0.349 6 | 0.809 4 | 0.644 2 | 1  |
| 重庆市 | 0.331 7 | 0       | 0       | 0       | 0.088 4 | 0       | 0.856 0 | 1       | 0.284 5 | 5  |
| 兰州市 | 0.264 6 | 0.671 5 | 0.692 6 | 1       | 0       | 0.505 0 | 0.621 7 | 0       | 0.469 4 | 3  |
| 昆明市 | 0       | 0.621 2 | 0.539 6 | 0.064 7 | 0.075 6 | 0.120 7 | 1       | 0.163 1 | 0.323 1 | 4  |

资料来源: 根据《西安统计年鉴》、《中国城市统计年鉴》以及《成都统计年鉴》、《重庆统计年鉴》、《兰州统计年鉴》、《昆明统计年鉴》整理计算.

由表 2 和表 3 可以看出, 2002~2004 年和 2005~2007 年间, 西安市潜力指数排名从第一降至第二. 在 8 项指标中, 西安市的  $Y_5$ 、 $Y_6$  指标一直占绝对优势, 说明西安市的研发和技术水平具有强竞争力, 高素质人才优势突出, 另外  $Y_1$ 、 $Y_8$  指标也处于优势地位, 说明西安市的市场潜力较大, 已有的投资基础较好. 西安市  $Y_2$ 、 $Y_7$  指标处于劣势, 这是因为西安市周边县域的交通比较落后, 有待完善, 同时居民消费水平较低. 而成都市  $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  指标始终居于首位, 说明成都市的经济发展水平和市场潜力都非常高, 通讯设备也占优势. 昆明市  $Y_7$  指标优势突出, 说明交通网络发达.

## 2.2 业绩指数-潜力指数矩阵分布

根据各城市的业绩指数和潜力指数,将 5 个城市引进 FDI 的综合地位分为 4 种类型:A. 领先城市:高业绩和高潜力的城市;B. 高于潜力城市:高业绩和低潜力的城市;C. 低于潜力城市:低业绩和高潜力的城市;D. 落后城市:低业绩和低潜力的城市.

通过对比图 5 和 6 可以发现,2002~2004 年和 2005~2007 年西安市在利用 FDI 的业绩与吸引 FDI 的潜力方面一直处于领先城市之列,但是其他 4 大城市也迅速发展,成为西安的竞争对手,尤其是成都.

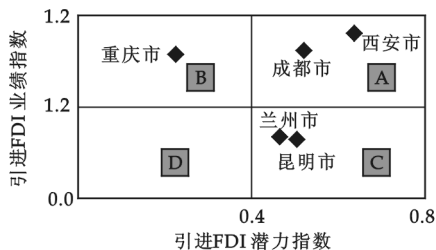


图 5 2002~2004 年西安市和西部中心城市引进 FDI 的业绩和潜力指数矩阵分布图

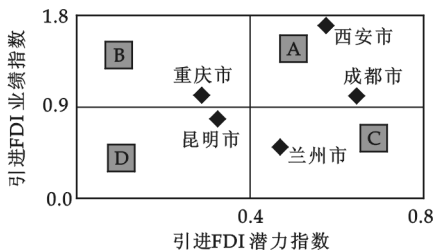


图 6 2005~2007 年西安市和西部中心城市引进 FDI 的业绩和潜力指数矩阵分布图

## 3 结论与建议

通过对西安市实际利用 FDI 的现状分析表明,自 1983 年起西安市利用 FDI 持续增长,主要问题是产业布局不合理,外商投资以第二、三产业为主,第一产业的比重过轻.西安市利用 FDI 的绩效分析表明其在利用 FDI 的业绩和吸引 FDI 的潜力方面一直处于西部领先城市之列,但是随着西部大开发的进行,其他城市吸收外资的能力迅速加强,尤其是成都发展很快,而且在 8 项指标中的前 3 项均优于西安,日益激烈的竞争使得西安的优势正在逐步弱化.

综上所述,要想更好发挥 FDI 对西安经济的促进作用,保持其优势地位,应采取以下措施:

第一,充分利用劳动力质量和成本优势.西安市高校芸芸,人力资源丰富,且比东部劳动力廉价.在招商引资的同时,应打造良好的展才平台和职业环境,以留住更多的人才.

第二,充分发挥研发优势.西安市科研和技术能力具有强竞争力,应充分发挥这一优势,以科技要素聚集带动高新技术产业聚集,吸引更多的外商投资于高新技术产业.

第三,继续优化政策环境,保持引资优势.建立和完善外商投资企业服务体系,提升投资软环境,吸引更多的外商.

第四,继续加强基础设施建设,与东部沿海城市相比,交通便捷度还是较低,今后应将基础设施建设重点放在公路、铁路、航空等交通设施以及通信技术设备等方面,为招商引资提供更广阔的发展空间.

## 参考文献

- [1]刘世锦.新一轮经济增长对西部发展带来的新机遇[J].西北大学学报(哲学社会科学版),2005,(2):19-21.
- [2]De Mello. Foreign direct investment in developing countries and growth: a selective survey[J]. The Journal of development Studies, 1997,34(1):1-34.
- [3]张建刚.外商直接投资与中国经济增长[M].北京:经济日报出版社,2007.
- [4]西安市对外贸易经济合作局. <http://www.xaonline.gov.cn/fybtlb.jsp?urltype=tree.TreeTempUrl&wbtreeid=53>[EB/OL].
- [5]西安市招商引资网. <http://www.xainvest.gov.cn>[EB/OL].
- [6]西安市统计局.西安统计年鉴 1992~2008[M].北京:中国统计出版社,1992~2008.
- [7]联合国贸易和发展会议.世界投资报告(2002)[R].(2004-06). [http://www.unctad.org/ch/docs/wir2002overview\\_ch.pdf](http://www.unctad.org/ch/docs/wir2002overview_ch.pdf).
- [9]葛顺奇.中国利用外资的业绩与潜力评析[J].世界经济,2003,(6):8-13.
- [10]葛顺奇,郑小洁.中国 31 个省市利用外资业绩与潜力比较研究[J].世界经济,2004,(1):11-15.

## ANALYSIS ON THE PERFORMANCE OF FOREIGN DIRECT INVESTMENT IN XI'AN

WANG Jing, CHEN Ying

(College of Tourism and Environment, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract:** A quantitative analysis of the performance index and potential index in Xi'an is made in this paper. It is based on the analysis of the development status and characteristics of the foreign direct investment of it. And then a comparative analysis is made according to selecting the data of 2002~2004 and 2005~2007 of the four western central cities. Finally, we make a distribution matrix, from which we can see Xi'an's strengths and weaknesses clearly. At last the suggestions of how to make good use of FDI in Xi'an are made in this paper. It has reference value to the future of Xi'an and the development of other western areas.

**Key words:** Xi'an; FDI; performance index; potential index

(上接第 148 页)

### 参考文献

- [1] 陈大纲. 神工鬼斧——3D 模型的最优化建立[M]. 北京:机械工业出版社, 2004.
- [2] 杜振光. 3DS MAX 的造型艺术家[M]. 北京:北京希望电子出版社, 2004.
- [3] 彭国华. 基于 3ds Max 的动画角色建模技术的研究[D]. 西安:陕西科技大学, 硕士学位论文, 2007.
- [4] 张 岩, 高海侠. 谈谈 3ds Max 多种建模方法的应用[J]. 科技创新导报, 2008, (33): 26-27.
- [5] 蒋燕萍, 黄心渊, 夏旺盛. 3ds max 建模方法分析[R]. 第一届全国几何设计与计算学术会议论文集, 2002.

## RESEARCH AND APPLICATION FOR MODELING TECHNIQUE OF 3D ANIMATION CHARACTER BASED ON 3DS MAX

PENG Guo-hua

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

**Abstract:** The work presented in this paper focuses on exploring a scientific, rational, effective and unified approach to create a variety of three-dimensional animation character models. The paper brought up the modeling technique theory for animation character. Before beginning to buliding models, we should design and analyze the animation character first, and then determine a feasible modeling thought and method, finally, we can make the models by using different ways based on different character features. The result of the study is verified by two experiments to be a feasible and high-efficient path for animation character modeling.

**Key words:** modeling technique; animation character; stacking modeling; subdivision modeling

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0166-06

# 温州产业集群发展中的政府职能及效果分析

宁宏茹, 孙红梅

(浙江温州轻工研究院, 浙江 温州 325003)

**摘要:**从政府参与产业集群的角度将温州产业集群划分为3个阶段,讨论了温州市政府在产业集群发展过程中的职能,并采用产业集群集聚地区的数据对温州市政府参与产业集群的效果进行了分析,为温州市政府促进产业集群的升级和发展提供了建议.

**关键词:**产业集群; 政府职能; 效果

**中图法分类号:**F49

**文献标识码:**A

## 0 引言

世界各国绝大多数产业集聚区,无论是欧美发达国家的集聚区,还是中国、印度等发展中国家的集聚区在形成过程中政府的作用都相当突出,虽然一开始显得相对滞后,但是从发展的全过程看,政府政策和行为对产业集聚的影响显得十分重要.政府对产业集聚的影响是一把双刃剑,如果适度、有效、及时,则对产业集聚的形成、发展以及竞争优势的保持都会产生积极的促进作用.如果政府行为不当,也可能成为集聚体保持竞争优势的绊脚石.因此,政府的行为要视产业集群成长的内生性需求而定,特定地域、特定背景下的产业集群成长需要政府发挥什么样的作用,政府就应该发挥什么样的作用,这样地方政府才能有效促进产业集群成长并以此推动地方经济发展.本文对温州市政府在产业集群发展中的职能和效果进行了分析,并提出了发展建议.

## 1 从政府参与产业集群的角度对温州产业集群发展阶段的划分

从政府参与产业集群建设的角度可以把温州产业集群的发展分为3个阶段:

第一个阶段(1978年~1991年),是产业集群的形成期,被学者称为无为而治阶段.针对当地人多地少、贫穷落后、国家投资少的实际情况,政府的职能主要是顺应市场经济的发展,创造比较宽松的发展环境,默认私有经济的发展.依靠温州地区人民的商业意识,个体和私营企业迅速发展,形成了产业集群的雏形.

但是,政府的“无为而治”也使得温州坐失了结构调整、深化改革的良机.温州在改善投资环境方面,比如土地价格、人才引进、教育水平和文化建设等方面都存在一定问题.由于缺乏必要的监管和引导,温州模式也导致了假冒伪劣产品横行.温州模式粗放的发展方式,对当地的自然环境造成了极其恶劣的破坏,在很长的时间里当地遍布的河流水道几乎都受到了污染,如比较出名的平阳水头制革污染,此外电镀业也对当地的环境造成了严重破坏.

第二个阶段(1992年~2001年),是政府参与的第一个阶段,政府参与产业集群的发展初期主要是治理已经出现的问题.

邓小平视察南方讲话发表以后,这个阶段一方面产业集群得到了迅速发展,另一方面出现了许多假冒伪劣产品.温州市按照省政府“管理、打击、扶持、引导”的定位,以“质量立市”,配合国家治理整顿,打击非法生产经营,使温州民营经济逐步走上了规范化的道路.民间称这个阶段政府必须要有所为,市场得靠政

\* 收稿日期:2010-03-02

作者简介:宁宏茹(1976—),女,陕西省户县人,讲师,硕士,研究方向:财务管理与企业管理  
基金项目:温州市科技计划项目(编号:R20090025)

府培育,企业主要是创造利税和就业机会,为此温州市充分发挥政府的产业政策优势和资源整合优势,在迅速推进国有集体经济股份制改造、加强公共基础设施建设、加快专业市场建设以及特色产业空间聚集等方面积极作为。这一时期,浙江各地纷纷实施“二次创业”战略,通过加快工业园区建设和城市化建设的步伐,推进要素集聚,克服以往老百姓自发创业的弊病,促进了专业市场和产业集群的发展。

第三个阶段(2002年至今),是把政府职能定位转向“加强服务”,政府引导产业集群发展,从技术创新、品牌建设、行业协会的发展等多个方面参与产业集群的建设。

温州各级地方政府一方面明显加快了从经济建设型政府向服务型政府转型的步伐,着力健全社会保障体系,增加公共产品和公共服务的供给,强化城乡经济社会的协调发展;另一方面,着力进行各种旨在优化经济发展的体制环境、提高政府运行效能的政府管理创新实践,这种角色转型又比较好地适应了市场体系发育和市场秩序扩展的需要;此外引导有条件的个私企业、合伙企业、股份合作企业向有限责任公司和股份有限公司发展,鼓励企业加大技术改造和技术创新、争创名牌,并进一步优化经济发展环境,做好各项发展规划,抓好重要基础设施建设。在党的十六大精神的指导下,通过打造“信用温州”、“品牌温州”战略,温州建立了融观念、制度、机构等为一体的覆盖全社会的信用体系,全力争创产业品牌、城市形象品牌、政府服务品牌和温州人品牌。

## 2 温州市政府在产业集群发展中的职能分析

根据实地调研和资料分析,温州市政府在产业集群的引导、成立行业协会、维护金融市场秩序、人才引进及培训、技术创新、研发、集群升级、品牌等多个方面发挥了积极的作用:

(1)产业集群的引导方面:温州的产业集群从自发形成到现在政府参与引导,例如产业整合、产业限制及发展规划、建立工业园区、帮助企业解决技术问题等方面,政府逐步将产业从过度竞争向有序的、按照市场经济发展规律发展的方向进行引导。实践证明,如果没有政府的引导,产业集群可能会衰退解散,如浙江的灯具产业集群的衰退,而在政府的引导下,打火机、皮革、服装等产业集群进行了产业整合,集群正在不断地朝着良性发展。

(2)行业协会的成立和运营:截至目前,温州已经成立了皮革、打火机、眼镜、汽摩配、低压电器等83个市级行业协会和其他地区120个商会,行业内的企业作为会员参与协会的管理,协会为行业的发展、解决行业存在的问题等服务。但是,目前行业协会的性质以及服务范围、内容等有待改进。

(3)解决企业融资难的问题:温州的金融业比较发达,与温州经济的快速发展是相符合的。但是温州民营中小企业多,风险大,中小企业融资困难,而另一方面温州地区的过剩资本却流出温州,到其他地区进行投资。为此,温州市政府利用民间资本充裕的优势进行金融创新,成立乡村银行,解决了中小企业的融资问题,并且为中小企业融资提供了许多优惠政策和融资渠道。

(4)技术创新:温州的产业集群处于转型与升级阶段,需要提高产业集群整体的技术创新水平,建立技术创新的良性机制。温州市政府通过增加财政科技投入、项目资助、建立公共技术平台、引进科技人才、保护知识产权等方式支持企业进行技术创新,引进知名学府成立研究院,并在上海、深圳等地设立技术研发中心等方式以促进集群技术创新。但目前技术创新能力不强仍然是制约温州产业集群发展的关键因素,政府仍需加大力量综合解决该问题。

(5)人才引进政策:从20世纪90年代至今,针对各时期人才流动的特点,政府出台了多项人才政策,帮助企业引进各类人才。但是由于温州的基础设施、人文环境等多方面的制约,温州人才流动快,高级技术和管理人才缺乏。

(6)招商引资政策:近几年来,温州一直被如何及时进行产业升级以及民企如何提高管理和技术水平、摆脱家族制,完善公司治理结构等问题困扰。而以民引外,让外企嫁接在民企上,民外合璧,无疑会 from 外来助推民企改变家族制,迅速做大做强,同时促使温州本地产业及时升级,向技术密集型和资本密集型企业过渡,发展高技术产业和适合温州实际的重化产业。为此,政府提出了“以民引外,民外合璧”的政策。近年来,来温州投资的外商不断增加。

(7)基础设施建设:温州市政府高度重视投资对经济的拉动作用,始终把加强基础设施建设当作头等大事来抓,建成了一大批交通、水电、城市市政、文化教育、生态环境等方面的重点工程,使温州市的投资环

境明显改善,城市面貌焕然一新.在交通建设方面,大力推进公路、铁路、航空港建设,为将温州建设成为我国东南沿海交通枢纽城市打下了坚实基础;在水利能源建设方面,提高温州市抗灾防洪的能力,通过建设城乡电网、发电厂缓解温州市电力供需的矛盾;在城市公用事业建设方面,加快实施了旧城改造和拆迁安置工作,目前城市中心区已基本建成,构建了运行高效的现代化电信网,同时促进了公共教育事业的发展.但是,与北京、上海、广州等产业集群集聚地区相比,温州的基础设施建设仍相对滞后于产业集群的发展.

(8)产业集群品牌建设:针对温州产业集群品牌核心价值太低、没有对产品进行合理的市场细化,产品线单一,无法形成集团竞争优势以及市场营销渠道短小,无法在信息化时代占据优势等问题,温州市政府制定了产品名牌建设的一系列政策,支持企业创建名牌.发挥区域品牌规模效应,创建优势品牌是温州市政府发展产业集群的一项重要举措和目标,为此温州市启动了区域品牌试点,通过制定区域品牌管理办法、加强策划宣传工作、实施质量提升工程等措施来整合区域资源,提升区域产业的整体形象,同时温州市经贸委还建立了一整套科学量化的指标体系,设立包含抽检合格率、先进标准采标率、品牌占销售的比重等指标的考评体系.2009年政府还创新性地推出了“温州名购”,在全国发展迅速.

(9)其他:政府在促进产业集群发展方面的职能非常多,例如大力加强物流业的发展、提供税收优惠政策、建立质量立市政策、推广温州名购等,目前温州市政府在地不断地探索促进产业集群发展的方式和方法,为产业集群的发展提供服务,更好地发挥政府的服务职能.

### 3 温州市政府发展产业集群的效果分析

产业集群研究在我国发展较晚,至今我国尚无专业的产业集群统计机构和数据.因此,本文对产业集群发展比较集中地区的经济发展数据进行了分析,通过将温州整体经济发展的数据与产业集群集聚地区的经济发展数据进行对比分析了政府参与的效果.温州主要发展了轻工业产业集群,因此选取的分析指标为工业生产总值及发展速度(环比).分析的地区包括温州鹿城区(制鞋、眼镜、剃须刀、打火机)、龙湾区(泵阀产业、食品机械、人造革、拉链、打火机)、瓯海区(锁具、眼镜、鞋服、汽摩配)、乐清市(电子、电工电器、仪器仪表、石化、船舶)、瑞安市(汽摩配、休闲鞋、模具)、永嘉县(低压电器、泵阀、鞋服、钮扣、拉链业、教学仪器、玩具业)、平阳县(皮革、塑编)、苍南县(印刷).

#### 3.1 1978~2008年温州产业集群集聚区工业总产值变化分析

产业集群的发展带动了地区经济发展,产业集群集聚地区的工业生产总值发展速度高于其他地区.图1列出了温州龙湾区、瑞安市、乐清市、永嘉县的工业总产值和工业总产值发展指数(环比)变化图,其他产业集群集聚地区的图形相似,不一一列出.

地区工业总产值水平基本反映了当地产业集群的产业发展,从图1可知,产业集群集聚区的工业生产总值自1978年至今持续增加,1993年起增幅变大,尤其是2002年以后增幅更大,从而验证了本文依据政府职能对产业集群发展阶段的划分:无为而治时期工业总产值增幅不大,20世纪90年代政府开始参与以来工业总产值大幅增加,近几年来政府对产业集群进行了多方面深入的引导、扶持和帮助,促使了工业总产值迅速增长.

本文对3个阶段的工业总产值进行了分析,无为而治时期的函数为一元二次函数,第二和第三阶段均为一元线性回归函数,第三阶段的斜率大于第二阶段,这正验证了政府对产业集群的扶持政策对产业集群发展具有较大的促进作用.要使产业集群健康发展,政府必须进行科学的引导.

(1)无为而治阶段(1978~1991年):产业集群形成时期工业迅速发展,尤其在20世纪80年代初期,政府对个体和私营经济的发展开辟的宽松环境形成了产业集群的雏形.1978~1992年数值增长较缓,在1978~1988年的10年间,温州的私营企业从无发展到350家,而个体户从1980年的1984家发展到1988年的146622家,增加了73倍,营业额达到了19亿多;工业总产值不断增加,从1978年的111211万元增加到1991年的1233678万元,增加了10倍.

(2)政府参与初期阶段(1992~2001年):从1992~2001年,在政府支持民营私营经济发展的政策下,温州各产业集群集聚地在原有个体私营经济的基础上飞速发展,这个阶段工业总产值在数量和速度上都达到了顶峰,主要原因是个体民营经济的飞速发展.

(3)政府科学引导阶段(2002年至今):2002~2007年(2008年受金融危机的影响较大,分析时剔除),

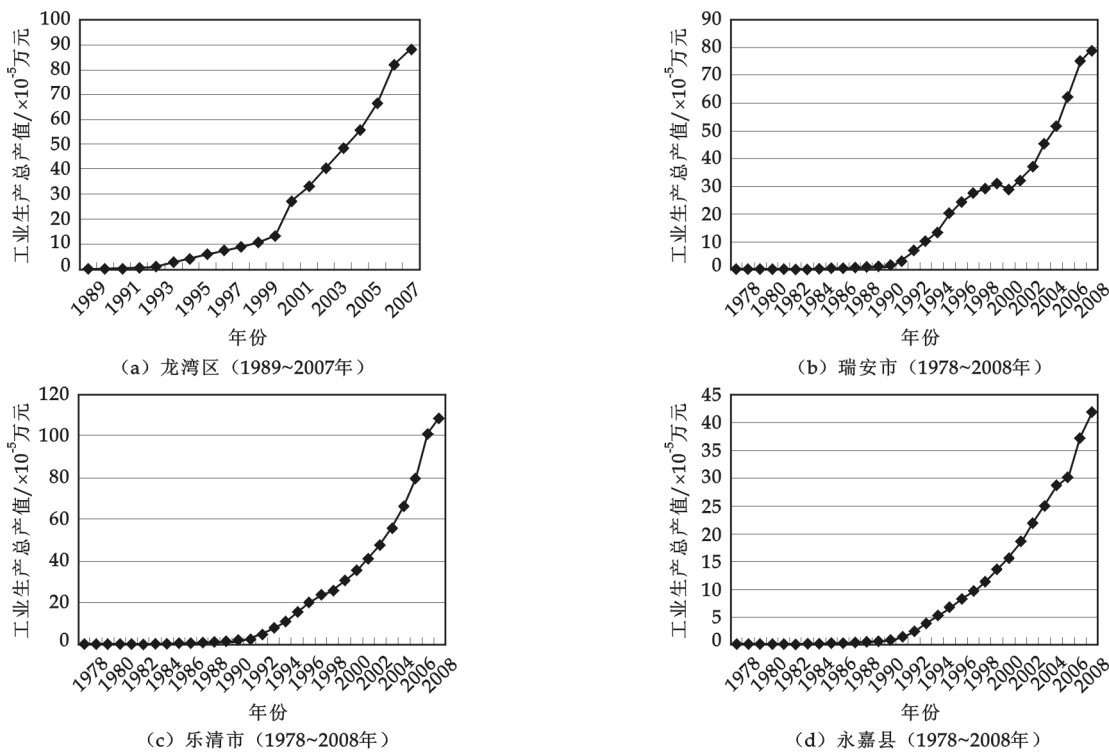


图 1 温州产业集群集聚地区工业总产值发展变化图

该阶段温州市政府注重环境治理及产业集群的园区化、产业品牌、产品质量、技术创新等各方面的科学引导和治理,工业总产值不断增加.由于 21 世纪是技术的竞争,集群技术创新水平的高低在很大程度上影响了集群的正常发展,产业治理和集群升级是该时期的重点.

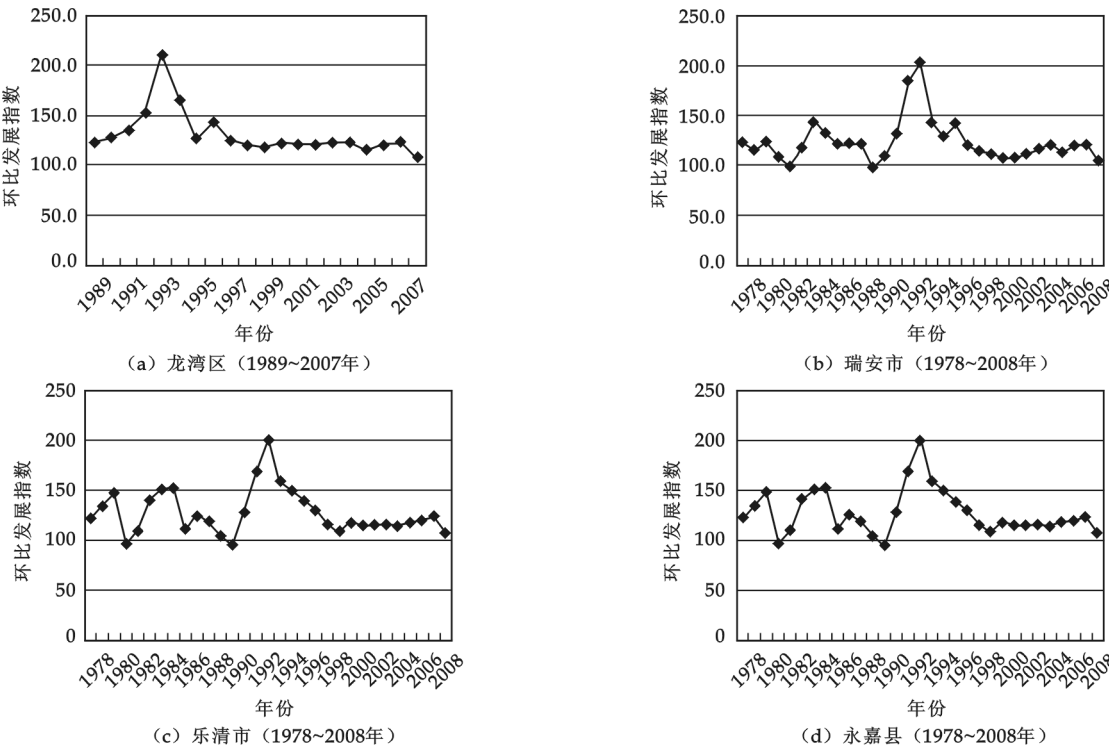


图 2 1978~2008 年温州产业集群集聚区工业生产总产值及发展指数(环比)变化图



3.2 1978~2008 年温州工业总产值发展指数(环比)变化分析

从温州市工业生产总值发展指数(环比)变化图(图 2)来看,1978 年以来出现了几次较大的波动,2000 年以后发展指数相对比较稳定,各市区图形变化基本一致:无为而治时期发展指数涨跌比较频繁,基本出现了 3 次峰值,到 1990 年左右降到最低,这说明了市场自发调节引起的震荡比较大,发展速度缓慢,而且市场自发调节带来的问题越来越多,导致后期发展速度快速下降;1992 年以后,政府开始参与解决影响产业集群发展的问题,并且大力支持民营经济的发展.在政府的引导下,产业集群发展迅速,发展指数在 1992 至 1993 年达到峰值;从 1993 年开始发展速度又直线下降,一直到 2000 年以后,政府开始深入参与产业集群建设,开展产业集群规划、支持技术创新、建设集群品牌等,使产业集群发展速度的下降趋势被抑制,并又开始增长,但是幅度不大,说明影响产业集群发展的主要因素还未真正解决(2008 年降低的主要原因是金融危机的影响).

(1)无为而治时期:从 1978 年至 1991 年间温州市工业总产值发展指数有 3 次拐点,到 1990 年降至最低,这正反映了无为而治时期市场自发调节引起的震荡,同时政府对产业集群未进行规划和治理引起了一系列问题:假冒伪劣产品,个体企业主、私营企业家的能力限制了企业发展,环境污染问题,技术滞后问题等等.

(2)政府治理初期阶段(1992~2001 年):1991 年以后,温州产业集群集聚地区工业发展速度提高很快,自 1994 到 1995 年达到峰值,随后一直下降,直至 2000 年左右.

20 世纪 90 年代初期(1992~1997 年),各产业集群集聚区工业生产发展速度又一次大幅度提高,这与 1992 年邓小平南巡讲话有很大的关系.本阶段政府开始大力扶持发展民营经济,使得产业集群再次迅速扩大规模,但是与此同时出现的过度竞争和假冒伪劣产品问题以及劳动密集型企业技术水平不高、创新能力差等问题导致了 1998 年至 2001 年发展速度开始逐步下降.

政府在该阶段的职能是滞后的,在大力扶持民营经济发展的同时,未对产业集群进行科学引导和规划,产业集群集聚区的基础设施、配套投资环境、文化设施等没有随着工业生产的发展同步提高,因此出现了有些产业集群开始衰退及假冒伪劣产品猖獗、市场过度竞争等一系列问题.政府开始重视集群发展中出现的问题,提出了相关的解决措施,如温州市按照省政府“管理、打击、扶持、引导”的定位,以“质量立市”配合国家治理、整顿、打击非法生产经营,使温州民营经济逐步走上了规范化的道路.

(3)政府进行集群引导阶段(2002 年至今).2002 年至今,温州市工业总产值发展速度比较稳定(如表 1 所示).这与该阶段政府职能定位转向“加强服务”密不可分.温州市委、市政府发出了《关于进一步促进个体私营经济大发展、大提高的通知》,引导有条件的个私企业、合伙企业、股份合作企业向有限责任公司和股份有限公司发展,鼓励企业加大技术改造和技术创新,鼓励企业争创名牌,同时进一步优化经济发展环境,做好各项发展规划,抓好重要基础设施建设.

表 1 温州产业集群集聚地区 2002~2008 年工业生产总值及环比发展指数

| 年份   | 龙湾区           |            | 瓯海区           |            | 瑞安市           |            | 乐清市           |            | 永嘉县           |            |
|------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|
|      | 工业生产<br>总值/万元 | 环比发<br>展指数 | 工业生产<br>总值/万元 | 环比发<br>展指数 | 工业生产<br>总值/万元 | 环比发<br>展指数 | 工业生产<br>总值/万元 | 环比发<br>展指数 | 工业生产<br>总值/万元 | 环比发<br>展指数 |
| 2002 | 3 317 700     | 120.5      | 2 222 100     | 112.5      | 3 189 600     | 110.8      | 4 104 769     | 115.6      | 1 869 600     | 119.7      |
| 2003 | 4 082 000     | 123.0      | 2 574 600     | 115.9      | 3 709 000     | 116.3      | 4 767 400     | 116.1      | 2 190 500     | 117.2      |
| 2004 | 4 845 383     | 122.7      | 3 158 341     | 115.7      | 4 539 553     | 120.8      | 5 610 307     | 114.3      | 2 500 595     | 118.9      |
| 2005 | 5 562 000     | 114.8      | 3 688 800     | 116.8      | 5 157 400     | 113.6      | 6 650 000     | 118.5      | 2 873 400     | 114.9      |
| 2006 | 6 661 821     | 119.8      | 4 385 836     | 118.9      | 6 207 747     | 120.4      | 7 973 115     | 119.8      | 3 011 298     | 112.4      |
| 2007 | 8 183 314     | 122.8      | 5 305 488     | 121.0      | 7 505 939     | 120.9      | 10 086 538    | 124.2      | 3 712 750     | 123.3      |
| 2008 | 8 814 115     | 107.7      | 5 630 785     | 106.1      | 7 891 243     | 105.1      | 10 851 985    | 107.6      | 4 170 705     | 112.3      |

从表 1 数据可以看出,从政府职能转变以来,政府建立工业园区集聚相同产业,工业园区集中地区工业生产总值发展迅速,如龙湾区.政府采取的一系列政策措施开始发挥效用,产业集群集聚区的工业发展速度比较稳定.2008 年金融危机对各地区的经济都有一定的影响,说明各产业集群抵抗风险的能力还不强,产业集群发展中存在的问题仍然存在,针对温州以民营企业为主体,中小企业众多的特点,政府必须在

产业集群的引导上发挥重大的作用.

4 结束语

根据上面的分析,温州市产业集群集聚地区经济发达,经济发展速度快,尤其在改革开放初期产业集群形成期以及 20 世纪 90 年代初期政府大力支持民营企业发展,产业经济及产业集群发展迅速,带动了地方经济的发展. 20 世纪 90 年代后期温州市政府对产业进行规划,通过开发产业园的方式聚集同类产业,带动发展了产业园的地区经济. 政府又在税收优惠、基础设施、产业规划等方面对产业集群进行了引导和扶持,数据证明温州市政府对产业集群的支持及引导不仅有效地阻止了产业集群的衰退,而且促进了产业集群的发展.

21 世纪以来,技术创新、管理、人力资源成为企业竞争力的核心因素,温州地方政府在这些方面的努力取得了一定的成效. 即使在 2008 年金融危机时期,政府采取了一系列措施化解危机,产业集群集聚地区的经济仍然保持了持续增长. 但是,由于制约产业集群发展的几个关键要素尚未完全解决,因此目前工业总产值总体增幅不大. 2000 年以来,工业总产值的发展速度比较稳定,但还是出现了下降趋势,说明制约产业集群发展的关键因素尚未根本解决,因此温州市政府要促进产业集群的升级和发展,提高工业总产值,必须解决制约产业集群发展的关键要素.

参考文献

[1] 温州市统计局. 温州统计年鉴 2009[M]. 北京:中国统计出版社,2009.  
[2] 丁一文. 产业集群的公共政策分析——基于地方政府主导的视角[D]. 厦门:厦门大学硕士学位论文,2007:1-5.  
[3] 魏剑锋. 产业集群发展与政府角色[J]. 科技管理研究,2008,(6):151-154.  
[4] Belleflamme, P., Picard, P., Thidsse, J.-F.. An economic theory of clusters[J]. Journal of Urban Economics, 2000, (48): 158-184.  
[5] Catherine Beaudry and Peter Swann. Growth in Industrial Cluster: a View of the United Kingdom[R]. SIEPR Discussion Paper, 2001.  
[6] 盖文启. 创新网络: 区域经济发展新思维[M]. 北京:北京大学出版社,2002:58-64.  
[7] 姚海琳,王 珺. 企业集群成长中的地方政府作用[J]. 南方经济,2003,(6):48-52.  
[8] 沈 立. 地方政府的经济职能和经济行为[M]. 上海:上海远东出版社,1998.  
[9] 王辑慈. 创新的空间——企业集群与区域发展[M]. 北京:北京大学出版社,2001.  
[10] 魏守华. 企业集群的公共政策问题研究[J]. 当代经济科学,2001,(6):52-57.  
[11] 王立军. 政府推动与外生型产业集群的成长论研究,2006,(5): 103-106.  
[12] 李 凯,李世杰. 我国产业集群分类的研究综述与进一步探讨[J]. 当代财经,2005,(12):37-40.

ANALYSIS FOR GOVERNMENTAL FUNCTIONS AND  
EFFECT OF WENZHOU INDUSTRY CLUSTER

NING Hong-ru, SUN Hong-mei

(Zhejiang Wenzhou Research Institute of Light Industry, Wenzhou 325003, China)

**Abstract:** The development of Wenzhou industry cluster was divided into three stages according to the extent of governmental participation, the governmental functions for industry cluster were analyzed, and the effect of which was analyzed by data of Wenzhou industry cluster. Suggestions for updating and developing of indstry cluster were provided for Wenzhou government.

**Key words:** industry cluster; governmental function; effect

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0172-04

# 陕西农村人力资源素质分析及开发对策

蒋亚儒<sup>1,2</sup>, 夏彩云<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学管理学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学学报编辑部, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**加快农村人力资源开发,提高农村人力资源素质,是解决“三农”问题的根本.陕西农村人力资源总量大,但整体素质较低,是历史、制度、观念等因素共同作用的结果.应改变观念,发挥政府主体作用,在农村义务教育阶段渗透职业教育的内容,大力加快陕西农村人力资源开发.

**关键词:**陕西;农村人力资源;农村教育;农民素质

**中图法分类号:**C961 **文献标识码:**A

## 0 引言

“三农”问题是中国社会经济发展的重要理论问题和实践问题.农村经济状况和农民生活水平直接影响着我国国民经济的发展与整个社会的和谐稳定.“三农”问题的核心是农民问题,农民问题取决于农村人力资源的素质问题.美国经济学家西奥多·舒尔茨在长期研究农业经济问题中发现:从20世纪初到50年代,促使美国农业生产率迅速提高和农业产量迅速增加的重要原因,已不再是土地、人口数量或资本投入的增加,而是人的能力和技术水平的提高.据此,可以说发展现代农业经济,农民的知识、技能、健康等人力资本存量的提高对发展的贡献远比增加物质资本和劳动力资本重要.因此,要实现陕西经济迅速而持续增长,关键在于加快陕西农村人力资源开发,培养有文化、懂技术、会经营的新型农民,大力提高农村人力资源素质.

## 1 陕西农村人力资源素质分析

### 1.1 整体素质偏低

#### 1.1.1 整体文化素质较低

陕西是我国西部一个经济欠发达的农业省份.陕西农村人力资源丰富,2008年末全省常住人口为3 762万人,居住在农村的人口为2 178.2万人,占全省常住人口的57.9%<sup>[1]</sup>.虽然陕西农村人力资源总量大,但整体文化素质较低.改革开放以来,随着社会和经济的发展,农村教育也有了一定的发展,陕西农村劳动力的文化素质有了一定的提高,但农村劳动力整体文化素质偏低的状况还没有发生根本改变.2006年,陕西农村劳动力文化程度状况显示:文盲或半文盲占7.0%,小学程度占26.8%,初中程度占52.1%,高中程度占12.5%,大专及以上的占1.6%<sup>[1]</sup>.统计表明,陕西农村劳动力初中及以下文化程度人口仍占85.9%,而大专及以上文化程度人口所占比例很低.因此,陕西农村劳动力综合文化水平较低,农民仍然是一个“知识贫困”的群体.

文化素质是人的全面素质形成的基础,也是不断提高人的生产技能素质和思想道德素质的基本前提<sup>[2]</sup>.农村劳动力文化素质整体不高,严重影响了农民收入水平的提高,阻碍了陕西农业经济的发展和农村全面小康社会建设的进程.

#### 1.1.2 整体科技素质水平低

农民的科技素质通常是指农民所具备的科技知识水平,反映在农民所掌握的科技知识的数量、质量及运用于农业生产实践的熟练程度上<sup>[2]</sup>.农民缺乏文化知识,同时我国长期以来实行的是应试教育,农村义

\* 收稿日期:2010-01-08

作者简介:蒋亚儒(1975—),女,陕西省杨凌区人,编辑,在读硕士生,研究方向:人力资源管理和科技期刊编辑学  
基金项目:陕西省教育厅资助项目(08JK027)

务教育阶段没有渗透职业教育和农业技术的相关知识,通过现行农村教育筛选上的高级人才绝大多数离开了农村和农业,而淘汰下来的众多人力资源留在了农村,这样就造成了数量供给充裕而科技素质低的农村人力资源现状.陕西省虽然是教育大省,但农业科技人员却很少,对农村、农业的技术支持很不够.目前,陕西农村各类从业技术人员数量如表 1 所示.

表 1 陕西省农业技术人员数量统计(单位:万人)

| 技术级别 | 陕北   | 关中   | 陕南   | 共计   |
|------|------|------|------|------|
| 初级   | 0.76 | 1.64 | 0.89 | 3.29 |
| 中级   | 0.34 | 0.77 | 0.33 | 1.44 |
| 高级   | 0.11 | 0.20 | 0.09 | 0.40 |
| 合计   | 1.21 | 2.61 | 1.31 | 5.13 |

数据来源:陕西省第二次农业普查. <http://www.sxzyzys.gov.cn/arts.asp?id=185>.

由表 1 看出,陕西农业技术人员总共 5.13 万人,仅占农村从业人口的 0.459%,具有中级以上职称的技术人员更少.虽然关中的农业技术人员数量比陕北、陕南都多一些,但总体上来说陕西农业技术人员非常匮乏.由于绝大多数农民没有接受过系统、正规的农业技术教育和培训,农民相关的农业技术和知识结构都处在较低水平上,对农业技术接受能力较弱,导致很多新技术、新品种不能大范围推广或推广缓慢,农业技术优势得不到充分发挥,农业科技成果不能及时有效地转化为生产力.农村人力资源整体科技素质偏低,无疑影响了农村人口的劳动生产率,严重制约了陕西农村经济的发展.

1.1.3 整体思想道德素质不高

农民的思想道德素质是农村经济社会全面发展和保持稳定的根本.不断提高农民的思想道德素质,对农村经济社会发展和建设社会主义新农村具有极其重要的意义.改革开放以来,农民思想道德素质有了一定的提高,但陕西农村的农民思想道德观念仍存在着不少问题.一是小富即安的思想根深蒂固,不少人停留在温饱的水平上不思进取,缺乏改善生活境遇的长远规划和打算;二是封建迷信思想沉渣泛起,不少人热衷于烧香拜佛,大办丧葬,还有的误入非法宗教的泥潭难以自拔;三是不少恶习死灰复燃,有的沉浸在打牌赌博之中,荒废了主业;有的不务正业,为患乡邻;还有不少年轻人既不愿务农耕田,又不愿进城务工,无所事事等.这些问题与社会主义新农村建设的格格不入.

1.1.4 经营管理素质较差

由于长期受计划经济与小农经济的影响以及受文化水平低等因素的制约,农村劳动者的经营管理素质差,市场意识淡薄,加上农村信息比较闭塞,很难准确及时了解把握市场动态.大多数农民没有接受过有关农业经营管理方面的教育与培训,不了解农业经营管理的基本知识,因而难以适应现代化农业的需要.一些因管理问题破产的农村生产经营者赔本返贫在一定程度上加剧了固有的保守意识.

1.2 整体素质偏低的原因

1.2.1 城乡二元结构体制的制约

现行的城乡二元结构体制,是建国初期为了应对复杂的政治环境、优先发展重工业、实行计划经济体制而设立的.它以户籍制度为基础人为地将公民分为“农村”和“城市”两个部分,事实上是以户籍制度为基础形成了两个在政治、经济和社会权利上有重大差别的社会等级<sup>[3]</sup>.这种体制使城乡发展严重脱节.改革开放以来,国家虽然进行了经济体制改革,建立了市场经济体制,但计划经济时代产生的城乡二元结构体制仍然存在.城市集中和垄断了大部分工商业,资金、技术等基本生产要素难以甚至不能在城乡之间自由流动,城市居民与农村居民的发展机会不平等,等级身份制下农村居民在就业、教育、迁徙、卫生保健等各方面的权利没有保障甚至被剥夺.这种城乡二元结构体制严重阻碍了农村人力资源的有效开发和培育.

1.2.2 农村农民接受教育严重不足

农民接受的教育主要包括政府投资的教育、农民自身投资的教育和二者接合的教育.多年来,政府财政对农村教育投入不足已是不争的事实.全国财政性教育经费一直没有达到国内生产总值 4% 的承诺.2008 年国家财政性教育经费占国内生产总值比例为 3.48%<sup>[4]</sup>.陕西属于中国的西部地区,经济不发达,投入农民教育的资金就更少了.而主要发达国家美国、英国、德国和日本的教育经费支出



占 GDP 的 5%,以色列甚至高达 12%,生均教育经费达 4 000 美元,发展中国家的印度教育经费支出占 GDP 的比例也达到 3.4%<sup>[5]</sup>.农村税费改革后,取消了农村教育费附加和集资,虽由中央转移支付,但据陕西省多数县市反映,弥补不了农村教育费附加和集资的缺口.由于经费不足,陕西农村中小学正常运转十分艰难,要改变办学条件更是困难,教师待遇不但相对较低,而且还存在拖欠教师工资的现象,这样必然要影响到师资队伍的建设.在城乡二元结构体制的影响下,占国民生产总值比例很小的教育投入,在城乡之间的分配又很不均衡,一部分农村青少年不能得到应有的受教育机会.同样是义务教育,国家财政拨款和教师工资在城乡之间存在着较大差异,农村教育经费与适龄人口的匹配不相适应.统计数字显示<sup>[6]</sup>,2002 年全社会的各项教育投资是 5800 多亿元,其中用在城市的占 77%,而城市人中占总人口不到 40%;占总人口 60%以上的农村人口只获得 23%的教育投资.可见,中国农村居民在接受教育方面的机会先天不足,直接决定了城乡居民在人力资源禀赋方面存在相当大的差异,陕西农村人力资源素质偏低也就在情理当中.

个人或家庭也是重要的教育投资主体,但农民的低收入和教育的高收费制约了农民接受教育投资的能力.20 世纪 90 年代以来,陕西农村居民人均纯收入水平虽然有了较大提高,但与城镇居民的收入差距呈逐年扩大趋势,如表 2 所示.

表 2 陕西省城乡居民收入对比(元)

| 年 份         | 2001  | 2002  | 2003  | 2004  | 2005  | 2006  | 2007   |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 城镇居民人均可支配收入 | 5 484 | 6 331 | 6 806 | 7 492 | 8 272 | 9 268 | 10 763 |
| 农村居民人均纯收入   | 1 520 | 1 596 | 1 676 | 1 867 | 2 052 | 2 260 | 2 645  |

数据来源:陕西省统计局 2008 年资料.

由表 2 看出,陕西农村居民的收入增长速度远远低于城镇居民的收入增长速度,2007 年陕西农民人均纯收入与城镇居民可支配收入差距由 2002 年的 4 735 元扩大到 8 118 元,农民人均纯收入仅相当于城镇居民可支配收入的 24.6%,比 2002 年缩小 0.6 个百分点.这使得农民消费支出的大部分只能用于基本生活用品支出,而且,我国的教育费用又在不断上涨,严重地削弱了农民对接受教育的投资能力.

2 加快陕西农村人力资源开发的对策

2.1 转变观念

观念决定思路,思路决定出路.一方面,各级政府要转变观念,应该树立强烈的人才意识,改变“轻人力资源开发”的传统观念,要充分认识到农村人力资源是农村地区经济全面、健康、快速发展的重要资源,增强农村人力资源开发的紧迫感、责任感和主动性,把开发人力资源作为解决“三农”问题的首要任务.另一方面,农民也要转变观念,加强自我开发.省上有关部门积极引导、有针对性地开发陕西农民的思想觉悟和学习积极性,变要农民开发为农民要开发.只有广大陕西农村人力资源有了积极性和主动性,才能达到更高、更深的开发层次,才能实现陕西农村人力资源的可持续性开发.

2.2 发挥政府的主体作用

由于新农村建设涉及经济、政治、文化和社会各个方面,是一项十分复杂的系统工程,仅靠农村的自身力量是无法完成的,必须借用外部力量来促进新农村建设,其中的主体力量就是政府.因为农村人力资源开发的主体力量必须具有战略眼光和全局性决策能力,在宏观层面拥有并有权调用大量的公共资源,只有政府及其有关部门机构才具备这样的能力和条件.当前,陕西各级政府成立专门的新农村建设办公室,组织和领导新农村建设,成为农村人力资源开发的首要主体.这主要是由中国国情和社会主义新农村建设的特点所决定的.首先,中国城乡二元社会结构体制以牺牲农业、农村和农民为代价发展工业,农村与城市相比明显处于劣势,客观上要求政府应发挥好主体作用,促使城市强者在法律的框架内自由发挥其创造性,给予农村弱者更多的保护,特别是为农村弱势群体创造发展的有利条件.其次,社会主义新农村建设的主要内容大部分属于公共产品范畴,决定了政府在其中应起主体作用.政府作为公共产品和公共服务的提供

者,在开发农村人力资源的过程中应做好人力资源开发的总体规划,使人力资源与其他各类资源相协调,实现长久的可持续发展。在农村人力资源开发过程中,政府要自始至终参与其中,发挥主体和主导作用,齐聚各方资源和力量。只有这样,农村人力资源开发才能见实效,新农村建设才能顺利发展<sup>[7]</sup>。

### 2.3 在农村义务教育阶段改革教学内容

我省农村人口众多,现有的义务教育存在许多与农村经济发展不相适应的问题,与农村现实严重脱节,一些未能升学的学生离开学校之后无法与陕西当地现实情况相适应。因此义务教育阶段增加有关职业教育的内容是必要的。在农村,应该为儿童和学生提供更多的选择机会,提供能够适应他们将来发展需要的职业教育。因为农村的经济文化资源有限,整体的经济条件比较差,基础教育的质量比较低,在农村实施一般普通教育,学生中学毕业以后,大多数不能升入高一级学校继续学习,能够上大学的更是凤毛麟角。而对于农村的青年来说,比较具有实际意义的是为他们提供将来能够谋生的实际技能,包括在农村和进入城市发展过程中比较实用的各种技能。在陕南和关中的永寿、长武等农村贫困地区,一些儿童和青少年之所以辍学,或者不愿意上学,常常也与这种学习的东西与他们将来发展没有实际联系有关。在农村,义务教育阶段普通教育与职业教育结合得当,两者是可以相互促进的,义务教育阶段渗透职业教育的思想就是要充分利用农村现有的教育资源,最大化满足农村学生的知识需求,使学生看到学习的实际用途,激发出学习的积极性,从而全面提高学生的个人素养<sup>[8]</sup>。对现行的农村教育体制、农村中小学的教学内容和方法进行适当改革,因地制宜地渗透职业教育的内容,可以从根本上加快陕西农村人力资源开发的步伐。

农村人力资源开发作为人力资源开发的一个重要方面,对推动社会的整体前进有着特别重要的意义。在“三农”问题比较突出的情况下,做好农村人力资源的开发工作将会成为解决“三农”问题的根本途径。新农村建设任重而道远,开发农村人力资源是一个长期性、基础性、系统性的工程,需要全社会形成合力。

### 参考文献

- [1] 陕西统计局. 陕西省统计年鉴 2008[M]. 北京: 中国统计出版社, 2008.
- [2] 田玉敏. 天津农村人力资源素质分析及开发对策[J]. 中国农学通报, 2009, 25(9): 299-304.
- [3] 周德群. 对城乡“二元”结构的反思及走向分析[J]. 理论前沿, 2009, (3): 28-29.
- [4] 吴 晶. 2008 年教育投入占 GDP 总量 3.48% 仍未达到 4% 目标. <http://news.qq.com/a/20091120/002398.htm>[EB/OL], 2009. 11.
- [5] 姜居波. 提高我国农村人力资源素质的路径分析[J]. 山东社会科学, 2008, (8): 115-117.
- [6] 梁发带. 教育公平是正常社会流动的前提[N]. 中国青年报, 2004-8-12(A2).
- [7] 舒永久, 何 宇. 农村人力资源整合的认识论思考[J]. 四川农业大学学报, 2008, 26(3): 274-277.
- [8] 李 艳, 李双名. 农村义务教育阶段渗透职业教育内容合理性研究文献述评[J]. 北京广播电视大学学报, 2008, (4): 61-64.

## ANALYSIS ON SHAANXI RURAL MANPOWER RESOURCES AND DEVELOPING COUNTERMEASURES

JIANG Ya-ru<sup>1,2</sup>, XIA Cai-yun<sup>1</sup>

(1. School of Management, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Editorial Board of Journal, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The basic solution to “three rural” questions is to develop the rural manpower resources and improve the qualities of labour force. Shaanxi has plenty of manpower resources, but the entire quality is relatively low, which is caused by the combined action of history, systems and perceptions. We should change our minds and give the rein to government. And the vocational education should be included in the compulsory education stage so as to quicken the developing of rural manpower resources in Shaanxi.

**Key words:** Shaanxi; rural manpower resources; rural education; peasant qualities

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0176-03

# 陕西省部分高校大学生课余 体育锻炼现状的调查分析

徐小龙

(陕西科技大学体育部, 陕西 西安 710021)

**摘要:**通过问卷调查对陕西省8所高校的大学生参与课余体育锻炼的意识、动机、内容等进行了调查与分析,从而了解了高校大学生课余体育锻炼的现状及其影响因素,对调查中反映出来的一些问题进行了分析,并提出了建议,以期引导大学生积极、自觉、合理地进行课余体育锻炼,同时为高校体育教学改革及阳光体育运动的开展提供参考依据。

**关键词:**大学生; 课余体育锻炼; 现状; 调查分析

**中图分类号:**G807.4      **文献标识码:**A

## 0 引言

高校是培养各类高级专业人才的地方,如何使这些祖国未来的栋梁之才能拥有一个健康的体魄,是高校体育工作者以及全社会都十分关注的重要课题。2006年12月23日,国务委员陈至立宣布启动“全国亿万学生阳光体育运动”。该项运动要求:要保证学生每天参加一小时的体育锻炼,让“每天锻炼一小时,健康生活一辈子”的理念深入人心。国家体育总局局长刘鹏也强调指出“青少年儿童是实施全民健身计划的重点。”随着我国高校体育教学改革的深入发展,越来越多的体育教育工作者逐渐认识到学生健康的获得远不止课堂体育教学与实践这一种途径,因为学生的身体健康和体质增强并不是由一种因素决定的。影响学生健康和锻炼意识的一个重要因素是课余体育活动。鉴于此,作者对陕西省部分高校的大学生参与课余体育锻炼的兴趣、动机及影响课余体育锻炼的因素进行了调查分析,以有针对性地促进高校体育教育的开展,并配合德育、智育教育引导大学生合理科学地进行体育活动,使他们成为德才兼备、身心健康的人才,同时也为有关部门制定体育政策提供参考依据。

## 1 课余体育锻炼在高校体育教学中的重要性

高校的体育工作是贯彻国家的教育方针,以及实施素质教育的重要组成部分,是实施《全民健身计划纲要》的基础性工作之一,为学生养成终身体育锻炼习惯奠定了坚实的基础,因此高校体育教育是全民健身活动的重点<sup>[1, 2]</sup>。由于即将走上工作岗位,高校大学生的身体和心理等条件都已经非常成熟,这就要求我们要针对青少年的身心发展特征,通过课余体育锻炼,在体育教学、训练中做到因材施教,区别对待,使他们能够更快乐地融入到体育锻炼中来。大学生的青春期特征特别明显,作为高校的体育工作者,我们要了解他们的烦恼,减轻他们的负担,重视“以人为本,健康第一”的理念,使他们能够在各方面均衡发展。

## 2 高校体育改革的成就和存在的问题

近年来,我国高校的体育教学改革取得了较大的进展,学校体育教学的地位普遍得到了重视,形成了“自主选择、余暇体育、竞技运动”的比较健全的体育制度,各个高校都拥有了一支专业能力和科研能力较

\* 收稿日期:2009-10-12

作者简介:徐小龙(1973—),男,陕西省咸阳市人,讲师,硕士,研究方向:高校体育教育



强的师资队伍,同时体育教学大纲、教材与场地设施等不断完善,相关的学校体育法规、政策日趋健全,初步实现了规范化、制度化管理.此外,各个高校课内外的体育教育质量及体育科研水平也有了不同程度的提高.目前,高校体育正在由单位体育向社会体育进行着转变,体育教育理念也由强身观转变为健身观,形成了我国高校特有的体育教育体系<sup>[3, 4]</sup>.

但值得注意的是,自高校体育教学改革以来,我国高校大学生的健康体质水平却在逐年下降.自从以青少年儿童身体发展为重点的国家《全民健身计划纲要》颁布并实施以来,学校体育教学一直以“健康第一”为目标,为什么却会出现青少年体质逐年下降的趋势呢?有学者认为:学校教育对学生过高的社会期望和过严的应试教育,导致学生普遍出现了社会适应能力、心理承受能力和身体健康水平下降的状况,成为了当前愈演愈烈的应试教育的牺牲品<sup>[5, 6]</sup>.

2 研究对象与方法

2.1 研究对象

以陕西科技大学、西北工业大学、西安电子科技大学、西北大学、长安大学、西安工业大学、西安医学院、咸阳师范学院等 8 所高校的 1 500 名在校大学生为研究对象.

2.2 研究方法

在查阅相关文献的基础上运用问卷调查法进行了调查分析.共发问卷 1 500 份,回收有效问卷 1 382 份,其中男生 769 份,女生 613 份,有效回收率为 92.13%.

3 结果与分析

3.1 陕西省部分高校大学生课余体育锻炼的现状

3.1.1 大学生课余体育锻炼的意识

表 1 大学生课余体育锻炼意识统计表

|     | 非常需要 | 需要   | 无所谓 | 不需要 |
|-----|------|------|-----|-----|
| 男/% | 32.5 | 65.3 | 1.7 | 0.5 |
| 女/% | 30.2 | 64.8 | 4.3 | 0.7 |

从表 1 看出,陕西省高校大学生对课余体育锻炼表示非常需要与需要的占 97.8%,对课余体育锻炼持消极态度的仅占被调查人数的 2.2%,说明高校学生总体上对课余体育锻炼的态度是积极的,课余体育锻炼意识和观念已在大学生的头脑中普遍生根,表明随着社会的进步和生活水平的提高,大多数大学生已充分认识到课余体育锻炼是自我健身的一个良好途径,是达到强身健体的重要手段.大学生对课余体育锻炼的这种认识,必然对我国大学生健身运动、高校体育教育起到积极的推动作用.

3.1.2 大学生课余体育锻炼的动机

表 2 大学生课余体育锻炼动机统计表

| 健身需求/% | 上课要求/% | 消遣娱乐/% | 社交手段/% | 追求新颖/% | 其他/% |
|--------|--------|--------|--------|--------|------|
| 43.5   | 28     | 11.8   | 9.7    | 5.8    | 1.2  |

从表 2 可见,陕西省大学生课余体育锻炼的动机主要是健身需求、上课要求.大学生对课余体育锻炼作用的认识基本正确,在课余体育锻炼过程中除注重健身需求外,还注重运动中所带来的快乐心理体验,同时希望通过课余体育锻炼拥有更加健康的体魄,并且通过课余体育锻炼建立广泛、良好的校园人际关系,这符合青年学生活泼、健康、积极向上的心理特点.大学体育课的要求也使得大学生自觉不自觉地参与了课余体育锻炼.

3.1.3 大学生课余体育锻炼的结构情况

表 3 大学生课余体育锻炼结构统计表

|     | 参加体育俱乐部 | 参加培训班 | 健身房  | 其他  |
|-----|---------|-------|------|-----|
| 男/% | 45.5    | 37.6  | 10.8 | 6.1 |
| 女/% | 45.6    | 35    | 8.1  | 6.3 |

从表 3 可以看出,陕西省大学生课余体育锻炼主要是以个人或小集体自己组织参与为主,这种参与方式不受形式、内容及时间的限制,是大学生参与课外体育锻炼的普遍方式.培训班和健身房锻炼由于受学生自身经济条件的限制,参与人数较少.体育俱乐部是高

校新出现的一种带有教师辅导性质的课余锻炼模式,这种方式由于有教师的组织和辅导,并且还要组织一定的比赛,所以很容易被大学生接受,但由于受场地器材及师资的局限,各高校各类体育俱乐部还没有得到广泛的开展,因此高校应重视和加强这方面的宣传与投入,拓展俱乐部的数量和规模,吸引更多的大学生加入到俱乐部进行课余体育锻炼,并加强对学生课余时间体育锻炼的组织和指导,促使学生养成良好的体育锻炼和终身体育健身的好习惯。

3.2 影响大学生课余体育锻炼的因素

表 4 大学生课余体育锻炼影响因素统计表

|     | 体育场地器材少 | 课程负担重 | 没有兴趣 | 自身条件 | 经济条件 | 其它   |
|-----|---------|-------|------|------|------|------|
| 男/% | 32.5    | 30.1  | 12.7 | 8.8  | 5.7  | 10.3 |
| 女/% | 10.1    | 28.6  | 26.3 | 16.5 | 3.3  | 15.2 |

从表 4 可以看出,影响大学生课余体育锻炼的主要因素是场地器材和课程负担,课程负担重成为制约大学生课余体育锻炼的重要因素.大学生由于就业压力大,忙着“充电”,还有一定数量的学生准备考研究生,闲暇时间较少,也影响了他们参与课余体育锻炼.女生往往把课程负担重和自身条件差作为少参加体育活动、减少课余体育锻炼的理由.场地器材短缺是影响男生课余体育锻炼的主要因素之一,近几年来各高校普遍扩大招生规模,场地设施建设速度严重滞后于学生增加的速度,为此学校应加大对体育设施和场馆建设的投入,建立指导学生课余体育锻炼和体育健身的机构与体系,多渠道提供体育健身信息。

4 结束语

大学生积极参加课余体育锻炼,是强身健体的重要途径和手段,也是学好文化科技知识和技能的重要保障.调查发现,陕西高校大学生总体上对参与课余体育锻炼的态度是积极的,课余体育锻炼已普遍被大学生所接受;大学生课余体育锻炼的动机主要是健身需求、上课要求;目前陕西省高校大学生课余体育锻炼意识虽在提高,但活动内容、结构却较为单一;影响大学生课余体育锻炼的主要因素为课程负担,但自身条件和经济条件对参与课余体育锻炼也有一定的影响。

参考文献

[1] 黄淑红,龚良兵.我国大学生课余体育锻炼现状的调查分析[J].北京体育大学学报,2002,1:45-47.  
[2] 施宏伟.大学生课余体育锻炼参与意识的调查[J].泉州师范学院学报,2002,2:38-39.  
[3] 司琦.大学生体育锻炼行为的阶段变化与心理因素研究[J].体育科学,2005,25(12):76.  
[4] 陈红.成都市普通高校大学生课余体育锻炼的研究[D].成都:四川大学硕士学位论文,2007.  
[5] 姜志明.北京普通高校贯彻实施新《体育课程教学指导纲要》现状调查与对策研究[D].北京:北京体育大学硕士学位论文,2004.  
[6] 许文鑫.福建省大学生课外体育活动现状及影响因素研究[D].福州:福建师范大学硕士学位论文,2006.

A SURVEY OF COLLEGE STUDENTS AFTER-CLASS  
PHYSICAL TRAINING IN SHAANXI PROVINCE

XU Xiao-long

(Physical Education Department, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** By a questionnaire indicating the status quo and influencing factors for after-class physical training in 8 universities in Shaanxi, the article analyzes college students' awareness, motivation, activities and existing problems for extracurricular physical training. Suggestions to a certain problems are also put forward. The article is expected to guide college students to actively, consciously and rationally conduct after-class physical training and to provide a reference for reform in college PE as well as healthy physical training.

**Key words:** college students; after-class physical training; the status quo; survey

\* 文章编号:1000-5811(2010)02-0179-04

# 论高校体育专业资料室如何利用影视手段 挖掘整理民间体育文化遗产——以陕西省为例

姜蔚丽

(咸阳师范学院体育系, 陕西 咸阳 712000)

**摘 要:**采用文献资料查阅、实地考察及综合分析等方法对陕西省民间体育文化遗产的现状 & 保护等情况进行了调研, 结果发现陕西民间体育文化面临着农村主阵地渐缩、老艺人的手工艺失传、授艺无徒等问题, 鉴于此提出了地方高校体育专业资料室应充分发挥其权威性和专业性的优势, 利用现代录音、摄像及三维影视手段等方法积极挖掘整理和挽救民间体育文化, 并为民间体育文化的生存和发展提供主要媒介, 使民间体育文化遗产能够落地生根, 以实现体育专业资料室参与民间体育文化遗产保护的功能和使命。

**关键词:**高校体育专业资料室; 民族民间体育文化文献; 挖掘整理; 传承

**中图法分类号:**G272

**文献标识码:**A

## 0 引言

民间体育文化具有极其深厚的文化价值, 是一个民族乃至国家的文化遗产, 它的存在丰富了民族文化的多样性。各种民间体育形式就像民族传统文化种质库中的基因, 共同构成了中华民族的文化内涵。而随着现代化和城市化的进程, 民间体育的文化、习俗正在逐渐走向消亡。保护民间体育文化遗产使之得以延续, 是一份工作, 更是一种责任。在世称中华民族文化的发祥地的陕西这块“自古秦中帝王都”之地, 产生了相当数量的民间体育文化, 其文化传承有着影响整个华夏民族的意义。但是由于缺乏传承体系, 随着民间体育艺人年龄老化和相继去世, 一些民间体育项目目前已经消亡或濒临消亡, 加之民间体育起源于民间, 流传于民间, 大多以民间老艺人的口传心授为主要传播方式, 因此受传播地点和方式的影响使得民间体育没有正规的传播途径, 同时缺乏整体收藏。由于专业人才的匮乏, 民间体育的抢救、保护、研究、利用几乎处于一种自生自灭的状态。

## 1 民间体育文化遗产目前的现状

民间体育文化主阵地主要集中在农村, 并根植于农村, 但是由于受农村落后文化的限制而缺乏组织性、连续性。由于缺乏专业人才的组织指导及有效搜集整理, 导致民间体育文化一直处于口传心授、自生自灭的边缘状态, 几乎没有文字记载的东西, 更谈不上升华, 加之人们缺乏对民族传统文化的保护和传承意识, 使民间体育得不到积极的保护, 甚至遭到不适当开发, 加剧了其破坏和毁灭。在现代文明的冲击下, 大批具有很高历史、科学和文化价值的民间体育失去市场而消亡, 许多依靠口头和行为传承的技艺、习俗、礼仪等文化遗产也在不断消失。例如, 地处古丝绸之路重镇临泾驿所在地陕西泾阳县的枣坪竹马, 是一种融艺术表演与体育锻炼为一体的民间文化项目, 辈辈相传, 经久不衰, 为群众所喜闻乐见, 是回荡在泾阳这个

\* 收稿日期:2009-12-22

作者简介:姜蔚丽(1974—), 女, 陕西省礼泉县人, 馆员, 研究方向:体育信息检索与利用

文化大县的历史乐章,是民间文化的一朵璀璨的奇葩。尽管枣坪竹马这一艺术形式曾经为广大群众所喜闻乐见,但它目前却濒临没落的境地。由于社会娱乐形式日益多样化,竹马这一艺术形式日渐式微,首先是人才青黄不接,愿意出大力气完整地将这一艺术形式传承下来的人越来越少;其次由于表演机会太少,竹马这门艺术正在淡出枣坪人的生活,竹马艺术表演程式被日渐淡忘。枣坪人老几辈创造的这门艺术,也许将在下两代人手中失传。同时,对这一民间体育的物力、人力和时间的投入也不甚理想,随着老一代艺人的渐渐谢世,该艺术面临断代的窘境。此外,宝鸡的社火、安塞的腰鼓、镇安花鼓、乾县的“蛟龙转鼓”及陕北秧歌等很多陕西民间体育文化目前均面临着青黄不接、后继无人、老艺人手艺失传的严重危机。在全国各地,还有很多依靠口传心授方式加以传承的民间体育文化遗产如清明节的踏青远足、端午节的划龙舟、重阳节的登高、那达慕的赛马等也正在逐渐消失,大量有历史、文化价值的珍贵实物与资料遭到毁弃或流失。许多身怀绝技的艺人年事已高,普遍面临技艺失传、授艺无徒等难题。针对民间体育文化生存与发展面临的严重危机,作为一个地区最高学府的高校,有责任与义务充分发挥自己的资源优势,鼓励相关的专业教师和资料室对民间体育文化进行挖掘、整理、收藏和传承,为民间体育这一平民文化提供一条向精英文化传播的现实而且可行的通道。

## 2 高校专业资料室对民间体育文化挖掘整理的意义和作用

继承民间体育文化遗产,避免它走向消亡,最好的办法是让它继续活在生活中,而后继有人就必须不断有一代代的年轻人掌握它、从事它。正像饶远教授建议的那样,学校作为集体教学的场所,最适合民间体育的学习和开展。在民族地区,当地教育部门可以考虑将民间体育内容融入日常的体育教学当中,这样不仅可以改变很多民族地区由于经济欠发达而造成学校体育设施匮乏的局面,同时也使学生们了解了本民族的民间体育文化,进而避免民间体育文化的链条出现断裂<sup>[1]</sup>。

高校图书馆及专业资料室具有对精英知识与大众信息兼容并包的特质,可以为民间体育文化遗产的传播提供一条现实而可行的通道。作为各种专业人才和设备最专业、最完备的地方高校,特别是体育专业资料室,除了服务于本专业的体育教学科研外,还应该积极利用地方文献资源优势,搜集本区域民间体育文化遗产,为当地民间体育文化遗产的挖掘、整理和挽救做出贡献。高校体育专业资料室可以利用其得天独厚的专业知识和有利的资源条件,对相关的民间体育文化遗产通过传统纸质资料收集整理及利用现代录音、摄像、三维影视手段等方法进行搜集整理,挖掘民间体育文化遗产中最厚重、最完整的文化底蕴,为传统民间体育文化的生存和发展提供主要媒介,提高地方民间体育文化的地位和知名度,从而达到挖掘和传承我国优秀体育文化的目的。如地处陕西关中的咸阳师范学院体育系资料室就可以对享有我国13朝故都盛誉的西安和咸阳进行民间体育文化深层次的挖掘和整理,使陕西的民间体育文化遗产跨出国门,走向世界<sup>[2]</sup>。

## 3 高校专业资料室利用影视手段对民间体育文化进行挖掘整理保护的途径和方法

### 3.1 充分利用三维影视等的手段抢救发掘老艺人的“独门绝技”

许多民间艺人已进入人生的暮年,他们或体衰力弱,或疾病缠身而只能闲居在家,已不能像过去那样从事民间体育活动了。由于各种原因,他们的一技之长没能传给下一代,因此面临失传的危险,为此我们应该拿起摄像机,从我们身边拍起,使那些抽象的文字性的灰色文献转化成直观的影视资料及片段,使其更易懂易学。要积极动员各地方的高校专业教师、科研人员和专业资料室依托得天独厚的高校教育资源,利用录音机、摄像机等现代影视手段对这些老艺人加紧采录、记述、整理他们的艺术技能、经验、经历,把潜藏在他们大脑中的艺术记忆挖掘出来,使这一份份的民间体育文化瑰宝作为遗产留传下来。

### 3.2 高校体育专业资料室是民间体育文化重要的信息知识宣传场所

民间体育文化是非物质文化,非物质文化本身就是抽象的文化形态,通过诉诸文字并传承记录是最经

典的保护方式。高校体育专业资料室作为藏书之处,自然是一个不可或缺的中转站。另一方面,高校体育专业资料室作为书刊查询、资料搜集的重要场所,能经常性的为科研人员提供所需,从而带动关于民间体育文化的相关研究。保护民间体育文化最重要的一环莫过于加强全民的“民间体育文化意识”,所以民间体育文化遗产的保护就不仅仅是相关研究机构的责任,更是整个文化系统中每个人的责任和使命<sup>[3]</sup>。而适当地对相关信息和知识进行宣传,对体育人及体育专业资料室而言,既是责任也是义务。首先,高校体育专业资料室有绝佳的馆藏文献资源,能成为宣传的媒介和工具;其次,现在专业资料室一般都配有相关的影视设备、表演厅等,而影视在文化的传递与交流中通过释放形象和声音信息让观众了解影片内容,可以让世界每个角落的人们都能看懂画面的形象语言,大大减少了语言不通、文化背景不同及文化层次不一的障碍,能拥有广泛的观众,从而有利于民间体育文化遗产的广泛传播。加之专业资料室涉及很多的体育专业知识和文献知识,其工作人员都是具有本科、硕士甚至博士学位的高学历人才,因此在民间体育文化知识的宣传过程中拥有不可多得的信息与人力资源。

### 3.3 借助影视手段设立专柜,对民间体育文化进行有形的、专业的收藏

高校院系资料室应体现出本专业的特色,一些本专业承担的课题所需资料系资料室都应该具备,因为高校院系资料室是本学科资料最专业、最权威且最全面、最前沿的地方,因而也更应该搜集民间体育文化中那些原生态的东西,为此应组织专业教师下乡走访,到那些民间体育文化的聚居区和发源地去,调查民间体育文化的种类和数量,搜集整理民间体育文化的精华,将那些处于濒危状态、“瘫痪”状态的自生自灭的民间体育文化利用摄像机、录像机等影视方式抢救性地挖掘出来,并收集那些原始素材,将其保存于专业资料室,以备后继者学习和传承,像咸阳的牛拉鼓、陕北安塞腰鼓、洛川蹛鼓、宜川胸鼓、渭南的皮影戏等等。对于那些可以存留下来的素材,还可以将其制成拓片,或者通过摄像机、录像机将其拍摄下来加以保存。对于那些不能留存下来的素材,应当将其记录下来,留下它的影子和形态<sup>[4]</sup>。

### 3.4 利用现代影视技术和手段对民间体育文化进行收藏与传承

由于民间体育文化根植于农村,受文化水平的限制,民间老艺人几乎都没有太高的文化水平,那些艺术只能靠他们口传心授,没有统一的文字性的资料,所以这些东西在流传过程中很容易受个人感情和喜好的影响而改变了“原汁原味”,并很容易遗失。高校体育专业资料室可以组织专业人员对老艺人的手艺进行文字记录或录音、录像,利用现代三维影视手段直观、再现、动作连贯的优势将其完成过程拍摄成短片,因为影视具有动态的、富有表现力的影像和再现民间艺术原型的特点,所以可以将那些快要消逝的民间体育较为完整地予以再现,将现场发生的一切原始地记录下来,制作成影像资料,有利于进行专业收藏和保存,从而充分发挥资料室独特的地方文化特色。挖掘出来的民间体育文化遗产首要的问题就是要及时地传承,为此我们可以利用高校体育专业资料室的现代影视手段对民间体育文化遗产进行正规、广泛的宣传,整合民间体育文化遗产,并对挖掘整理出来的民间体育文化的纸质、影像资料建立档案,使挖掘出来的成果以档案的形式保存下来,为后人提供宝贵的历史遗存。此外,还应该尽可能在大学设置相关的民间体育课程,将传统民间文化遗产更好的传承下去。在全国高校中,湖南吉首大学在这方面的的工作就做的比较早,在上世纪80年代初期就开设了陀螺、秋千、抢花炮、高脚马等民间传统项目的教学、研究和推广,并组织了民族传统体育代表队<sup>[5]</sup>。此外,陕西科技大学将陕北的秧歌设为课外活动项目,让学生利用课余时间学习、传承陕西民间体育文化的精髓。进一步地,可以在高校组织民间体育项目比赛,激发学生对民间体育文化的热情,以达到民间体育文化受众意识的提高。

### 3.5 利用高校体育专业资料室的宣传平台,让民间体育文化落地生根

民间体育文化遗产挖掘出来容易,但是让其落地生根却还存在很多困难,比如资金、专业技术人员、后继人员等,所以把民间体育文化作为传统文化的重要组成部分加以保护、继承与发展,让其落地并生根是非常必要的。这方面国家应该拿出专门资金,由国家民委和国家体育总局主持,在全国范围内开展民间体育文化的普查工作,并在高校体育专业资料室建立民间体育文化数据库;对民间体育文化传承人应给

予命名和扶持;鼓励和支持各民族恢复相关的民俗活动,将其作为全民健身运动的有机组成部分;继续办好民族体育运动会,扩大民间传统体育文化的国际交流;加强民间传统体育文化的研究和成果运用,让民间体育文化为当代人的生活服务;在适合的各级学校适当开设民间传统体育文化课程,使青少年能够继承民族民间传统体育文化并在运用中、在活动中、在人群中加以保护,使其代代相传。

#### 4 结束语

目前我国民间体育文化遗产的挖掘整理与保护已刻不容缓,因为民间体育文化遗产的挖掘整理和保护速度远远落后于它的消亡速度。正如中国文联副主席、中国民间体育家协会主席冯骥才叹息的那样:“每一分钟,我们的田野里、山坳里、深邃的民间里,都有一些民间文化及其遗产死去,它们失却得无声无息,好似烟消云散”,因此我们要积极、及时地充分利用高校体育专业资料室的有利资源和条件,组织专家、专业体育教师对民间体育文化进行专业的、及时的挖掘整理和挽救。众所周知影视媒体的逼真再现能力是无与伦比的,对受众意识的震撼和体育精神的激发也是任何其它艺术形式所无法比拟的,所以我们要充分利用影视视听复合信息作用于人耳的深层刺激,通过影视手段将体育比赛、网络、学校和高校体育资料室相结合,提高民间体育的地位和知名度,以实现专业资料室参与民间体育文化遗产保护的功能和使命。

#### 参考文献

- [1] 赵文,胡小明.发展民族体育的思考[J].体育与科学,2000,(5):18-20.
- [2] 张东秀,顾晓艳,王雅琼.中国民族传统体育文化现状调查与分析[J].中国体育科技,2008,44(2):14-20.
- [3] 陈颖川.东方传统体育文化的演变[J].中国体育科技,2004,40(3):57.
- [4] 王亚琼.如何将民族传统体育项目引入高校体育教育[J].黔南师范学院学报,2004,(3):66-69.
- [5] 姜蔚丽.影视手段在挖掘整理民间艺术文化遗产中的意义和作用[J].兰台世界,2009,(10):53-54.

## ON THE USE OF VIDEO CAMERAS IN COLLEGE SPORTS PROFESSIONAL REFERENCE ROOMS TO MINE AND SORT OUT FOLK SPORTS HERITAGE——A CASE STUDY IN SHAANXI

JIANG Wei-li

(Department of Physical Education, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

**Abstract:** A survey on the status quo and protection of Shaanxi folk sports heritage is carried out by consulting literature, field trips and comprehensive analysis. It turns out that Shaanxi folk sports culture is confronted with gradual reduction in its rural position, losing of old artists' craft and no apprentice. Thus, with advantages in authority and profession, local college sports reference rooms should make full use of modern recording, video recording and three-dimensional means to actively sort out and save folk sports culture, thereby providing the main medium for its survival and development, to make it put down roots and to fulfill the mission of sports professional reference rooms' participating in protecting folk sports heritage.

**Key words:** college sports professional reference room; folk sports culture; literature; mining and sorting out; heritage