

硝化体系及温度对硝化棉含氮量均匀性的影响

张云华, 王飞俊, 王文俊, 邵自强, 李佳, 高可政

(北京理工大学 材料学院, 北京 100081)

摘要: 以精制棉为原料, 采用 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 两种硝化剂体系制备硝化纤维素, 通过偏光显微镜分析测试了硝化产品的氮量及氮量分布(硝化均匀性), 系统研究了硝化体系组成及硝化温度对硝化棉氮量及均匀性影响规律。研究表明: $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 体系中水含量的增加会显著降低硝化棉产物含氮量, 但适当增加水含量有利于得到氮量分布更为均匀的硝化棉; 硫酸含量高的体系, 制得的硝化棉氮量高, 但硝化的均匀性变差; 硝化棉含氮量均匀性随 $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中 HNO_3 含量增加先升高、后下降直至保持不变; 增加硝化温度, 有利于酯化试剂扩散, 硝化棉含氮量分布均匀性有所增强。

关键词: 兵器科学与技术; 硝化棉; 氮量; 均匀性; 扩散; 氮量分布

中图分类号: TJ55 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1093(2014)11-1750-06

DOI: 10.3969/j.issn.1000-1093.2014.11.004

Effect of Nitration System and Temperature on Nitration Uniformity of Nitrocellulose Fibers

ZHANG Yun-hua, WANG Fei-jun, WANG Wen-jun, SHAO Zi-qiang, LI Jia, GAO Ke-zheng

(School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The nitrocellulose is synthesized by nitrating the cotton linter with $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ or $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ as nitration agent. The nitrogen content and its distribution (uniformity of nitration) of nitrocellulose are analyzed by a polarizing microscope. The influences of the components of nitration system and nitrification temperature on the nitrogen content and uniformity of nitrocellulose are studied. The nitrogen content of nitrocellulose obviously decreases with the increase in water content in $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. The uniformity of nitrocellulose would be improved if the water content increases appropriately. Mixed acids with high sulphuric acid content is employed to give a material of high nitrogen content but bad uniformity. With the increase in HNO_3 content in $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, the uniformity of nitrocellulose is improved firstly, and then is declined before unchanging. The uniformity of nitrocellulose is improved with the increase in nitration temperature which is conducive to the diffusion of esterification reagents.

Key words: ordnance science and technology; nitrocellulose; nitrogen content; uniformity; diffusion; nitrogen content distribution

收稿日期: 2013-12-16

基金项目: 兵器装备预先研究基金项目(40406040202)

作者简介: 张云华(1987—), 男, 博士研究生。E-mail: yunhuazh@126.com;

王飞俊(1972—), 女, 讲师, 硕士生导师。E-mail: wangfj@bit.edu.cn

0 引言

近年来,随着对硝化棉(NC)基火炸药体系研究的不断深入,人们发现除了 NC 的八大度对应用有明显影响外,NC 自身的氮量分布均匀性或硝化的均匀性对产品的应用性能,如发射药的塑化、胶化,双基推进剂的压延、螺压成型以及发射药的燃烧过程的安全与稳定性、推进剂发动机试验及实际打靶试验均有重要影响。其根本原因在于 NC 是硝基火药的骨架材料,其性能对火药的强度、胶化塑化程度、抗压抗冲击性能均有直接的影响。所以,寻找可靠有效的 NC 硝化均匀性研究途径多年来一直是人们关注的问题。

NC 氮量的不均匀分布既有微观即分子级水平上的,也有宏观尺度上的。具体体现在硝酸酯基在纤维素分子同一脱水葡萄糖单元不同位置(C-2, C-3 和 C-6 位)、不同脱水葡萄糖单元间、不同的分子链上、不同纤维及不同原料的不同区域间的分布均存在不均匀性。从 20 世纪 20 年代到现在,国内外很多学者采用各种方法^[1-8]分析检测 NC 的氮量。这些方法虽然能检测出 NC 平均氮量,但不能准确给出 NC 不同纤维含氮量分布的信息。

王文俊等^[9]借鉴早期学者关于 NC 偏光特性的研究,证实了 NC 含氮量与偏光光程差之间呈线性关系。此后,王文俊等^[9]采用计算机图像处理结合偏光显微镜法研发出 NC 含氮量及其分布均匀性测试仪。该测量技术微量、无损、环境友好且结果准确、重复性好,不仅能得到 NC 平均含氮量,还能给出每个测试组中各根 NC 纤维氮量分布的柱状图,可量化分析 NC 的氮量分布^[10-12]。早期对 NC 制备的研究主要集中在硝化体系组成、硝化时间、硝化温度、原料和硝化工艺等因素对 NC 平均氮量的影响上,而这些因素对 NC 含氮量分布均匀性的影响鲜有报道。王文俊等用偏光显微镜法^[11-12]研究了 HNO₃/H₂SO₄/H₂O 体系下精制棉聚合度、精制棉预处理、硝化时间等对 NC 含氮量及其分布的影响,发现:精制棉的聚合度对所制备的 NC 含氮量无显著影响,精制棉的聚合度越小,所制备 NC 的氮量分布越均匀;精制棉预处理对所制备的 NC 含氮量无显著影响,但精制棉润胀处理后有利于制得氮量分布均匀性更好的 NC;硝化时间为 30 min 时可以得到

较高氮量且氮量分布均匀性较好的 NC。此外,还初步研究了不同级别 NC 含氮量分布规律。

本文以精制棉为原料,以 HNO₃/H₂SO₄/H₂O 和 HNO₃/CH₂Cl₂ 两种酯化体系制备 NC,通过自制 PLM-II 偏光显微镜检测 NC 含氮量及氮量分布,旨在揭示硝化体系中水含量、硫酸与硝酸质量比、HNO₃/CH₂Cl₂ 比及硝化温度对 NC 含氮量分布的影响规律。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

精制棉 M30(聚合度 801-1000),北京北方世纪纤维素技术开发有限公司提供;发烟硝酸、浓硫酸、氨水、二氯甲烷,分析纯,北京化工厂提供。

NC 含氮量及分布均匀性测试仪(PLM-II),北京理工大学研制,如图 1 所示,PLM-II 主要组成部分:1) 偏光显微镜,2) 角度传感器,3) 彩色摄像机,4) 计算机及软件,5) 传感器。XSZ-HS7 型光学显微镜,上海炳宇光学仪器有限公司产。

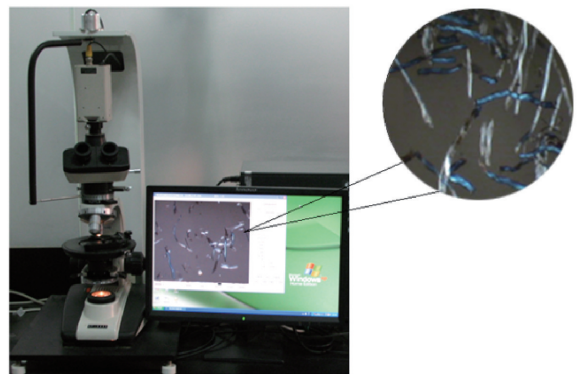


图 1 仪器与样品示意图

Fig. 1 Schematic diagram of instrument and NC samples

1.2 NC 的制备

HNO₃/H₂SO₄/H₂O 硝化体系:将 HNO₃/H₂SO₄/H₂O 混酸倒入干燥的硝化器中,然后加入称量好的精制棉,搅拌下反应 30 min。产物驱酸后,快速冷水洗涤 2 次,再热水煮洗 2 次,用特定浓度的氨水浸泡 30 min,再用蒸馏水洗涤多次。

HNO₃/CH₂Cl₂ 硝化体系:将 HNO₃/CH₂Cl₂ 硝化试剂倒入干燥的硝化器中,加入称量好的精制棉在搅拌下反应 30 min,产物驱酸后,用冷水洗涤 2 次,再用热水洗 2 次。

1.3 NC 含氮量及硝化均匀性测量

采用本实验室研发的 NC 含氮量及其均匀性测试仪测定 NC 氮量与均匀性;取待测已烘干的 NC 少许,均匀地铺撒于载玻片上后,滴加适量配置好的浸液后,将其放在测试仪上进行测试。

每根 NC 含氮量为 N_i , 以其平均值作为该批次 NC 样品的含氮量 \bar{N} (质量百分比), 以该组中 NC 纤维含氮量的均方差 D_ξ 作为该批次 NC 氮量分布均匀性的指标:

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i}{n}, \quad (1)$$

$$D_\xi = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}{n-1}}, \quad (2)$$

式中: n 为所测 NC 纤维的根数, 取值 200 ~ 300; 均方差 D_ξ 越大, 说明硝化均匀性越差。

图 2 是一个典型的 NC 氮量分布柱状图。

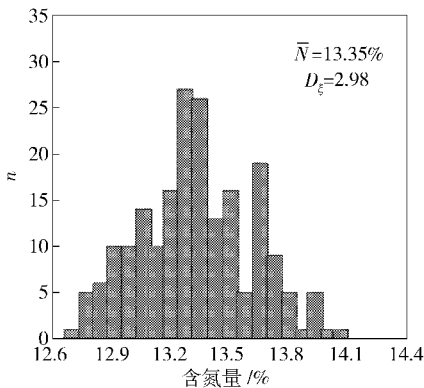


图 2 典型 NC 含氮量分布柱状图

Fig. 2 Typical histogram of nitrogen content distribution of NC sample

1.4 NC 的膨润度测试

前期研究表明^[11], 硝化均匀性与纤维素在硝化体系中的润胀程度关联性强, 润胀越充分, NC 硝化的均匀性就越好。纤维素在硝化体系中润胀度测试^[13]: 经过控制混酸组成、酯化温度等因素得到的硝化产物, 抽滤后快速置于显微镜下测量 100 ~ 200 根纤维的平均直径。

2 结果与讨论

2.1 硫酸与硝酸质量比对 NC 含氮量及其分布均匀性的影响

以 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 混酸为酯化剂, 研究了水

分一定时, 硫酸与硝酸质量比对 NC 含氮量及其分布均匀性影响, 结果见图 3 所示。其他硝化条件固定为: 硝化时间 30 min, 硝化温度 20 °C, 硝化系数为 50:1, 水含量的质量百分比为 8%。

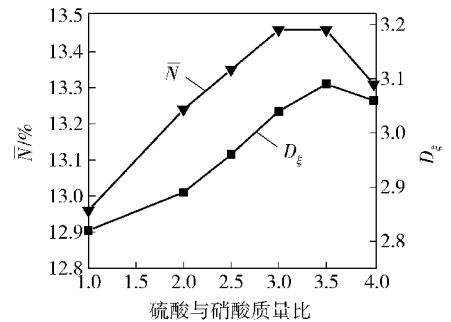
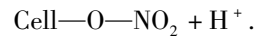
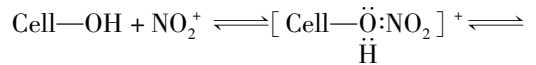
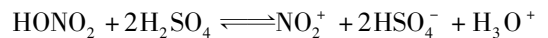


图 3 硫酸与硝酸质量比对 NC 含氮量及其分布均匀性的影响

Fig. 3 Effect of ratio of sulfuric acid to nitric acid on nitrogen content and uniformity

由图 3 可见, NC 含氮量及氮量分布均匀性都受硫硝比影响。随硫酸与硝酸质量比的增加, NC 含氮量先升高后下降, 硫酸与硝酸质量比为 3.0 ~ 3.5 时, NC 含氮量达到最大值。这一结果可以用纤维素的硝化机理解释为



从上面的平衡反应式可以看到, N^+O_2 是有效的酯化剂, N^+O_2 浓度增大有利于硝化纤维素的形成。硫酸与硝酸质量比约为 3.1 时, N^+O_2 达到最大浓度, 具有最强的酯化能力。图 3 中 D_ξ 值随硫硝比增加而增大, 在硫酸与硝酸质量比为 3.5 时达到最大值, 表明 NC 含氮量分布均匀性随硫酸含量增加而下降, 在硫酸与硝酸质量比为 3.5 时最差。即水含量的质量百分比为 8% 时, 适当增加混酸中硫酸含量 (HNO_3 含量减小), 制得的 NC 含氮量增加但氮量分布均匀性变差。这一结果与前期王文俊等^[11] 研究的结果 (NC 的含氮量随着硝化体系中 HNO_3 含量的增大逐渐增大, 而当 HNO_3 含量处于合适数值范围时所得 NC 的氮量分布均匀性最好) 看似矛盾, 实则并不冲突, 是因为前期研究中所用硝化体系未固定水含量或硫酸与硝酸质量比, 单纯以 HNO_3 含量进行讨论具有一定局限性, 本研究是对前期研究

的进一步补充。纤维素作为一种天然生物材料具有很强的水合性,其吸收大量结合水以防止细胞和组织塌陷。这些结合水相互连接,形成不同尺度的水通道以保证其组织功能的实现。纤维素在干燥过程中,虽然部分水通道被破坏,其仍具有一定的水合性。硝酸与硫酸混酸中水作为最强‘碱’,对纤维素有较强的润胀作用。纤维素吸附水发生润胀,水分一定时,适当增加硫酸与硝酸质量比, N^+O_2 浓度增加,一方面酯化能力增强,另一方面 N^+O_2 密度增加,形成的水合离子半径反而减小,致使润胀程度下降,因此制得的 NC 产物含氮量增加但氮量分布均匀性变差。

2.2 水含量对 NC 含氮量及其分布均匀性的影响

以 $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$ 混酸为酯化剂,研究了硫酸与硝酸质量比一定时,水含量对 NC 含氮量及其分布均匀性影响,结果见图 4 所示。其他硝化条件固定为:硝化时间 30 min,硝化温度 20 °C,硝化系数为 50:1,硫酸与硝酸质量比 3.5。

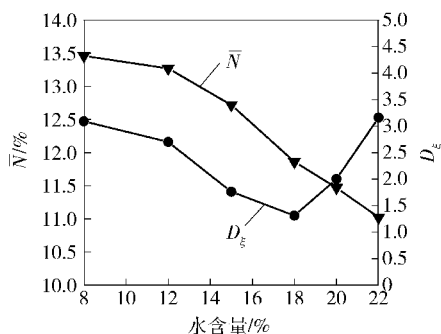


图 4 水含量对 NC 含氮量及其分布均匀性的影响

Fig. 4 Effect of water content on nitrogen content and uniformity

由图 4 可见,NC 含氮量随混酸中水分增加而不断降低,且下降趋势在水含量越高时越明显,如水分质量百分比从 8% 增加到 12%,NC 含氮量从 13.46% 降到 13.22%;水含量质量百分比从 15% 增加到 18% 时,NC 含氮量从 12.72% 降到 11.86%。图 4 中 D_ξ 值随水含量增加先减小后增大,在水分为 18% 时有一最小值,表明 NC 含氮量均匀性随水分增加先升高、后下降。图 4 结果还表明,增加混酸中水分,制得的 NC 产物含氮量降低但氮量分布均匀性先变好后变差,这一结果与 2.1 节中结果不尽相同。混酸中水分一方面对纤维素有润胀作用,随着

水分增加,润胀越充分,利于酯化试剂的扩散,从而制备氮量分布均匀性好的 NC;另一方面水的存在会降低 N^+O_2 浓度,导致酯化试剂酯化和扩散能力减弱,此外,水含量过多(如大于 18%)时,NC 水解(脱硝)、氧化等副反应也增强,制得的 NC 含氮量和均匀性均变差。

水对 NC 氮量分布均匀性的影响也可通过硝化结束时纤维的平均直径 d_f 来反映(见表 1)。由于硝化所选用的精制棉原料相同,初始平均直径相同,硝化后 NC 纤维平均直径的大小可反映纤维在硝化结束前一刻在硝化体系中的膨润程度。由表 1 可见, d_f 与 D_ξ 值呈现出高度相关性,即 d_f 越大, D_ξ 值越小; d_f 越小, D_ξ 值越大。这一结果说明,纤维的膨润程度是影响 NC 氮量分布均匀性的最直接原因。在某一合适范围氮量硝化体系中,纤维的膨润度最大,NC 的氮量分布均匀性最好。王文俊等^[14] 考察了膨润剂种类和浓度、膨润时间和温度对精制棉润胀效果及以此原料制备的 NC 含氮量及其分布均匀性影响规律,发现低温有利于精制棉膨润,并在所研究范围内,确定了最佳膨润时间、膨润剂浓度和种类,进一步证实了精制棉预润胀程度越高,NC 氮量分布越均匀。但对于精制棉在硝化体系中的膨润机理尚待进一步研究。

表 1 混酸组成、纤维直径 d_f 和 NC 含氮量及氮量分布均匀性

Tab. 1 Composition of mixed acid, d_f of NC fiber and nitrogen content and its distribution of NC

混酸组分质量百分比/%			$\bar{N}/\%$	D_ξ	$d_f/10^2$ mm
HNO_3	H_2SO_4	H_2O	%		
20.44	71.56	8.0	13.46	3.09	1.89
18.88	66.12	15.0	12.72	1.76	2.10
18.22	63.78	18.0	11.86	1.21	2.32
17.33	60.67	22.0	11.02	3.36	1.80

2.3 HNO_3/CH_2Cl_2 质量比对 NC 含氮量及其分布均匀性的影响

环境保护日益引起人们的关注。在纤维素绿色硝化体系中, HNO_3/CH_2Cl_2 是一种温和、高效的无硫绿色硝化体系,因此本研究也以 HNO_3/CH_2Cl_2 为酯化剂,研究了 HNO_3/CH_2Cl_2 质量比对 NC 含氮量及其分布均匀性影响,结果见图 5。其他硝化条件固定为:

硝化时间 30 min, 硝化温度 20 °C, 硝化系数为 50:1.

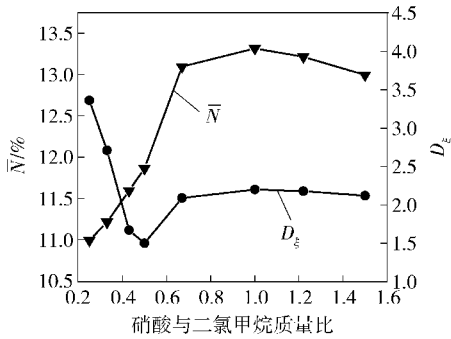


图 5 $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 对 NC 含氮量及其分布均匀性的影响

Fig. 5 Effect of ratio of nitric acid to dichloromethane on nitrogen content and uniformity

表 2 反应温度对 NC 含氮量及氮量分布均匀性影响

Tab. 2 Effect of reaction temperature on nitrogen content and uniformity of NC

序号	混酸组合质量百分比/%				20 °C		30 °C		40 °C	
	CH_2Cl_2	HNO_3	H_2SO_4	H_2O	$\bar{N}/\%$	D_ξ	$\bar{N}/\%$	D_ξ	$\bar{N}/\%$	D_ξ
1		22.40	61.98	15.62	11.49	1.43	11.94	0.88	11.89	0.72
2		21.88	72.92	5.20	13.40	2.89	13.41	2.85	13.37	2.75
3	75	25			11.22	2.71	11.90	1.06	11.82	0.98
4	60	40			13.10	2.09	13.25	2.60	13.19	2.24

由表 2 可见, 硝化温度从 20 °C 变为 30 °C 时, 制得 NC 含氮量显著增加, D_ξ 值的减小说明升高反应温度有利于酯化反应均匀性; 硝化温度从 30 °C 变为 40 °C 时, 虽然制得 NC 含氮量略微降低, 但 D_ξ 值的继续减小说明升高反应温度还是有利于酯化反应均匀性。氮量不同可能是因为在低温反应中, 扩散动力学占主体地位, 此时需要更多的时间去达到酯化反应平衡; 高温中反应, 由于硝酸蒸发降低了有效酯化剂浓度, 且副反应增加, 制得 NC 含氮量反而略微降低。升高温度有利于分子热运动, 增强了其扩散能力, 因此 NC 含氮量分布均匀性随硝化温度升高而增强。

3 结论

NC 的含氮量及氮量分布均匀性都会受到酯化试剂组成、酯化温度的影响。 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 混酸中, 硫酸与硝酸质量比一定时, 水含量的增加会显著降低 NC 产物含氮量, 但适当增加水含量有利于得到氮量分布更为均匀的 NC。水含量一定时, 适当增加 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 混酸中 H_2SO_4 含量, 制得

由图 5 可见, 通过改变 $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 质量比可以制得含氮量范围在 11.0% ~ 13.5% 的 NC 产物。当 HNO_3 与 CH_2Cl_2 的比值从 0.2 增加到 0.5, 氮量从 11.0% 增加到 11.9%, 而 D_ξ 值从 3.5 降至 1.5。说明随着含氮量的增加, 氮量分布趋于均匀。 HNO_3 与 CH_2Cl_2 的质量比在 0.7 ~ 1.5 之间, 产物含氮量和氮量分布基本保持不变。

2.4 硝化温度对 NC 含氮量及其分布均匀性的影响

硝化温度对酯化反应和酯化试剂扩散均有影响, 其对 NC 含氮量及其分布均匀性的影响研究结果见表 2。其他硝化条件固定为: 硝化时间 30 min, 硝化系数为 50:1。

NC 含氮量增加, 但含氮量分布均匀性随 H_2SO_4 含量增加反而下降。以 $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 为酯化剂, 可制得含氮量在 11.0% ~ 13.5% 范围的 NC, 且 NC 含氮量及氮量均匀性随 $\text{HNO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中 HNO_3 含量增加先升高、后下降直至保持不变。适当地增加硝化温度, 可以提高产物 NC 含氮量, 但温度过高时, 产物 NC 含氮量略微降低。增加硝化温度, 有利于酯化试剂扩散, 提高硝化反应均匀性, NC 含氮量分布均匀性有所增强。

参考文献 (References)

- [1] Kamide K, Okada T, Terakawa T, et al. Characterization of cellulose nitrate by thin-layer chromatography [J]. Polymer Journal, 1978, 10 (5): 547 - 556.
- [2] Clark D, Stephenson P, Heatley F. Partial degrees of substitution in cellulose nitrates determined by means of C-13 magnetic-resonance studies [J]. Polymer, 1981, 22(8): 1112 - 1117.
- [3] Clark D, Fowler A, Stephenson P. Application of modern analytical techniques to the investigation of cellulose nitrates [J]. Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics C, 1983, 23 (2): 217 - 246.

- [4] 武超宇, 厉宝瑄. 用微量杜马定氮法测定硝化纤维素氮量分布 [J]. 火炸药学报, 1985, 8(5): 1-11.
WU Chao-yu, LI Bao-guan. Determine nitrogen distribution of nitrocellulose by trace duma nitrogen determination method [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1985, 8(5): 1-11. (in Chinese)
- [5] Gensh K, Kolosov P, Bazarnova N. Quantitative analysis of cellulose nitrates by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Russian Journal of Bioorganic Chemistry, 2011, 37(7): 814-816.
- [6] Phillips A. The behavior of nitrocellulose gels in polarized light [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1928, 33(1): 118-130.
- [7] Kohlbeck J, Bolleter W. Polarization colors of nitrocellulose [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1976, 20(1): 153-156.
- [8] Lewis T. The birefringence of nitrocellulose fibers and pastes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1979, 23(9): 2661-2671.
- [9] 王文俊, 邵自强, 李永红, 等. 一种测定硝化棉含氮量与氮量均匀性的方法: 中国, 200710119614.1 [P]. 2009-11-04.
WANG Wen-jun, SHAO Zi-qiang, LI Yong-hong, et al. One method for determining nitrogen content and uniformity of nitrocellulose; China, 200710119614.1 [P]. 2009-11-04. (in Chinese)
- [10] 苏鹏飞, 陈智群, 王景荣, 等. 用偏光显微镜检测硝化棉的含氮量 [J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 65-68.
SU Peng-fei, CHEN Zhi-qun, WANG Jing-rong, et al. Determination of the nitrogen content in nitrocellulose using polarized light microscope [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2011, 34(2): 65-68. (in Chinese)
- [11] 王文俊, 左洋, 邵自强, 等. 精制棉与硝化工艺对硝化棉含氮量及其分布均匀性的影响 [J]. 兵工学报, 2010, 31(10): 1363-1371.
WANG Wen-jun, ZUO Yang, SHAO Zi-qiang, et al. Effect of cotton linter and nitrification conditions on nitrogen content and its distribution uniformity of nitrocellulose [J]. Acta Armamentarii, 2010, 31(10): 1363-1371. (in Chinese)
- [12] 王文俊, 邵自强, 左洋, 等. 硝化工艺及原料的预处理对硝化棉含氮量及其分布均匀性的影响 [J]. 火炸药学报, 2011, 34(3): 72-75.
WANG Wen-jun, SHAO Zi-qiang, ZUO Yang, et al. Effect of nitrification condition and cellulose pretreatment on nitrogen content and its distribution uniformity of nitrocellulose [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2011, 34(3): 72-75. (in Chinese)
- [13] 王飞俊, 邵自强, 王文俊, 等. 反应介质对聚阴离子纤维素结构与性能的影响 [J]. 材料工程, 2010(1): 77-79.
WANG Fei-jun, SHAO Zi-qiang, WANG Wen-jun, et al. Effect of organic solvent on structure and property of poly-anionic cellulose [J]. Journal of Materials Engineering, 2010(1): 77-79. (in Chinese)
- [14] 王文俊, 冯蕾, 邵自强, 等. 精制棉的膨润预处理对硝化棉氮量及分布均匀性的影响 [J]. 兵工学报, 2011, 31(12): 1474-1478.
WANG Wen-jun, FENG Lei, SHAO Zi-qiang, et al. Effect of swelling pretreatment to cotton linter on nitrogen content and its distribution uniformity of nitrocellulose [J]. Acta Armamentarii, 2011, 31(12): 1474-1478. (in Chinese)