

РАЗРАБОТКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АПРОБАЦИЯ ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОЛИ ИОНОПРОВОДЯЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН ПО ДАННЫМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Е. А. Сирота, Н. А. Крапина, В. И. Васильева, М. Д. Малыхин, В. Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 28.08.2011 г.

Аннотация. Разработан программный комплекс, в котором реализованы методы цифровой обработки электронно-микроскопических изображений поверхности гетерогенных ионообменных мембран. Для проведения автоматизированного анализа морфологии поверхности с целью численной оценки площади активных ионопроводящих участков (фаза ионообменника) рассмотрены возможности использования методов шумоподавления, методов пороговой обработки изображений, градиентных методов, метода выращивания областей. Установлено, что наиболее высокая точность численной оценки площади фазы ионообменника достигнута при применении метода выращивания областей, позволяющего устойчиво выделить структурные составляющие поверхности мембран. Программный комплекс был апробирован на реальных образцах гетерогенных ионообменных мембран различной природы и структуры. Установлено, что доля активной поверхности промышленно выпускаемых отечественных мембран в набухом состоянии составляет 10—25 %, а остальная поверхность покрыта инертным связующим материалом — полиэтиленом.

Ключевые слова: растровая электронная микроскопия, ионообменная мембрана, метод выращивания областей

Abstract. The software for automated computerized analysis of the heterogeneous ion-exchange membranes surface morphology is developed. The noise reduction method, binarization with a global and local threshold, gradient methods and the area growth method are implemented with the aim of the numeric evaluation of the ion-conductive segments surface square. It is established that the highest accuracy of the numeric evaluation of the ion-conductive segments surface square is reached while applying area growth method. The software was tested on the heterogeneous ion-exchange membranes of the different nature and structure. It is established that active area of the commercial home membranes in turgent condition is 10—25 % and the rest surface is covered by inert binding — polyethylene.

Keywords: scanning electronic microscopy, ion-exchange membrane, area growth method

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных недостатков гетерогенных мембран российского производства является низкая доля активной ионопроводящей поверхности (фаза ионообменника), что значительно ухудшает их транспортные свойства по сравнению с гомогенными. Известно, что при изготовлении гетерогенных мембран ионообменная смола измельчается до размера 50 мкм [1]. При горячем прессовании измельченной ионообменной смолы и полиэтилена, используемого в качестве связующего материала, происходит эффект «капсулирования» зерен ионообменника инертной пленкой полиэтилена, что приводит к снижению доли их активной

ионопроводящей поверхности и значительному росту поверхностного сопротивления мембран.

Экспериментальная информация о морфологии поверхности ионообменных мембран, размерах проводящих и инертных участков необходима для понимания механизмов интенсификации электро-мембранных процессов. В работе [2] выявлено, что гетерогенная структура перестает влиять на транспортные свойства мембран (гетерогенные мембраны приближаются по свойствам к гомогенным) при значениях доли активной проводящей поверхности более 60 % и эффективного радиуса проводящих участков менее 5 мкм.

Представление о степени и масштабе неоднородности поверхности ионообменных материалов дают прямые эксперименты по визуализации поверхности, полученные с использованием метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) [2—7].

© Сирота Е. А., Крапина Н. А., Васильева В. И., Малыхин М. Д., Селеменев В. Ф., 2011

В работах Н. Д. Письменской, Е. И. Володиной и др. [4, 5] предложен подход для нахождения доли ионопроводящей и инертной поверхности сухих и набухших образцов гетерогенных мембран по электронномикроскопическим снимкам с предварительным контрастированием изображения и его обработкой с помощью графического редактора Corel PHOTO-PAINT (TM) версия 7.467. Однако, использование программных средств Corel PHOTO-PAINT [4, 5] и Adobe Photoshop CS2 [2, 7] при обработке фотографий поверхности ионообменных мембран не позволяет свести к минимуму количество разрывов на границе ионообменника с полиэтиленом, получить четко очерченные контуры ионопроводящей фазы и эффективно отделить ее от фона. Задача данной работы — разработка и экспериментальная апробация программного комплекса, позволяющего проводить анализ морфологии поверхности ионообменных мембран посредством автоматизированной цифровой обработки РЭМ-изображений.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Программный комплекс представляет собой приложение, разработанное на языке Delphi. Приложение обеспечивает автоматизацию анализа морфологии поверхности ионообменных мембран посредством цифровой обработки фотографий. Программный комплекс предоставляет широкий спектр возможностей по цифровой обработке изображений: с целью шумоподавления предложены различные виды фильтров (медианный и усредняющий), выделение перепадов яркости реализовано с помощью градиента Собела, Робертса, а также Лапласиана, бинаризация изображения осуществляется посредством глобального или локального порога. Для оценки относительной доли ионообменника на поверхности мембраны использован метод выращивания областей. Помимо этого в программный комплекс включен дополнительный модуль построения гистограммы распределения проводящих участков поверхности по эффективным радиусам. Главное окно с основными пунктами меню представлено на рис. 1.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были выбраны выпускаемые ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино) в промышленном масштабе гетерогенная катионообменная мембрана МК-40, основу которой составляет сильнокислотный ионообменник КУ-2, и катионообменная мембрана МК-41, содержащая

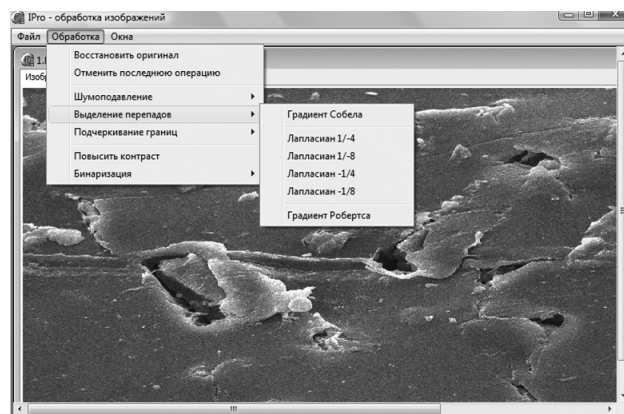


Рис. 1. Главное окно с основными пунктами меню разработанной программы

слабокислотный фосфорнокислый катионообменник КФ-1. Технология изготовления гетерогенных мембран на основе углеводородных матриц состоит в том, что из полученных смесей порошков мелкоизмельченного ионообменника (2/3) с размером частиц $(5-60) \cdot 10^{-6}$ м и полиэтилена низкого давления (1/3) сначала вальцовкой получают листы толщиной около $(3-4) \cdot 10^{-4}$ м, а затем их армируют при повышенной температуре ($150-170$) °С капроновой тканью толщиной $9 \cdot 10^{-5}$ м сначала в течение 50 мин при давлении 5 атм, а затем в течение минуты при давлении около 290 атм [8-10].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Микроскопические исследования проводили методом растровая электронной микроскопии (РЭМ), микроскоп модели JSM-6380 LV (Япония) с напылением золотом на сухих образцах.

Сканирующий электронный микроскоп, работающий только в вакууме, позволяет разрешить детали нанометрового масштаба. С его помощью можно проводить наблюдения с гораздо большей глубиной резкости, чем при работе со световым микроскопом, и получать объемные микрофотографии поверхностей с весьма развитым рельефом. Метод РЭМ требует особой предварительной подготовки исследуемых неэлектропроводных объектов: высушивание влажных образцов (капиллярные силы могут привести к повреждению или изменению структуры полимера) и напыление электропроводящего слоя. Покрытие поверхности мембран слоем золота улучшало качество изображения за счет исключения накопления статистического потенциала на поверхности образца и резкой дифференциации электронного пучка на составляющие по скорости и энергии. Напыление произ-

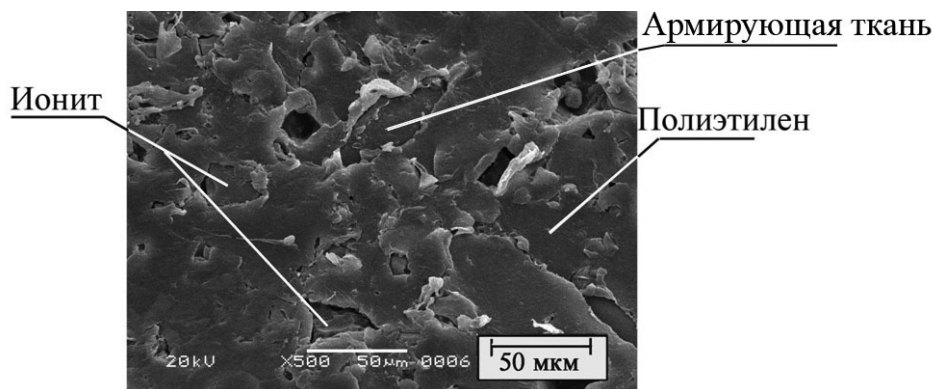


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности катионообменной мембраны МК-40 после токо-температурного воздействия

водилось на установке Fin Coat 1100 при вакууме 10^{-1} мм рт.ст. методом ионной бомбардировки в диодной системе при постоянном напряжении, толщина покрытия $(1-2) \cdot 10^{-7}$ м.

Образцы мембран для исследований представляли собой прямоугольные пластины размером $(4 \times 5) \cdot 10^{-3}$ м. Перед микрофотографированием мембраны выдерживали в термостате при температуре 35°C в течение 24—48 часов для удаления влаги. Следует отметить, что высоковакуумный электронно-микроскопический метод не позволяет исследовать мембранный материал в состоянии, характерном для условий реальной эксплуатации (набухшие в воде образцы).

Микроскопический анализ морфологии поверхности проводился для коммерческих, кондиционированных и образцов мембран после токо-температурных воздействий.

На рис. 2 показана микрофотография поверхности катионообменной мембраны МК-40 после токо-температурного воздействия, полученная при

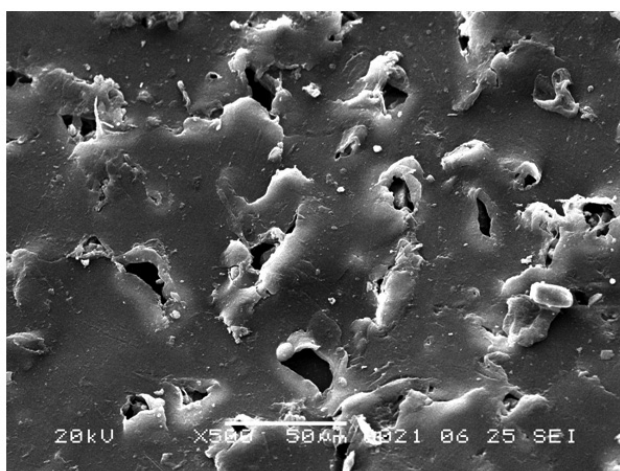
500-кратном увеличении, с указанием областей ионообменника, полиэтилена и армирующей ткани.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

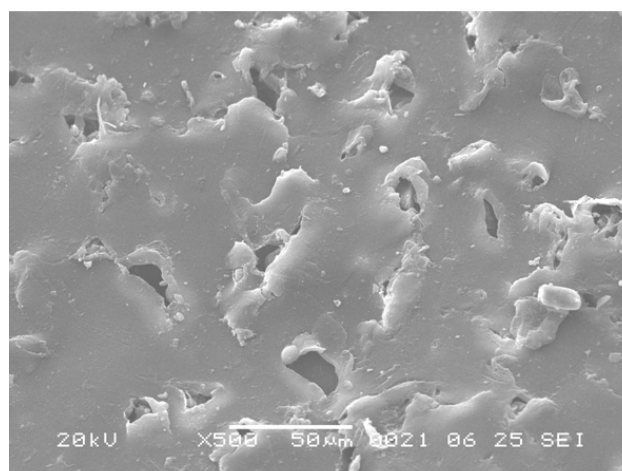
РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО КОМПЛЕКСА

При обработке электронно-микроскопических фотографий поверхности мембран поэтапно проводились анализ и исследования методов шумоподавления, пороговой обработки изображений и градиентных методов, метода выращивания областей.

На этапе предварительной обработки РЭМ-изображений с целью шумоподавления применялся медианный фильтр. Основная функция медианного фильтра заключается в замене отличающегося от фона значения пикселя на другое, более близкое его соседям. Изолированные темные или светлые (по сравнению с окружающим фоном) кластеры, имеющие площадь не более чем $n^2/2$, были удалены (заменены на значения медиан по окрестностям) медианным фильтром с маской раз-



1



2

Рис. 3. Микрофотография поверхности мембраны МК-41, искаженная импульсным шумом (1) и после подавления шума медианным фильтром по окрестности 5×5 (2)

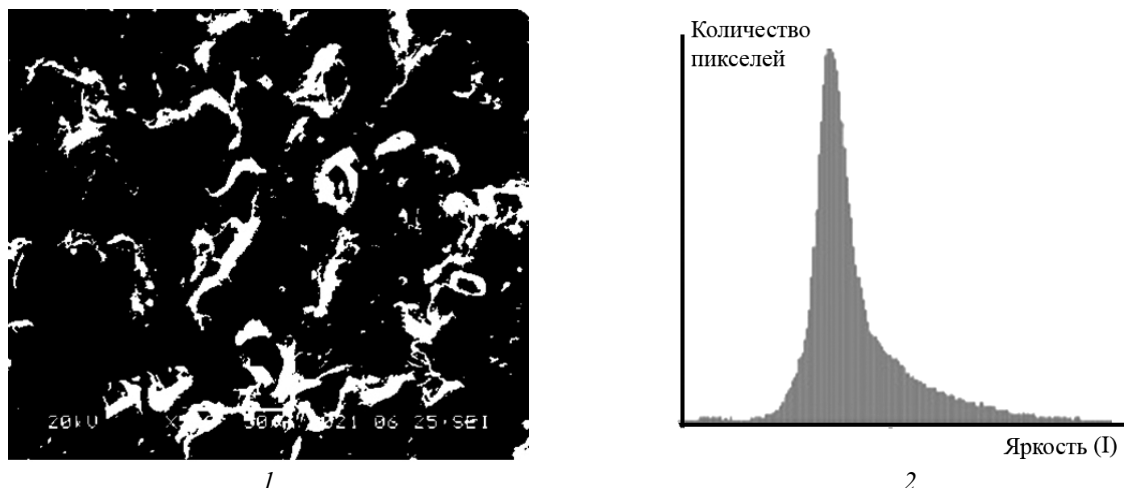


Рис. 4. Результат глобальной пороговой обработки (1) и гистограмма яркости (2) изображения поверхности мембраны МК-41

мерами $n \times n$ [11]. В разработанном программном комплексе был реализован медианный фильтр по окрестности 3×3 , 5×5 , 7×7 . На рис.3. представлена микрофотография поверхности образца мембраны МК-41, а также результат обработки зашумленного изображения медианным фильтром по окрестности 5×5 .

Обнаружение активных участков поверхности (фаза ионообменника) выполнялось посредством анализа гистограммы яркости. Пороговые преобразования занимают центральное место в прикладных задачах сегментации изображений благодаря интуитивно понятным свойствам и простоте реализации [11, 12]. Простейший из методов пороговой обработки состоит в разделении гистограммы изображения (гистограммы яркости) на две части с помощью единого глобального порога. Результат использования глобальной пороговой обработки и гистограмма изображения показан на рис. 4. Успешность этого метода целиком зависит от того, насколько хорошо гистограмма поддается разделению. Доля светлых объектов, соответствующих фазе ионообменника, для исследуемого изображения поверхности мембраны МК-41 составила 6.21%.

Более точная оценка относительной доли ионообменника на поверхности мембраны была проведена поиском границ структурных неоднородностей изображения по перепадам яркости. В работе использовались градиентный оператор Превитта ($k=1$) и Собела ($k=2$) следующего вида (маска 3×3):

$$\begin{aligned} G_x &= (z_7 + kz_8 + z_9) - (z_1 + kz_2 + z_3), \\ G_y &= (z_3 + kz_6 + z_9) - (z_1 + kz_4 + z_7) \end{aligned} \quad (1)$$

где z_i ($i = 1 \dots 9$) — значения яркости в окрестности некоторого элемента изображения [11]. Результаты обработки изображения поверхности мембран градиентом Превитта и Собела показали, что применение исследованных градиентных методов не гарантирует замыкания границ структурных неоднородностей изображения и при решении поставленной задачи малоэффективно.

Распределение участков выхода ионообменных зерен на поверхности имеет сложный характер, поэтому для более точной оценки относительной доли ионита на поверхности мембраны был реализован метод выращивания областей. Выращивание областей представляет собой процедуру, которая группирует пиксели или подобласти в более крупные области по заранее заданным критериям. Основной подход состоит в том, что вначале берется множество точек, играющих роль «центров кристаллизации», а затем на них наращиваются области путем присоединения к каждому центру тех пикселей из числа соседей, которые по своим свойствам близки к центру кристаллизации (например, имеют яркость или цвет в определенном диапазоне).

Первоочередной задачей при использовании данного метода является определение начальных точек для выращивания. В решаемой задаче выбор начальных точек осуществляется экспертом вручную.

При выборе критериев выращивания областей, были выбраны два критерия присоединения пикселя к области:

Абсолютная величина разности значений яркости добавляемых пикселей и начальной точки должны быть меньше средней яркости изображения (по гистограмме)

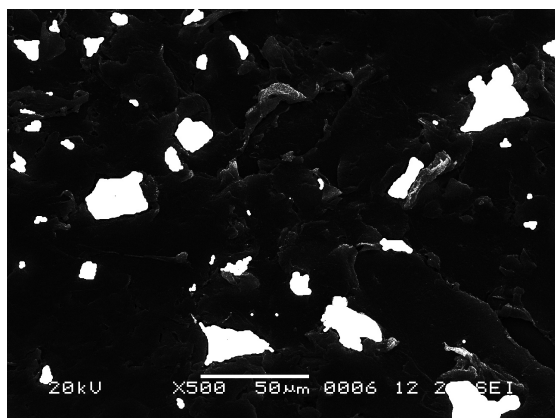


Рис. 5. Изображение поверхности мембраны МК-40 после обработки РЭМ-изображений методом выращивания областей

$$|z_j - m_i| \leq 2\sigma_i, \quad (2)$$

где z_j — значение яркости j -го пикселя изображения, m_i — средняя яркость по области, σ_i — стандартное отклонение значений яркости в области;

Чтобы быть включенным в область, пиксель должен быть 8-связанным по меньшей мере с одним пикселем из этой области [11, 12].

Результатом применения метода выращивания областей при обработке РЭМ-изображения поверхности мембран является изображение, на котором фаза ионообменника окрашена в белый цвет, а остальная поверхность — в черный фоновый цвет (рис. 5). Видно, что подход, реализуемый в пред-

лагаемой программе, имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами, так как позволяет получить на изображении четко очерченные контуры и свести к минимуму количество разрывов на границах фаз. Следует отметить, что в случае использования метода выращивания областей для сегментации участков изображения с ионообменными зернами не было необходимости указывать какие-то правила остановки, поскольку критерии, использованные для выращивания областей, оказались достаточными, чтобы изолировать области с интересующими признаками. При реализации программного комплекса множество точек, играющих роль «центров кристаллизации», может задаваться пользователем, что практически исключает возможность выращивания «ложных» областей в случае автоматического выбора «центров кристаллизации».

Метод выращивания областей при предварительном использовании шумоподавления позволяет получить более высокую точность при решении задачи оценки доли ионопроводящей поверхности гетерогенных мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ АПРОБАЦИЯ

Программный комплекс был апробирован на реальных образцах гетерогенных ионообменных мембран различной природы и структуры.

В табл. 1 представлены результаты по определению доли ионопроводящей поверхности мембран с использованием разработанного программ-

Таблица 1

Доля проводящей поверхности сухих и набухших образцов ионообменных мембран по результатам обработки РЭМ-изображений разными программами

Программа обработки изображений	Тип мембраны			
	МК-40		МК-41	
	Сухие	Набухшие	Сухие	Набухшие
Коммерческие				
Adobe Photoshop	0,05±0,01		0,070±0,008	
Авторская программа	0,039±0,005		0,048±0,008	
После кондиционирования				
Adobe Photoshop	0,107±0,009	0,234±0,008	0,09±0,01	0,21±0,01
Авторская программа	0,081±0,005	0,215±0,004	0,086±0,008	0,202±0,006
После токо-температурного воздействия				
Adobe Photoshop	0,14±0,02	0,27±0,02	0,19±0,02	0,29±0,02
Авторская программа	0,112±0,006	0,237±0,008	0,151±0,005	0,259±0,006

ного комплекса и профессиональной программы для работы с фотографиями Adobe Photoshop.

Результаты по определению доли проводящей поверхности коммерческих образцов в сухом состоянии показали, что она составляет всего лишь 5—7%. Данный эффект авторы [13, 14] объяснили выдавливанием более пластичного полиэтилена из объема гетерогенных мембран в процессе их пресования и последующей прокатки (эффект капсулирования), особенно, при значительном превышении температуры текучести полиэтилена.

Обнаружено расхождение в оценке величины доли ионопроводящей поверхности, полученных различными методами обработки фотографий. При этом согласование результатов существенно зависит от степени развитости рельефа изучаемой поверхности. Электронные микрофотографии показывают, что гетерогенные мембраны характеризуются ярко выраженной геометрически неоднородной поверхностью со значительной шероховатостью, в некоторых случаях дефектами и слоистостью структуры, наличием трещин и каверн (рис. 2). При получении РЭМ-изображений рельефной поверхности существуют дополнительные механизмы образования вторичных медленных электронов, дающих вклад в формирование сигнала, что проявляется в различной яркости изображения в зависимости от угла наклона различных ее участков относительно горизонтали. В результате «краевого эффекта» повышенной яркостью характеризуются выступающие на поверхности фазы не только ионообменника, но и полиэтилена в результате его отслоения и отрыва от поверхности в местах выхода зерен ионообменника на поверхность. Поэтому в случае поверхности с сильно развитым рельефом контрастирование изображения и последующая обработка с помощью традиционных программ дает завышенное значение доли ионопроводящей поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан программный комплекс, в котором реализованы методы цифровой обработки электронно-микроскопических фотографий поверхности гетерогенных ионообменных мембран, позволяющие проводить автоматизированный анализ морфологии поверхности с целью численной оценки площади активных ионопроводящих участков (фаза ионообменника).

Проведен анализ методов шумоподавления, методов пороговой обработки изображений, градиентных методов, метода выращивания областей.

Установлено, что преимуществом обладает метод выращивания областей, позволяющий выделить фазы ионообменника на РЭМ-изображениях поверхности мембраны, характеризующихся наличием неоднородной яркости как в пределах всего изображения в целом (крупномасштабная неоднородность), так и каждой фазы в отдельности, получить их четко очерченные контуры и свести к минимуму количество разрывов на границе ионообменника с полиэтиленом.

Программный комплекс был апробирован на реальных образцах гетерогенных ионообменных мембран различной природы и структуры. Установлено, что доля активной поверхности промышленно выпускаемых отечественных мембран в набухшем состоянии составляет 15—25%, а остальная поверхность покрыта инертным связующим материалом — полиэтиленом. Обнаружено расхождение в оценке величины доли ионопроводящей поверхности, полученной различными методами обработки фотографий. Наиболее значительное несоответствие установлено в случае поверхности с сильно развитым рельефом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салдадзе К. М. Комплексообразующие иониты / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Власова. — М.: Химия. — 1980. — 336 с.
2. Бугаков В. В. Влияние морфологии поверхности анионообменной мембраны МА-41 на механизм переноса ионов в условиях постоянства толщины диффузионного слоя / В. В. Бугаков, В. И. Заболоцкий, М. В. Шарафан // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2010. — Т. 10, Вып. 6. — С. 870—879.
3. Исследование морфологии поверхности анионитов АВ-17-2П и АВ-17-8, насыщенных пролином / В. Ф. Селеменев [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2001. — Т.1, Вып. 5. — С. 905—909.
4. Письменская Н. Д. Сопряженные эффекты концентрационной поляризации в электролизе разбавленных растворов : дис. ... д-ра хим. наук : 02. 00. 05 : защищена 26.10.04 / Н. Д. Письменская. — Краснодар, 2004. — 405 с.
5. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces / E. Volodina [et al.] / J. Colloid and Interface Science. — 2005. — Vol. 285, № 1. — P. 247—258.
6. Влияние химической модификации ионообменной мембраны МА-40 на ее электрохимические характеристики / Г. Ю. Лопаткова [и др.] // Электрохимия. — 2006. — Т. 42, № 8. — С. 942—949.
7. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран / В. И. Васильева [и др.]

// Вестн. ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. — 2007. — № 2. — С. 7—16.

8. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки : каталог / Г. З. Нефедова, З. Г. Климова, Г. С. Сапожникова; под ред. А. Б. Пашкова. — М. : НИИТЭХим, 1977. — 31 с.

9. *Гаршина Т. И.* Ионообменные мембраны производства ОАО «Щекиноазот» / Т. И. Гаршина, Л. П. Маркова // Российская научная конференция «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», 22—25 мая 2006г. : материалы. — Краснодар, Туапсе: Изд-во Куб. гос. ун-та. — 2006. — С. 44.

10. Физико-химические свойства ионообменных материалов / Н. П. Березина [и др.]. — Краснодар : Изд-во Кубан. гос. ун-та, 1999. — 82 с.

11. *Гонсалес Р.* Цифровая обработка изображений / Р. Гонсалес, Р. Вудс // М. Техносфера. — 2005. — 1072 с.

12. *Фурман Я. А.* Цифровые методы обработки и распознавания бинарных изображений / Я. А. Фурман, А. Н. Юрьев, В. В. Яншин. — Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1992. — С. 122—181.

13. *Гребень В. П.* Влияние внутреннего тепловыделения на вольт-амперную характеристику биполярной мембраны / В. П. Гребень, Н. Я. Коварский // ЖФХ. — 1978. — Т. 52, № 9. — С. 2304—2307.

14. *Заболоцкий В. И.* Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран / В. И. Заболоцкий, С. А. Лоза, М. В. Шарафан // Электрохимия. — 2005. — Т. 41, № 10. — С. 1185—1192.

Сирота Екатерина Александровна — к.ф.-м.н., ассистент кафедры цифровых технологий факультета компьютерных наук Воронежского государственного университета, e-mail: atoris@list.ru, тел.: (473) 220-8384

Кранина Наталья Александровна — аспирантка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; e-mail: NatalyaKranina@gmail.com, тел.: (473)220-88-28

Васильева Вера Ивановна — д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; e-mail: viv155@mail.ru, тел.: (473) 220-8828

Малыхин Михаил Дмитриевич — к.х.н., докторант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 220-8828

Селеменев Владимир Федорович — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 220-8828

Sirota Ekaterina A. — candidate of physics-math. sciences, assistant, the dept. of digital technologies Faculty of Computer Science, Voronezh State University, e-mail: atoris@list.ru, tel.: (473)220-83-84

Kranina Natalya A. — graduate student of chemical faculty, Voronezh State University; e-mail: NatalyaKranina@gmail.com, tel.: (473) 220-8828

Vasil'eva Vera I. — Dr. Sci. Chem., professor of chemical faculty, Voronezh State University; e-mail: viv155@mail.ru, tel.: (473) 220-8828

Malykhyn Mikhail D. — competitor for science degree of Dr. Sci. Chem. of chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8828

Selemenev Vladimir F. — Dr. Sci. Chem., professor of chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8828