

文章编号: 1006-9941(2016)04-0343-05

近红外光谱法快速测试改性双基推进剂组分的均匀性

程士超¹, 蔺向阳¹, 李 燕¹, 菅桂星²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 山西北方兴安化学工业有限公司, 山西 太原 030008)

摘要: 为了建立改性双基推进剂组分混合均匀性快速定量测试的方法, 采用近红外光谱仪对系列双基吸收药样品进行了测试, 并对各组分的含量及分散均匀性进行了定量分析。首先, 在样品测试基础上建立了组分硝化棉(NC)、硝化甘油(NG)、黑索今(RDX)、水的定量校正模型, 各组分模型相关系数均大于0.98, 内部预测验证的各组分绝对误差平均值小于2%; 然后, 连续采集混合过程中样品的光谱, 用建好的模型对样品组分含量进行预测, 预测结果与实际值的绝对误差小于2%。用各组分含量的变异系数(CV)法和样品原始光谱移动窗口标准差(MBSD)法对样品的混合均匀性进行了分析, 各组分的CV值均小于1.5%, MBSD值在0.001以下, 两种评价指标都在2.5 min以后达到稳定状态, 表明样品各组分分布已经均匀。结果表明, 用近红外光谱法测试改性双基推进剂的组分均匀性是可行的。

关键词: 材料检测与分析技术; 近红外; 改性双基推进剂; 吸收药

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.005

1 引言

改性双基推进剂各组分的含量及组分的混合均匀性对最终推进剂产品的性能有重要影响^[1-2], 目前生产过程中组分定量测试大多采用化学分析法, 过程比较繁琐且耗时较长, 严重影响了对产品生产过程的及时控制。近红外分析技术是近年来快速发展的一种定量分析手段, 其在黑索今(RDX)制造^[3]、发射药成分检测^[4]、混合炸药^[5]和推进剂^[6]组分分析等方面已经开展了一些探索研究。此外, 还有研究采用近红外分析技术对药物的组分进行定量分析^[7], 或者对药物粉末的动态混合进行定量监测^[8]。在分析过程中, 使用较多的判断样品混合均匀性的方法主要有样品变异系数(CV)法^[9]和样品移动窗口标准差(MBSD)法^[10], 这些方法比传统方法(主要为高效液相色谱法)大大节省了时间, 使快速控制产品的质量成为可能。

本研究拟采用近红外光谱结合化学计量学方法对改性双基推进剂中的组分硝化棉(NC)、硝化甘油

(NG)、RDX和水进行定量分析, 使用变异系数(CV)法和移动窗口标准差(MBSD)法对样品组分混合均匀性进行分析。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 双基吸收药、硝化棉(NC)、黑索今(RDX), 由山西北方兴安化学工业有限公司提供。

仪器: Luminar5030型声光可调式(AOTF)近红外光谱仪, 美国Brimrose公司。

2.2 实验过程

为了制备一个完整的样品测试体系, 首先选择一组双基吸收药样品, 初始组分中硝化棉(NC)的含量为35.6%, 硝化甘油(NG)的含量为39%, 水分含量为24.8%, 再选择一组NC样品, 初始组分中NC含量为66.58%, 水分含量为33.42%。然后, 按照预定的配比将上述两种原始样品同时与RDX进行混合, 配制成10份双基吸收药、NC和RDX的混合样品, 之后对10份混合样品分3~5次加入不等量的水分, 最终得到不同配比的样品共48份。在含48份样品的总样品体系中, NC的含量分布为16.23%~45.39%, NG的含量分布为2.91%~39%, RDX的含量分布为0~34.44%, 水分的含量分布为17.47%~63.20%。

收稿日期: 2015-05-18; 修回日期: 2015-06-18

基金项目: 基础产品创新计划火炸药科研专项、江苏高校优秀学科建设工程资助项目(PAPD)

作者简介: 程士超(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料检测分析研究。e-mail: sccheng1024@163.com

通信联系人: 蔺向阳(1969-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料研究。e-mail: linxiangyang@njust.edu.cn

2.3 样品的近红外光谱采集

在对总样品体系内的 48 个样品进行近红外光谱扫描的测试时,将装有样品的样品杯放在外置的可以旋转的样品池中进行测试,扫描波长间隔选 1 nm,扫描平均次数为 200 次,采用 ratio 自动清除背景模式。每个样品连续旋转测试三次,然后把三次测试的光谱进行平均化,处理成一条谱线。在以下分析过程中均使用经过平均化处理后的光谱曲线。

3 结果与讨论

3.1 样品原始近红外光谱

通过近红外光谱仪测得的总样品体系内 48 个样品的原始近红外光谱如图 1。图 1 中所显示的样品原始近红外光谱在 1100 ~ 1200 nm 处主要为三种组分中—CH₂ 伸缩振动的二级倍频吸收峰,在 1400 ~ 1500 nm 处主要为 NC 和 NG 中—CH₂ 的二级组合频吸收峰,在 1650 ~ 1750 nm 处主要为 RDX 中—CH₂ 的吸收峰,此外这一段波长处的吸收峰还夹杂着 NC、NG 中 C—H 伸缩振动的一级倍频吸收峰,在 1850 ~ 2000 nm 处主要为 NC、NG 的 N=O 的伸缩振动二级倍频吸收峰,而 2200 ~ 2300 nm 处为三种组分的 C—H 伸缩振动和弯曲振动的二级倍频吸收峰的组合频区。此外由于样品中含有水,在这些主要吸收峰中还夹杂着 O—H 的吸收峰,如 1400 ~ 1450 nm 处有 O—H 的一级倍频吸收峰,在 1800 ~ 2300 nm 处还有 O—H 的组合频吸收峰。由此可见样品各组分的近红外吸收峰相互重叠,准确判定各组分的吸收峰比较困难,因此要对样品组分进行定量分析,必须结合一定的化学计量学手段。

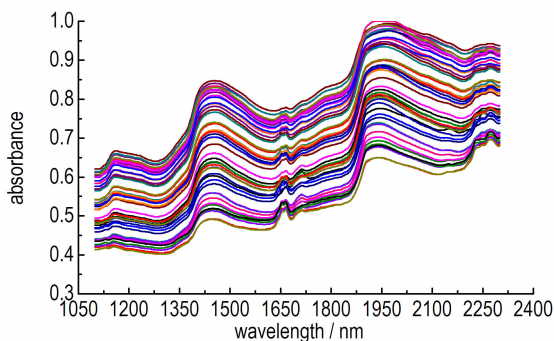


图 1 48 个样品的原始近红外光谱

Fig. 1 Raw near infrared spectra of 48 samples

从样品的原始近红外光谱中可以看出,近红外光谱基线漂移严重,且仪器在测试的过程中本身含有一

定的噪声,为了使光谱更加接近样品真实光谱,需要对原始光谱进行一定预处理。由于在测试过程中样品用量各不相同,为了消除光程或样品稀释等变化对光谱产生的影响,本研究使用均值归一化(mean normalization)对样品原始近红外光谱进行预处理,预处理后的样品近红外光谱如图 2。从图 2 中可以看出经过预处理后的光谱在 1450, 1650, 1950, 2250 nm 等波长处的吸收峰较其他波长处的吸收峰更为分散,使得预处理后的光谱包含的样品组分信息更加丰富,可以用来做定量分析。

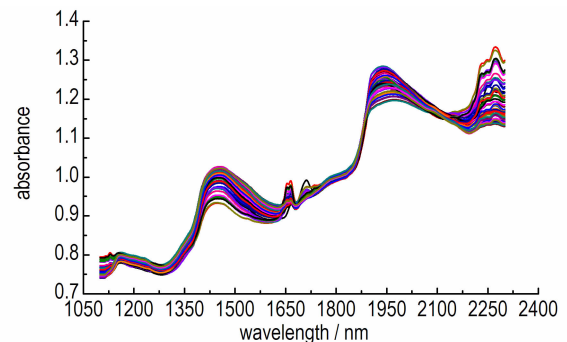


图 2 经过均值归一化预处理后的近红外光谱

Fig. 2 Near infrared spectra after pre-processed by mean normalization

3.2 样品组分定量模型的建立

建立定量模型使用最多的方法是偏最小二乘法(PLS),这种方法主要研究的是多因变量对多自变量的回归建模。本研究使用偏最小二乘法(PLS),结合交互验证对经过预处理后的样品近红外光谱进行建模分析,所建立的各种组分的定量校正模型参数见表 1。

表 1 各组分的定量校正模型参数

Table 1 The quantitative calibration model parameters of various components

component	RMSEC	RMSEP	r_c	r_p
NC	0.007582	0.014220	0.994520	0.981394
NG	0.008201	0.010530	0.991221	0.986090
RDX	0.006608	0.008883	0.996138	0.993298
water	0.021978	0.023125	0.986726	0.985904

Note: RMSEC is the root mean squared error of calibration, RMSEP is the root mean squared error of prediction, r_c is the correlation coefficient of calibration, r_p is the correlation coefficient of prediction.

以模型的交互验证模型相关系数 r_c 和交互验证均方根误差(RMSEC)对定量校正模型的好坏进行判断,以由留一法^[11]得到的预测模型相关系数 r_p 和预测均方根误差(RMSEP)对模型的预测能力进行判断。从

中可以看出无论是样品交互验证模型相关系数还是预测模型相关系数都大于 0.98,说明选择的样品体系组分具有很好的线性相关性,且建立的模型对未知样品进行预测时 also 具有很好的预测能力。

3.3 样品组分模型内部预测验证

为了定量检验建立的组分模型的预测能力,使用上述建立好的模型对含 48 个样品的总样品体系进行一个内部预测,使用样品各组分的实际值对误差作图,结果如图 3 所示。从图 3a 可以看出,组分 NC、NG、RDX 的绝对误差基本都小于 1.5%;水的绝对误差稍大,最大约为 5%,平均值为 1.52%,这可能是由于混合时间较短,水分在吸收药中的分散不均匀,导致测得的光谱数据与实际含水量之间存在一定差别。从图 3b 中可以看出组分 NC 的预测结果相对误差基本都小于 10%,表明当组分 NC 含量在样品体系所包含的范围内时,预测结果较好。组分 NG 的预测相对误差最大为 42.63%,此时组分含量为 1.37%;且相对误差大于 20% 均出现在组分含量较小时,表明对于组分 NG,当其含量小于 6% 时,使用模型对样品进行预测,结果偏差较大。组分 RDX 在含量大于 15% 时,预测相对误差小于 10%,当组分含量大于 20% 时,预测相对误差基本都小于 5%,表明 RDX 含量越高,预测偏差越小,精度越高。组分水,除了在水分含量稍低时,

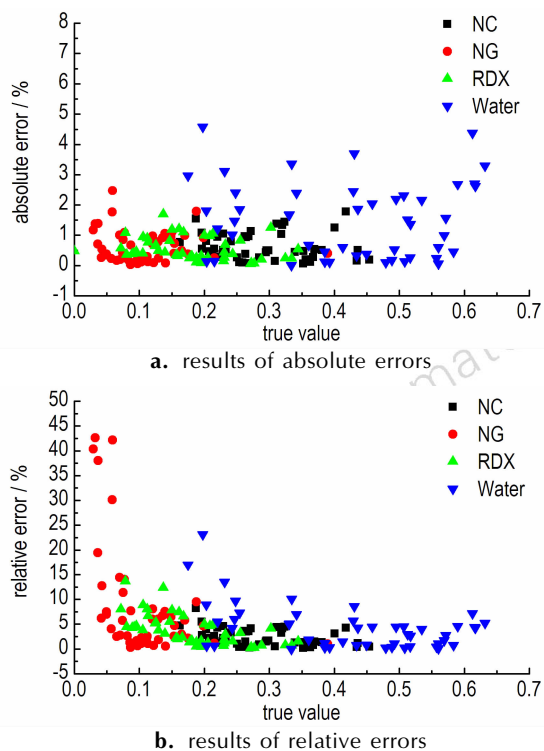


图 3 总样品体系的内部预测结果
Fig. 3 The internal predicted results of sample systems

预测相对误差稍大,其他基本都小于 10%。结果显示所建立的模型对样品进行预测时,除组分 NG 在含量较低情况下结果偏差较大,其他组分在样品体系所包含的范围内预测结果较好。

3.4 样品的预测及混合均匀性分析

为了检验所建立模型的可用性,并且判断样品组分的混合均匀性,随机配制一组包含在上述样品体系内的样品,在配制的过程中,边搅拌边测试,得到样品随着搅拌进行所变化的、不同时刻的近红外光谱。再使用 3.2 中所建立的各组分的定量校正模型对测得的近红外光谱进行预测,得到了样品中各组分含量不同时间的预测值,结果如图 4 所示。

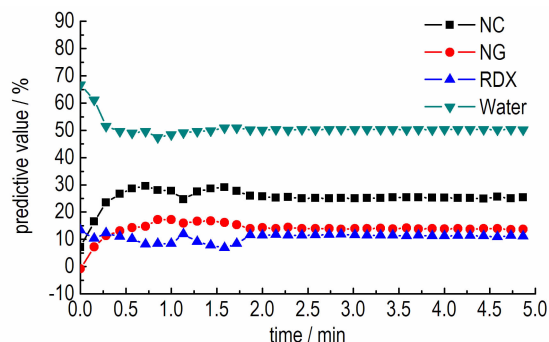


图 4 样品各组分预测值的变化
Fig. 4 Changes in predicted values of various component for sample

从图 4 可以看出,刚开始进行混合时预测出来的各组分含量值变化较大,随着时间的变化,各组分的混合越来越均匀,各组分含量的预测值也趋于稳定。为了便于直观的比较样品预测值与实际值的差异,取样品各组分最后 5 次预测结果的平均值作为样品组分的最终预测值,最终预测值与样品的实际值比较结果见表 2。从表 2 可以看出,样品各组分预测结果的绝对误差基本都小于 2%,水组分的绝对误差稍大,为 1.63%;各组分的相对误差都小于 7%,组分实际含量最少的 RDX 相对误差最大,为 6.16%,而绝对误差最大的组分水,其相对误差最小,为 3.35%。

表 2 样品预测值与实际值的比较

Table 2 Comparison of the predicted values and actual ones of various components for samples

component	finally predicted values/%	true values/%	absolute errors/%	relative errors/%
NC	25.14	26.18	1.04	3.97
NG	13.72	13.11	0.61	4.65
RDX	11.12	11.85	0.73	6.16
water	50.28	48.65	1.63	3.35

为了定量表征样品各组分的混合均匀性,选择样品组分预测值的变异系数(Coefficient of Variation, CV)作为定量指标, CV主要是基于样品组分的变化得到的,是衡量各观测值变异程度的一个统计量, CV值越小,表明该样品组分混合越均匀。参考 GB/T 5918-2008 饲料产品混合均匀度的测定, CV的计算公式定义如下:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (1)$$

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, S 为标准差, x_i 为各组分预测值, \bar{x} 为各组分预测值的平均值, n 为每次参与迭代的光谱预测数据个数。

本研究中选择 $n=5$, 表示选择 5 个光谱的预测数据作为判断样品组分 CV 值的依据, 并依次迭代, 每次去掉第一条光谱的预测数据, 增加一条后一时间段光谱的预测数据, 得到样品各组分 CV 值随时间的变化情况。各组分的 CV 值随时间的变化如图 5 所示。

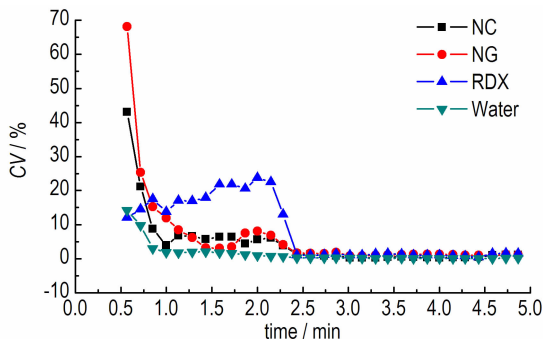


图 5 各组分 CV 值的变化

Fig. 5 Changes in CV values of each component

从图 5 可以发现,随着时间的变化,各组分的混合均匀度 CV 值逐渐变小,趋于 0,且变化幅度也越来越小。通过定量表征可以看出,样品组分随着搅拌的进行,混合得越均匀。这与组分预测值随着时间的变化越来越稳定相一致。

为了便于直观地表达样品总的混合均匀性,用移动窗口标准差法(Moving Block Standard Deviation, MBSD)对样品原始近红外光谱进行处理, MBSD 法是基于样品的原始近红外光谱得到的,参考文献[10], MBSD 计算公式如下:

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (A_{ij} - \bar{A}_i)^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$MBSD = \frac{\sum_{i=1}^m S_i}{m} \quad (4)$$

式中, A_{ij} 为第 j 条光谱处波长点为 i 的吸光度, \bar{A}_i 为波长点为 i 处的 n 条光谱吸光度的平均值, n 为每次参与迭代的光谱预测数据个数, m 为波长点数。

本研究选择 $n=5$ 、 $m=1201$, 表示每次选择连续测量的 5 条光谱作为分析依据, 每条光谱选择全部 1201 个波长点进行分析。依次迭代, 使用后一时间段测试的一条光谱代替分析使用的第一条光谱, 得到了样品不同时间点的 MBSD 值, 具体变化如图 6。

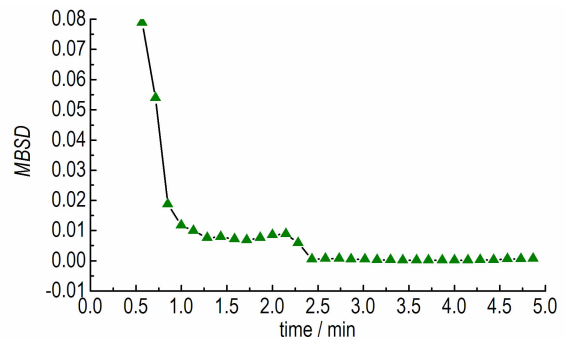


图 6 样品 MBSD 值的变化

Fig. 6 Changes in MBSD values of sample

从图 6 可以看出样品的 MBSD 值随着时间的变化越来越小, 且更加恒定, 在 2.5 min 以后 MBSD 值基本都小于 0.001, 且不再发生大的变化, 这与样品组分含量预测结果、组分 CV 值变化结果相一致, 表明每个测量时间间隔内的近红外光谱差异很小, 样品已经基本混合均匀。

4 结 论

(1) 使用 NIR 光谱结合化学计量学方法对总样品体系内各组分进行建模, 模型相关系数均大于 0.98, 总样品体系内部预测验证结果表明, 模型预测误差较小, 具有很好的稳定性。

(2) 使用建立的组分模型对一组样品实时混合测得的光谱进行预测, 得到不同混合时间各组分含量的波动情况, 最终预测的样品各组分含量绝对误差均小于 2%, 可以使用近红外分析技术对改性双基推进剂组分的实时混合进行预测。

(3) 分别使用 CV 和 MBSD 两种方法对样品组分混合均匀性进行分析, 各组分 CV 值可以直接反应各组分含量在混合过程中的变化情况, 而 MBSD 值可以

较为快速地表达样品总的混合均匀性,二者具有一致性。结果表明可以使用近红外光谱法快速对改性双基推进剂组分混合均匀性进行定量分析。

参考文献:

- [1] 李亮亮, 王江宁, 刘子如. DNTF 含量对改性双基推进剂动力学性能的影响[J]. 含能材料, 2010, 18(2): 174-179.
LI Liang-liang, WANG Jiang-ning, LIU Zi-ru. Effects of DNTF contents on dynamic mechanical properties of modified double-base propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 174-179.
- [2] 齐晓飞, 李军强, 张晓宏, 等. 含能钾盐消焰剂对硝酸胺改性双基推进剂性能的影响[J]. 含能材料, 2013, 21(3): 334-338.
QI Xiao-fei, LI Jun-qiang, ZHANG Xiao-hong, et al. Influence of energetic potassium salt as eliminated-flame additive on performance of nitramine modified double-base propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 334-338.
- [3] 姜振明, 韩熹, 卢福洁. 近红外光谱分析技术在黑索今制造过程中的应用[J]. 现代科学仪器, 2009(6): 114-116.
JIANG Zhen-ming, HAN Xi, LU Fu-jie. Application of near infrared technology in RDX production[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2009(6): 114-116.
- [4] 郭志强, 任芊, 黄友之, 等. 近红外光谱在发射药成分检测中的应用[J]. 光谱实验室, 2006, 23(2): 187-190.
GUO Zhi-qiang, REN Qian, HUANG You-zhi, et al. Application of near infrared spectroscopy in determination of components of detonator[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2006, 23(2): 187-190.
- [5] 苏鹏飞, 陈智群, 周文静, 等. 近红外漫反射光谱法快速测定混合炸药中 HMX 的含量[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 44-54.
SU Peng-fei, CHEN Zhi-qun, ZHOU Wen-jing, et al. Fast determination of the content of HMX in composite explosive by near infrared diffuse reflectance spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(3): 44-54.
- [6] 邹权, 邓国栋, 郭效德, 等. 近红外在线检测硝酸胺推进剂主要固体组分含量[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(6): 838-841.
ZOU Quan, DENG Guo-dong, GUO Xiao-de, et al. Real-time detection of the main solid components concentration in RDX-CMDB with NIR spectral analysis[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(6): 838-841.
- [7] Koller D M, Posch A, Hörl G., et al. Continuous quantitative monitoring of powder mixing dynamics by near-infrared spectroscopy[J]. *Powder Technology*, 2011, 205: 87-96.
- [8] Aditya U Vanarase, Maiju Järvinen, Janne Paaso, et al. Development of a methodology to estimate error in the on-line measurements of blend uniformity in a continuous powder mixing process[J]. *Powder Technology*, 2013, 241: 263-271.
- [9] Makoto Otsuka, Ikuro Yamane. Prediction of tablet properties Based on near infrared spectra of raw mixed powders by chemometrics: Scale-up factor of blending and tableting processes[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2009, 98(11): 4296-4305.
- [10] Wataru Momose, Keiji Imai, Shoji Yokota, et al. Process analytical technology applied for end-point detection of pharmaceutical blending by combining two calibration-free methods: Simultaneously monitoring specific near-infrared peak intensity and moving block standard deviation[J]. *Powder Technology*, 2011, 210(2): 122-131.
- [11] Dong Ming-gang, Wang Ning. Adaptive network-based fuzzy inference system with leave-one-out cross-validation approach for prediction of surface roughness[J]. *Applied Mathematical Modelling*, 2011, 35(3): 1024-1035.

Rapid Test of Modified Double-base Propellant Component Uniformity by NIR Spectroscopy

CHENG Shi-chao¹, LIN Xiang-yang¹, LI Yan¹, JIAN Gui-xing²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Shanxi North Xing'an Chemical Industry Co. LTD, Taiyuan 030008, China)

Abstract: To establish a rapid quantitative test method of blending uniformity of modified double-base propellant components, a near infrared (NIR) spectrometer was adopted to test the double-base absorbed sample and to quantitatively analyze the contents of each component and their dispersion uniformity. Firstly, based on sample testing, the quantitative calibration models of the components: nitrocellulose (NC), nitroglycerine (NG), cyclotrimethylenetrinitramine (RDX) and water were established and the correlation coefficients of each component model are more than 0.98, and the mean values of components' absolute errors obtained by internal validation are less than 2%. Then NIR spectra of samples in the blending process were continually collected. The component contents of sample were predicted by the established models. The absolute errors of the predicted results and the actual values are less than 2%. The blending uniformity of sample was analyzed by coefficient of variation (CV) method for the contents of each component and moving block standard deviation (MBSD) method for the original spectra of samples. The CV values of each component are less than 1.5%, while MBSD value of the sample is less than 0.001. Two kinds of evaluation indexes have reached steady state after 2.5 min, indicating that sample components had uniform distribution. Results show that it is feasible to use near infrared (NIR) spectroscopy to test the blending uniformity of modified double-base propellant components.

Key words: material test and analysis; near infrared (NIR); modified double-base propellant; absorbent powder

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.005