

文章编号: 1006-9941(2016)05-0503-06

# 中红外漫反射光谱法测定 CL-20 晶型含量

潘清<sup>1</sup>, 苏鹏飞<sup>1</sup>, 高红旭<sup>1</sup>, 温晓燕<sup>1</sup>, 庞思平<sup>2</sup>, 孙成辉<sup>2</sup>, 张 泉<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 北京理工大学材料学院, 北京 100081)

**摘要:** 采用中红外漫反射光谱技术结合化学计量学偏最小二乘法(PLS)建立了  $\varepsilon$ -CL-20 产品中  $\alpha$ -CL-20、 $\gamma$ -CL-20、 $\varepsilon$ -CL-20 的定量校正模型,并对模型进行了交互验证和外部验证。结果表明:三种模型具有较高的准确度和精密度,交互验证决定系数( $R^2$ )分别为 0.9973、0.9714、0.9848,交互验证标准偏差(RMSECV)分别为 0.222%、0.650%、0.670%;外部验证预测标准偏差(RMSEP)分别为 0.422%、0.813%、1.02%,配对  $t$  检验结果表明预测值与真值之间无显著性差异。基于上述模型的晶型定量分析方法适用于  $\varepsilon$ -CL-20 的产品质量检验以及火炸药工艺过程、长贮过程中  $\varepsilon$ -CL-20 的晶型稳定性研究。

**关键词:** CL-20; 晶型定量分析; 中红外漫反射光谱; 偏最小二乘法

**中图分类号:** TJ55; O657

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.013

## 1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20, HNIW)是迄今为止综合性能最好的高能量密度化合物,在推进剂、混合炸药、发射药领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。CL-20 在常温常压下存在四种晶型( $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\varepsilon$ -),其中  $\varepsilon$ -晶型的密度最大,稳定性最高,爆轰性能最好,具有实用价值。 $\varepsilon$ -CL-20 产品经硝解、溶剂重结晶转晶工艺制得,重结晶时温度过高或溶液中水含量过多时,产品中会混有少量其它晶型,使产品密度降低,感度增加,影响其爆轰性能<sup>[2]</sup>,因此 CL-20 的晶型含量检测是产品质量检验的指标之一<sup>[3]</sup>。随着 CL-20 越来越多地应用于武器弹药配方的研制,CL-20 的晶型含量检测数据对于火炸药工艺过程、长贮过程的晶型稳定性研究<sup>[4]</sup>及其相应的武器弹药安全性、可靠性研究具有重要的参考价值。

国内学者曾采用 X-射线衍射<sup>[5]</sup>、红外光谱<sup>[6]</sup>、拉曼光谱<sup>[7-8]</sup>等技术进行 CL-20 的晶型定量方法研究,数据处理多集中于标准曲线法,即配置一系列不同配比的混合晶型样品,建立某一特征峰强度与对应晶型含量的标准曲线,用于未知样品的分析。这种单变量

校正法有一定局限性,对于特征信号重叠的多组分复杂体系并不适用。北约军用标准 NATO STANG 4566<sup>[3]</sup>中将多元校正法应用于  $\varepsilon$ -CL-20 产品的晶型纯度检测,并推荐红外光谱透射、漫反射两种样品采集模式,但是未见方法细则的公开报道。为此,本研究采用中红外漫反射光谱技术结合化学计量学偏最小二乘法建立了  $\varepsilon$ -CL-20 产品中三种晶型含量的检测方法,分别对产品主体晶型  $\varepsilon$ -CL-20 和产品中常见的杂质晶型  $\alpha$ -CL-20、 $\gamma$ -CL-20 建立定量校正模型。所建模型基于多元数据分析方法,可在交叉、重叠的红外特征谱带中提取有效信息,适用于多种晶型共存时的晶型定量分析。

## 2 材料与方法

### 2.1 仪器及试剂

美国 Thermo-Fisher 公司 Nexus 870 型红外光谱仪,中红外漫反射附件;德国赛多利斯公司 BT225 型精密电子天平,分度值 0.01 mg;上海实验仪器厂 ZK-82BB 型电热真空干燥箱。

$\alpha$ -CL-20、 $\gamma$ -CL-20、 $\varepsilon$ -CL-20 晶型标样,实验室自制;二次蒸馏水;光谱纯溴化钾。

### 2.2 校正集和验证集样品的制备

制备混合晶型样品 146 个,随机选择其中 111 个作为校正集样品,用于建立晶型定量校正模型;其余 35 个作为验证集样品,用于模型的外部验证;样品中  $\varepsilon$ -CL-20 含量均  $\geq 80\%$ 。样品的制备方法如下:称取不同配比的  $\alpha$ -CL-20、 $\gamma$ -CL-20、 $\varepsilon$ -CL-20 三种晶型标

收稿日期: 2015-05-26; 修回日期: 2015-08-17

基金项目: 国家自然科学基金资助(21473131)

作者简介: 潘清(1971-),女,高级工程师,主要从事仪器分析及其应用研究工作。e-mail: IR204@tom.com

通信联系人: 张泉(1965-),男,研究员,主要从事火炸药理化检测与计量工作。e-mail: ZGG1965@126.com

样总计 200 mg, 精确至 0.01 mg, 置于同一玛瑙研钵中, 滴入 0.5 mL 二次蒸馏水, 混合研磨 3 min 后转移至  $\Phi 25$  mm $\times$ 25 mm 的称量瓶中, 置于 40 °C 真空烘箱干燥 3 h。

由于目前尚无 CL-20 晶型定量的标准方法, 本研究以称样量为依据计算样品中各晶型的质量分数  $\omega$ , 计算结果作为模型建立和验证的晶型含量真值。

### 2.3 样品制备方法的可靠性验证

称取  $\alpha$ -CL-20、 $\gamma$ -CL-20、 $\varepsilon$ -CL-20 晶型标样各 200 mg, 分别按照上述样品的制备方式研磨和干燥, 采集红外光谱图, 以检测各晶型标样在混合制备过程中是否发生转晶或分解。

### 2.4 光谱分辨率的选择

采用 1、2、4、8、16、32  $\text{cm}^{-1}$  的光谱分辨率进行  $\varepsilon$ -CL-20 晶型标样的光谱采集, 以选择最佳分辨率。

### 2.5 光谱采集

称取混合晶型样品 10 mg, 与 1 g 溴化钾粉末混合研磨 3 min 后, 等量分成 3 份, 分别采用中红外漫反射技术进行样品的光谱采集, 求平均光谱并进行 Kubelka-Munk 校正。光谱扫描范围 4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 2  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 128 次。

### 2.6 模型的建立与评价<sup>[9]</sup>

采用 OPUS 定量分析软件建立与评价模型。在光谱扫描区域(4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ ), 通过建模区间、光谱预处理等方法的组合建立各晶型含量的 PLS 回归预测模型, 以交互验证法决定系数  $R^2$  和交互验证标准偏差 RMSECV, 确定最佳建模参数组合, 获得最优模型。采用外部验证预测标准偏差 (RMSEP) 作为外部验证的评价参数, 并进行预测值与真值的配对  $t$  检验。

$R^2$  越接近于 1, 模型拟合效果越好; RMSECV、RMSEP 越小, 模型的预测精度和准确度越高, 预测效果越好; 配对  $t$  检验的  $|t|$  值小于临界值, 则表明模型验证集的预测值与真值无显著性差异。

## 3 结果与讨论

### 3.1 校正集和验证集样品的设计、制备和考察

(1) 设计。在  $\varepsilon$ -CL-20 产品中,  $\varepsilon$ -CL-20 是主体晶型,  $\alpha$ -CL-20、 $\gamma$ -CL-20 是常见的杂质晶型, 因此模型校正集和验证集样品的组成应包含三种晶型:  $\alpha$ -CL-20、 $\gamma$ -CL-20 和  $\varepsilon$ -CL-20。参考北约标准规定的产品晶型纯度验收指标 ( $\geq 95\%$ )<sup>[3]</sup>, 并考虑适当拓宽模型的适用范围, 样品中各晶型含量变化范围设计为:  $\varepsilon$ -CL-20

为 80% ~ 100%,  $\alpha$ -CL-20、 $\gamma$ -CL-20 为 0% ~ 20%。

(2) 制备。在样品制备过程中, 为均匀混合不同晶型, 避免干法研磨混合带来的安全隐患, 以及研磨过程中可能发生的晶型转变和热分解现象, 采用湿法研磨的方式进行晶型标样的混合。研究将  $\alpha$ -CL-20、 $\gamma$ -CL-20 和  $\varepsilon$ -CL-20 三种晶型标样分别加水研磨 3 min、真空干燥后, 得到其红外漫反射光谱图, 如图 1 所示。与文献[2]标准谱图相比, 没有谱带的生成、消失以及谱带的漂移, 表明三种晶型样品在研磨、干燥过程中没有发生热分解及晶型转变, 该方法用于混合晶型样品的制备可行。

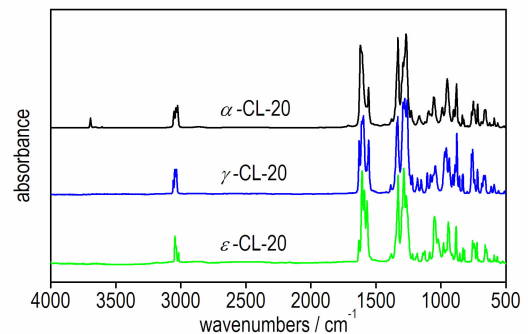


图 1 样品预处理后的 CL-20 红外漫反射光谱图

Fig. 1 IR diffuse reflectance spectra of CL-20 sample after pretreatment

(3) 考察。对随机选择的 111 个校正集样品进行晶型组分含量的共线性考察。分别绘制校正集样品中各晶型组分间含量的相关图, 并进行线性拟合, 结果如图 2 所示。由图 2 可知,  $\gamma$  型与  $\alpha$  型、 $\varepsilon$  型与  $\alpha$  型、 $\varepsilon$  型与  $\gamma$  型的组分含量相关因子 ( $r^2$ ) 分别为 0.09、0.36、0.33, 均小于 OPUS 定量分析软件所规定的共线临界值 0.7, 表明校正集样品各晶型组分间无共线性, 适合建模。

### 3.2 光谱采集参数的选择

图 3 是不同分辨率的  $\varepsilon$ -CL-20 红外光谱图。由图 3 可知, 分辨率越高, 采集的数据点越多, 特征谱带的精细结构越明显、裂分深度越深。与 4、8、16、32  $\text{cm}^{-1}$  相比较, 2  $\text{cm}^{-1}$  和 1  $\text{cm}^{-1}$  的光谱图均可很好地分辨特征谱带的精细结构, 图 3 中表现为 1632、1348 ~ 1330  $\text{cm}^{-1}$  处特征谱带的裂分; 但是 1  $\text{cm}^{-1}$  的谱图信噪比差, 尤其是 1558、1541  $\text{cm}^{-1}$  处出现严重的水汽噪声, 在建模时更容易引入噪声误差, 对检测结果造成不必要的影响。同时, 高的分辨率导致光谱采集时间的延长, 影响检测周期, 因此, 本实验选择 2  $\text{cm}^{-1}$  作为样品的光谱采集参数。

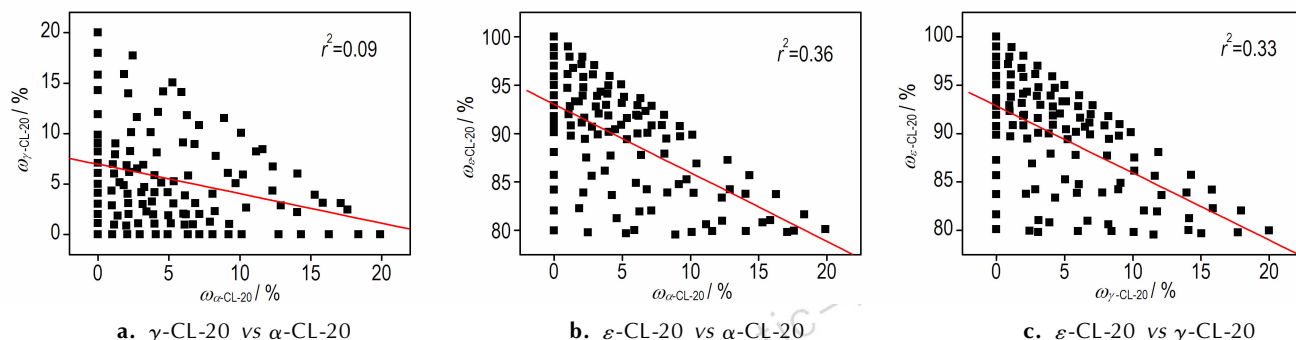


图2 校正集中各晶型组分间的相关图

Fig.2 Scatter plot showing correlation between different polymorph contents of calibration set

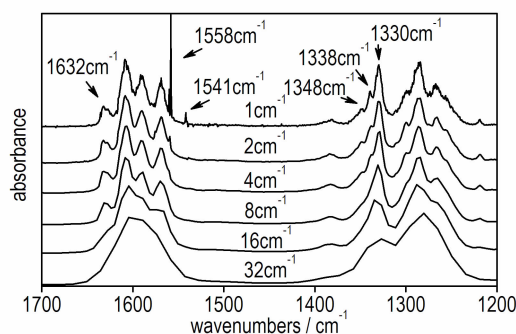


图3 不同分辨率的  $\epsilon$ -CL-20 红外光谱图

Fig.3 IR spectra of  $\epsilon$ -CL-20 with different resolution

### 3.3 模型的建立和优化

#### 3.3.1 光谱范围的选择

由于样品中含有三种晶型,且三种晶型的红外特征谱带相互交叉重叠,因此在建模光谱范围的预选中需综合考虑三种晶型的特征谱带。虽然三种晶型的 CL-20 化学结构相同,但由于不同晶型的分子在晶体的晶格中排列方式不同,对光的散射和折射也不同,因此在红外光谱中呈现出峰形、峰位及其峰强度的差异,这些差异性特征谱带涉及的光谱范围较宽,包括: 3080 ~ 3000  $\text{cm}^{-1}$  的 C—H 伸缩振动谱带,1700 ~ 1500  $\text{cm}^{-1}$  和 1350 ~ 1250  $\text{cm}^{-1}$  的 —NO<sub>2</sub> 伸缩振动谱带,1050  $\text{cm}^{-1}$  附近 N—N 伸缩振动谱带,830  $\text{cm}^{-1}$  附近的骨架振动和 —NO<sub>2</sub> 弯曲振动,以及 740  $\text{cm}^{-1}$  附近的系列特征谱带<sup>[10]</sup>。由于  $\alpha$ -CL-20 晶型分子结构中含结晶水,在 3694  $\text{cm}^{-1}$  处出现游离羟基的独立特征谱带。在 3444 ~ 3119  $\text{cm}^{-1}$ 、2793 ~ 1817  $\text{cm}^{-1}$  虽然没有强的特征谱带,但是该波数范围包含指纹区特征谱带的倍频、合频以及与样品光学性能、颗粒度、均匀性等相关的信息。综上所述,排除光谱截止区(4000, 400  $\text{cm}^{-1}$ )附近能量低、噪声大的光谱区域,以 3770 ~ 514  $\text{cm}^{-1}$  作为 CL-20

晶型定量的建模光谱范围。

#### 3.3.2 光谱预处理方法的选择

光谱预处理方式一般有平滑、微分、多元散射校正、标准正态变量变换等。经考察,在宽谱带、弱信号、谱带重叠严重的近红外波段常用的平滑和微分预处理方法在中红外波段并不适用。图 4 是  $\epsilon$ -CL-20 的原始红外光谱图、平滑谱图和一阶导数图,由图 4 可知:对于信噪比好、特征信号强的中红外波段,平滑处理会降低谱图分辨率、弱化特征信号,而微分处理在强化特征信号的同时也放大了噪声信号。因此,本研究选择 5 种适合于中红外建模的光谱预处理方法,包括:消除常数偏移量、减去一条直线、多元散射校正、最小/最大归一化、标准正态变量变换。

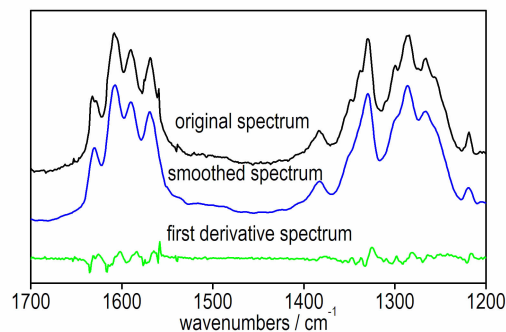


图4  $\epsilon$ -CL-20 的原始红外光谱图、平滑图和一阶导数图

Fig.4 Original IR spectrum, smoothed spectrum and first order derivative spectrum of  $\epsilon$ -CL-20

#### 3.3.3 交互验证和模型参数优化

本研究对  $\alpha$ -CL-20、 $\gamma$ -CL-20 和  $\epsilon$ -CL-20 三种晶型分别建模,以  $\epsilon$ -CL-20 的建模过程为例阐述交互验证和模型参数优化过程。研究选择光谱 3770 ~ 514  $\text{cm}^{-1}$ , 将其平均划分为 10 个不同的建模区间,采用光谱预处理方法、建模区间的不同组合建立一系列  $\epsilon$ -CL-20 的

定量校正模型,以交互验证标准偏差(RMSECV)对主因子数作图,确定各模型的最佳主因子数,并剔除该主因子数异常值,逐步优化模型。绘制模型交互验证预测值与真值的相关曲线,并计算评价参数  $R^2$  和 RMSECV,  $R^2$  越接近于 1, RMSECV 越小,模型预测效果越好。通过评价参数对模型的优劣进行排序,获得最优模型,如表 1 所示。

表 1 优选  $\varepsilon$ -CL-20 定量校正模型的主要参数

Table 1 Main parameters of optimized quantitative calibration models of  $\varepsilon$ -CL-20

| No. | spectral pretreatment | sample number of calibration set | $\sigma/\text{cm}^{-1}$         | $R^2$  | RMSECV/% | factor number |
|-----|-----------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------|----------|---------------|
| 1   | MSC                   | 101                              | 3770-3119, 2793-2468, 1817-1165 | 0.9848 | 0.670    | 8             |
| 2   | Normalization         | 103                              | 3770-3444, 3119-1165            | 0.9839 | 0.683    | 10            |
| 3   | MSC                   | 104                              | 3770-3119, 1817-1165            | 0.9836 | 0.695    | 8             |
| 4   | MSC                   | 103                              | 3770-3119, 2793-2468, 2143-1165 | 0.9833 | 0.710    | 8             |
| 5   | Normalization         | 101                              | 3770-2142, 1817-1165            | 0.9822 | 0.712    | 9             |
| 6   | Normalization         | 104                              | 3770-3444, 3119-2141, 1817-1165 | 0.9803 | 0.763    | 9             |
| 7   | SNV                   | 101                              | 3770-3444, 3119-2468, 1817-1165 | 0.9798 | 0.770    | 7             |
| 8   | SNV                   | 102                              | 3770-2468, 1817-1165            | 0.9785 | 0.798    | 6             |
| 9   | SNV                   | 103                              | 3770-3444, 3119-2467, 2143-1165 | 0.9780 | 0.804    | 6             |

Note: MSC is the multiplication scatter correction, Normalization is the min-max normalization, SNV is the standard normalized variate,  $\sigma$  is the modeling range expressed in wavenumber.

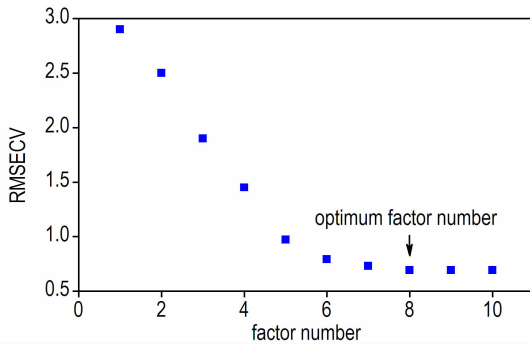


图 5  $\varepsilon$ -CL-20 的 RMSECV 与主因子数关系

Fig. 5 Relation of RMSECV vs factor number for  $\varepsilon$ -CL-20

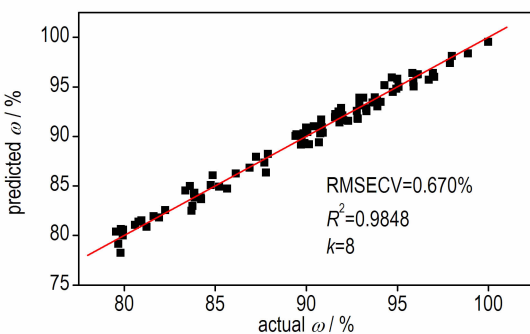


图 6  $\varepsilon$ -CL-20 的交互验证预测值与真值的相关曲线

Fig. 6 Correlation curves of predicted values and actual ones of cross-validation for  $\varepsilon$ -CL-20

图 5 是  $\varepsilon$ -CL-20 最优模型的 RMSECV 与主因子数关系图,由图 5 可知:随着主因子数的增加, RMSECV 先减小随后略有增大,当主因子数为 8 时 RMSECV 达到最小值;此时模型的预测值与真值最接近,预测的准确度最高,因此该模型的最佳主因子数为 8。图 6 是最优模型的交互验证预测值与真值的相关曲线,  $R^2$  为 0.9848, RMSECV 为 0.670%。

表 1 是建模过程中优选出的 9 个  $\varepsilon$ -CL-20 定量校正模型的主要参数。由表 1 可知,不同的光谱预处理方式所对应的最佳建模区间、主因子数是不同的,剔除异常值后参与建模的校正集样品数也不同,只有通过评价参数的比较才能获得最佳建模参数的组合。结果显示:多元散射校正、主因子数 8、建模区间  $3770 \sim 3119 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2793 \sim 2468 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1817 \sim 1165 \text{ cm}^{-1}$  建立的  $\varepsilon$ -CL-20 定量校正模型效果最佳。

由表 2 可知,三种晶型最优定量校正模型的光谱预处理方法均为多元散射校正,可见对于中红外漫反射法的样品采集方式,多元散射校正可以有效地去除样品的镜面反射、颗粒尺寸、不均匀性等带来的影响,确保漫反射光谱的基线及光谱的重复性,使模型更稳定、预测效果更好。

### 3.4 模型的外部验证

选取 35 个制备混合晶型样品作为独立验证集样品,采用预测标准偏差和配对  $t$  检验两种方法分别对各晶型模型进行外部验证,结果见表 2。由表 2 可知,  $\alpha$ -CL-20、 $\gamma$ -CL-20、 $\varepsilon$ -CL-20 三种晶型的预测结果均较为理想, RMSEP 分别为 0.422%、0.813%、1.02%。配对  $t$  检验值  $|t|$  分别为 1.11、1.21、0.552, 给定显著性水平  $\alpha$  为 0.05, 查表得  $t_{(0.05, 34)} = 2.03$ 。  $|t| < t_{(0.05, 34)}$ , 表明三种模型验证集的预测值与真值无显著差异,模型具

有较好的预测能力。

由表 2 还可以看出,在三种晶型定量模型中,以  $\alpha$ -CL-20 模型的决定系数最接近于 1,交互验证和外部验证的标准偏差最小,预测性能最好。这是因为

$\alpha$ -CL-20 含有结晶水,在  $3694\text{ cm}^{-1}$  处具有相对独立的羟基特征谱带,在建模过程中不受其他晶型谱带的影响,其定量校正模型更加稳健,定量结果更加准确可靠。

表 2 CL-20 三种晶型最优定量校正模型的评价参数

Table 2 The evaluation parameters of the best quantitative calibration models of three CL-20 polymorphs

| crystalform          | parameters of quantitative calibration model |                       |                                  |                                 | evaluation parameters of cross-validation |           |               | evaluation parameters of external validation |          |       |
|----------------------|--|-----------------------|----------------------------------|---------------------------------|---|-----------|---------------|--|----------|-------|
|                      | $\omega/\%$                                  | spectral pretreatment | sample number of calibration set | $\sigma/\text{cm}^{-1}$         | $R^2$                                     | RMSECV /% | factor number | sampler number of validation set             | RMSEP /% | t     |
| $\alpha$ -CL-20      | 0-20   | MSC                   | 103                              | 3770-2468, 2143-840             | 0.9973                                    | 0.222     | 7             | 35   | 0.422    | 1.11  |
| $\gamma$ -CL-20      | 0-20   | MSC                   | 99                               | 3444-2468, 2143-1165            | 0.9714                                    | 0.650     | 8             | 35   | 0.813    | 1.21  |
| $\varepsilon$ -CL-20 | 80-100                                       | MSC                   | 101                              | 3770-3119, 2793-2468, 1817-1165 | 0.9848                                    | 0.670     | 8             | 35   | 1.02     | 0.552 |

Note:  $\omega$  is the prediction range of content expressed in mass fraction; |t| is the paired  $t$ -test value.

## 4 结论

(1) 采用中红外光谱漫反射技术结合化学计量学方法,建立 CL-20 产品中  $\alpha$ -CL-20、 $\gamma$ -CL-20、 $\varepsilon$ -CL-20 三种晶型的定量校正模型,交互验证决定系数 ( $R^2$ ) 分别为 0.9973、0.9714、0.9848,交互验证标准偏差 (RMSECV) 分别为 0.222%、0.650%、0.670%;外部验证预测标准偏差 (RMSEP) 分别为 0.422%、0.813%、1.02%,配对  $t$  检验结果进一步验证了预测值与真值之间无显著性差异。交互验证和外部验证结果表明:所建模型具有较高的预测精度和准确度。

(2) 基于上述校准模型的晶型定量方法试样用量少、操作简便快速,适用于  $\varepsilon$ -CL-20 产品的晶型含量检测,以及火炸药工艺过程、长贮过程中的  $\varepsilon$ -CL-20 的晶型稳定性研究。

### 参考文献:

- [1] 欧育湘,孟征,刘进全. 高能量密度化合物 CL-20 应用进展研究[J]. 化工进展, 2007, 26(12): 1690-1694.  
OU Yu-xiang, MENG Zheng, LIU Jin-quan. Review of the development of application technologies of CL-20[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(12): 1690-1694.
- [2] 欧育湘,刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005: 143.  
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan. High energy density compounds [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2005: 143.
- [3] NATO STANAG (Standardization Agreement) 4566: Explosives,

Specifications for  $\varepsilon$ -CL-20 [S]. Brussels: NATO, 2004.

- [4] 徐金江,蒲柳,刘渝,等. HTPB 基粘结体系中  $\varepsilon$ -CL-20 的晶型转变规律[J]. 含能材料, 2015, 23(2): 113-119.  
XU Jin-jiang, PU Liu, LIU Yu, et al. Polymorphic transformation of  $\varepsilon$ -CL-20 in different HTPB-based composite systems[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(2): 113-119.
- [5] CHEN Hua-xiong, CHEN Shu-sen, LI Li-jie, et al. Quantitative determination of  $\varepsilon$ -phase in polymorphic HNIW using X-ray diffraction patterns[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008 (33): 467-471.
- [6] 高海燕,张韞宏,殷鹏刚. 六硝基六氮杂异伍兹烷的  $\varepsilon$  与  $\gamma$  型混合物的定量分析[J]. 火炸药学报, 2000, 23(2): 62-63.  
GAO Hai-yan, ZHANG Yun-hong, YIN Peng-gang. Quantitative analysis of mixture of  $\varepsilon$ -HNIW and  $\gamma$ -HNIW[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(2): 62-63.
- [7] 孟征,卫宏远. 用傅里叶变换拉曼光谱定量分析 HNIW 的  $\gamma$  和  $\varepsilon$  晶型混合物[J]. 火炸药学报, 2010, 33(5): 12-18.  
MENG Zheng, WEI Hong-yuan. Quantitative analysis of mixtures of  $\gamma$ -HNIW and  $\varepsilon$ -HNIW by fourier transform raman spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(5): 12-18.
- [8] 孟征,卫宏远. 用傅立叶变换拉曼光谱定量分析 HNIW 的  $\beta$  和  $\varepsilon$  晶型混合物[J]. 含能材料, 2011, 19(3): 339-342.  
MENG Zheng, WEI Hong-yuan. Quantitative analysis of mixtures of  $\beta$ -HNIW and  $\varepsilon$ -HNIW by fourier transform raman spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 19(3): 339-342.
- [9] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006: 174-190.  
LU Wan-zhen. Modern near infrared spectroscopy analytical technology[M]. Beijing: China petrochemical press, 2006: 174-190.
- [10] Socrate, George. Infrared characteristic group frequencies[M]. Chichester: John Wright & Sons Ltd., 1980: 103-105.

## Quantitative Determination of CL-20 Polymorphs by Mid-infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy

PAN Qing<sup>1</sup>, SU Peng-fei<sup>1</sup>, GAO Hong-xu<sup>1</sup>, WEN Xiao-yan<sup>1</sup>, PANG Si-ping<sup>2</sup>, SUN Cheng-hui<sup>2</sup>, ZHANG Gao<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The quantitative calibration models of three polymorphs  $\alpha$ -CL-20,  $\gamma$ -CL-20,  $\varepsilon$ -CL-20 in  $\varepsilon$ -CL-20 product were established by mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy combined with partial least squares (PLS) method of chemometrics, and the cross-validation and external validation to the models were performed. Results show that three models have high accuracy and precision, the determination coefficients of cross-validation ( $R^2$ ) are 0.9973, 0.9714, 0.9848, respectively, and the root mean square error of cross-validation (RMSECV) are 0.222%, 0.650%, 0.670%, respectively. In the external validation, the root mean square error of prediction (RMSEP) are 0.422%, 0.813%, 1.02%, respectively, and the paired *t*-test results show that there is no significant difference between predicted values and actual ones. The quantitative analysis method of CL-20 polymorphs based on the above models can be applied to the product quality test of  $\varepsilon$ -CL-20, and the studies on the polymorph stability of  $\varepsilon$ -CL-20 in technical process and long-time storage of explosives and propellants.

**Key words:** CL-20; quantitative analysis of polymorph; mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy; partial least squares (PLS) method

CLC number: TJ55; O657

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.013

读者·作者·编者

### 《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

### 《含能材料》损伤与点火专栏征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部