

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.06.013

近红外漫反射光谱法快速检测火药吸收药混合液中黑索今组分含量*

周 帅^① 邓国栋^① 李大勇^② 鲁磊明^①^①南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心(江苏南京,210094)^②辽宁庆阳特种化工有限公司(辽宁辽阳,111002)

[摘 要] 研究了采用近红外(NIR)漫反射光谱技术快速检测火药吸收药混合液中黑索今(RDX)组分含量的方法。将装有混合液样品的烧杯置于光谱仪主机光源窗口上方,直接采集样品光谱图。通过分析纯 RDX 和样本的近红外光谱,确定 908~945 nm、1 094~1 253 nm 和 1 577~1 678 nm 作为建模谱区。通过比较不同的光谱预处理办法的效果,选择标准正态变换(SNV)+一阶导数+谱线平滑对原始光谱进行预处理。采用偏最小二乘方法(PLS)对 RDX 组分建立了定量线性校正模型。结果表明:模型的交叉验证决定系数(R_{cv}^2)为 0.987 9,交叉验证均方根误差(RMSECV)为 0.242 0,预测均方根误差(RMSEP)为 0.212 7,预测结果的平均相对误差为 0.566 1%,25 s 内完成样品分析。该方法可给改性双基火药的连续自动化生产提供技术支持。

[关键词] 分析化学;近红外漫反射光谱;快速检测;火药吸收药;黑索今

[分类号] TQ560.7;O657.3

引言

近年来,含黑索今(RDX)的高固体含量的改性双基火药凭借其优良的综合性能广泛应用于诸多高新武器领域。改性双基火药以 RDX 作为高能添加剂。该类火药初始生产工序是吸收药的制备,吸收药中 RDX 含量的准确度及混合的均匀度决定了最终火药成品的质量,所以有效快速地分析吸收药混合液中 RDX 等组分的含量是火药连续自动化生产的必然要求。

当前,国内改性双基火药组分分析主要使用的方法是首先在线采样,然后进行驱水压片,再用气相色谱、液相色谱和溶剂法等传统分析手段对火药组分进行检测^[1]。而驱水压片是在高温下进行的,容易发生安全事故;传统分析手段常常需要消耗大量有机溶剂并产生有毒废料;传统方法一般耗时 24 h 以上,无法实现对生产线的在线质量控制并及时修正组分含量的偏差,无法满足火药连续自动化生产的需要。因此,急需探寻一种绿色、安全、快速的火药组分含量在线分析技术。

近红外(NIR)光谱技术具有不用破坏样品、不需对样品进行预处理、快速检测以及从单一光谱能

同时测定多个组分等优势^[2]。近年来,伴随计算机技术、仪器技术和化学计量学的迅猛发展,NIR 光谱技术已经被广泛应用于石油化工^[3-4]、临床医药^[5-6]、农业食品^[7-8]、生物能源^[9]等行业。含能材料的制造需要进行大量的组分检测工作,已经有人尝试将 NIR 光谱技术应用于含能材料领域,如苏鹏飞等^[10]用 NIR 漫反射光谱法分析了混合炸药中 HMX 的含量;邹权等^[11]用 NIR 光谱分析确定了硝酸推进剂中固体组分的含量;郭志强等^[12]将此技术应用于发射药成分的检测,但该技术尚不成熟,目前还在探索阶段。

本文研究了采用 NIR 漫反射光谱技术对吸收药混合液中 RDX 组分含量快速测定的方法。样品的光谱图可直接采集。通过分析光谱图确定建模区间,选出最优的光谱预处理方法,采用偏最小二乘方法(PLS)建立 RDX 组分的定量校正模型,并将其用于吸收药混合液中 RDX 含量的快速检测,探索用该分析技术实时监测吸收药混合液中组分含量,及时修正火药生产过程中出现的质量问题,提高火药成品的合格率,为火药生产过程的在线质量控制提供技术支持。

* 收稿日期:2015-03-27

基金项目:国防火炸药科研专项项目(AS03144)

作者简介:周帅(1992~),男,硕士研究生,主要从事含能材料检测研究。E-mail:zhoushuai0220@126.com

通信作者:邓国栋(1965~),男,高级工程师,主要从事含能材料工艺研究。E-mail:13505196092@163.com

1 试验部分

1.1 试验材料及仪器

主要材料:吸收药白料(包含硝化甘油和硝化棉)由山西某工厂提供;工业级 RDX(粉末状)由甘肃某公司提供。

主要仪器:德国 Sartorius 公司 PMD511 型近红外光谱仪;德国 IKA 公司 RW20 型数显顶置式机械搅拌器;瑞士梅特勒-托利多公司 ME204E/02 型电子分析天平。

1.2 样品的制备

参照火药吸收药的配方和制造工序,用分析天平准确称取一定质量的 RDX 和吸收药白料, $m(\text{药料}):m(\text{水})=1:5$,采用水悬浮法^[13-14],将 RDX、吸收药白料和水混合得到组分含量不同的吸收药混合液样品。

混合液样品中 RDX 组分质量分数范围为 5.005 8%~12.462 7%,总共配制了 25 个标准样品,选择其中 20 个样品组成校正集,其余的 5 个样品作为验证集样品。表 1 显示了校正集和验证集样品的 RDX 质量分数统计结果。

表 1 火药吸收药混合液样品中 RDX 的质量分数

Tab.1 Mass fraction of RDX in gunpowder absorbent powder samples

样品集	样品数	$\omega(\text{RDX})$	$\bar{\omega}$	标准偏差
校正集	20	5.005 8~12.462 7	8.736 9	2.319 2
验证集	5	5.591 2~11.562 8	8.702 3	2.469 7

1.3 光谱采集

如图 1 所示,将装有混合液样品的烧杯置于光

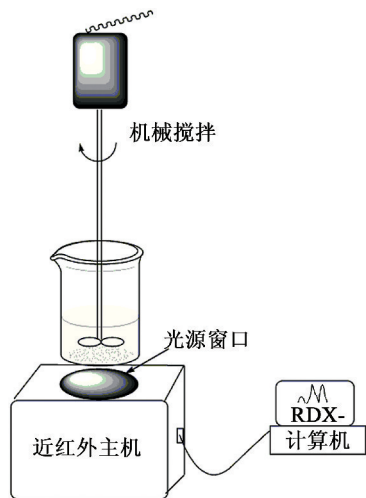


图 1 光谱采集试验装置

Fig.1 Experimental device for spectra collection

谱仪主机光源窗口上方,用机械搅拌器对混合液样品进行持续搅拌(转速为 650 r/min),使混合液各组分混合均匀,直接采集光谱图。所有样品都采集 3 次光谱,均用于建立模型。近红外光谱仪的检测范围为 909~1678 nm,光谱扫描次数为 50 次。图 2 显示了纯 RDX 和吸收药混合液样品的近红外漫反射光谱图。

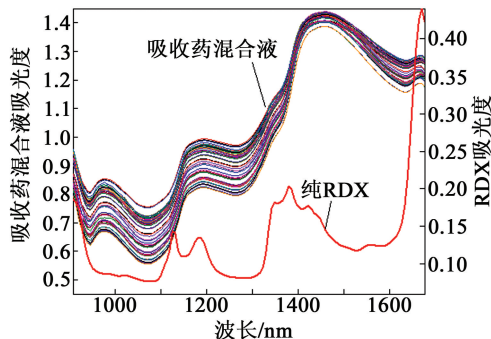


图 2 RDX 和吸收药混合液样本的 NIR 光谱

Fig.2 NIR spectra of RDX and absorbent powder samples

2 结果与讨论

2.1 NIR 光谱解析

NIR 光谱主要反映分子中含氢基团 X—H(X=C、N、O)的倍频和组合频的信息,该谱区背景复杂,谱带重叠严重,吸收峰较宽泛,很难对谱峰进行准确归属^[15]。此外,并不是所有的波段都包含足够的有效信息,这导致采用全谱建模一般不会获得较好的效果。因此要获得稳定可靠的模型,需要对分析物和混合液样品的 NIR 光谱进行分析,选出最优的建模区域。

RDX 分子中存在多个亚甲基和硝基,因此其振动在近红外区有较强的吸收。如图 2 所示,RDX 的近红外光谱有 4 个主要的吸收谱带,分别为 908~945 nm、1 094~1 253 nm、1 360~1 497 nm 和 1 577~1 678 nm。

由于 O—H 键的非谐性很强,且水在吸收药体系中比重较大,这使得吸收药混合液在近红外光谱在 969、1 198 nm 和 1 453 nm 处出现了 3 个主要的吸收峰,它们是羟基在 909~1 678 nm 范围的特征峰,对应于 O—H 的倍频和组合频^[16]。

从图 2 中可以看出,RDX 的特征峰基本被水的吸收峰所掩盖,光谱重叠严重,这使得分析目标组分含量变得十分困难^[17]。从 RDX 的近红外光谱中可以发现,谱带 1 577~1 678 nm 没有被水的特征吸收带所掩盖,抗干扰性强,非常适合用作建模区间。谱带 1 360~1 497 nm 的吸收峰虽然很强,但 1 453 nm 处存在一个羟基的强峰,对 RDX 的基团信息干扰较

大,不适合用于建模。谱带 1 094 ~ 1 253 nm 的吸收峰较强,虽然该吸收带会受到 1 198 nm 处羟基的肩峰的影响,但影响可忽略,若排除这一谱区建模,获得的外部验证结果显著变差。908 ~ 945 nm 吸收峰很强,在该区域存在一个水的强峰,对谱带干扰不大,若去掉该区域后,模型的外部验证结果同样变差。建模时需要排除水干扰较大的谱带,选择包含有效信息较多的谱带作为建模区间^[18]。因此,这里确定最佳的建模谱区为 908 ~ 945 nm、1 094 ~ 1 253 nm 和 1 577 ~ 1 678 nm。

2.2 光谱的预处理

NIR 光谱除了富含样品的结构与组成信息,还包括了与样品无关的复杂干扰信息,比如测试条件、仪器状态的影响,这些不利因素造成了光谱的基线漂移,并使得它的重复性较差^[19]。所以,建模前必须对原始光谱进行预处理,常见的光谱预处理方法包括谱线平滑、一阶导数、二阶导数和标准正态变量变换(SNV)等。

图 3 是原始光谱经 4 种方法预处理后得到的新的光谱图。

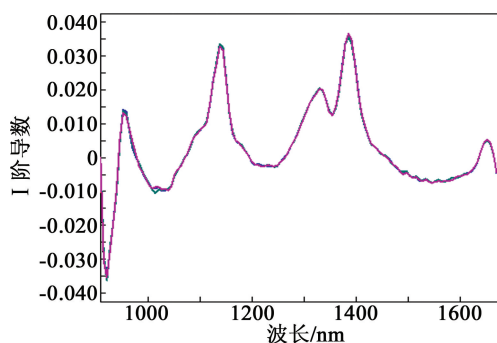
对比原始光谱图,可以发现光谱图经过平滑处理信噪比明显增强^[20];经过导数处理后的近红外光谱图消除了基线漂移和背景干扰,强化了谱带特征,提高了分辨率^[21],但求导后会增加噪声,二阶导数增加得尤为明显;SNV 预处理方法能够减少因粒度不均和表面散射引起的光谱误差^[22]。通过对不同的光谱预处理方法进行组合、优化和检验,这里选择 SNV + 一阶导数 + 谱线平滑这一组合对光谱进行预处理,以提高光谱质量及模型稳定性。

2.3 主成分分析

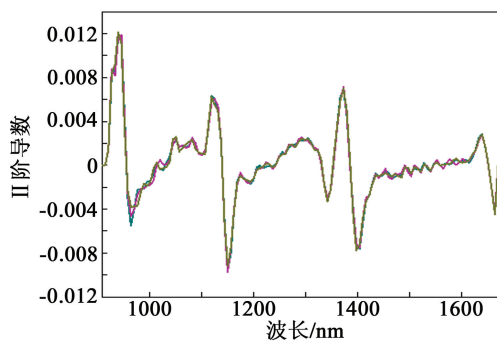
在运用偏最小二乘(PLS)模型时,确定模型所需的主成分数是建模的关键步骤。采用的主成分数过少,将会丢失一些待测组分的结构信息,会导致模型欠训练,精度不佳;采用的主成分数过多,将会引入一些光谱噪声,会导致模型过训练,稳定性差。

最佳主成分数通常采用交互验证方法所得的预测残差平方和 PRESS(predicted residual sum of squares)来确定。

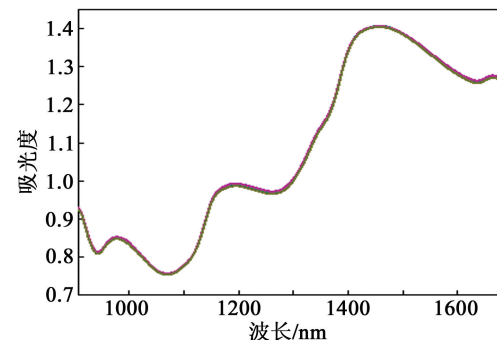
具体的做法是:对某一主因子数 K ,从 n 个校正集样品中剔除 1 个样品用于预测,用剩下的 $n-1$ 个样品建立校正模型来预测这个样品。重复上述过程直到这 n 个样品均被剔除过一次,即可得到该主成分数下的 PRESS 值。以 PRESS 值为纵轴,主成分数为横轴作图(图 4),具有最小 PRESS 值的主成分数即为校正模型的最佳主成分数^[2]。



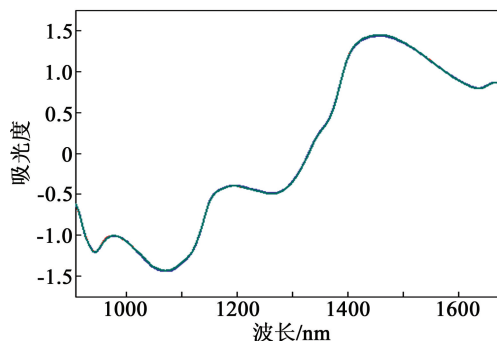
(a) 一阶导数处理后



(b) 二阶导数处理后



(c) 谱线平滑处理后



(d) SNV 处理后

图 3 4 种方法预处理后的 NIR 光谱图

Fig. 3 NIR Spectra after pretreatment by four kinds of methods

通过图 4 可以看出,RDX 校正模型的最佳主成分数为 4。

2.4 校正模型的建立和评价

本文选择 25 个标准样品中的 20 个样品组成校

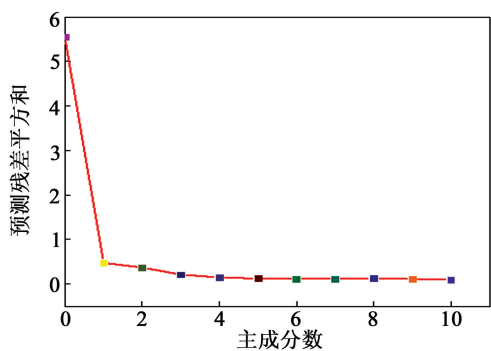


图4 RDX 模型中预测残差平方和与主成分数的关系
Fig.4 Relationship between PRESS and factor numbers in RDX model

正集,采用了 PLS 对 RDX 建立了定量模型,其余的 5 个样品作为预测集样品。

模型的效果可以用校正均方根误差(RMSEC)、交叉验证均方根误差(RMSECV)、预测均方根误差(RMSEP)、决定系数(R^2)和相对分析偏差(RPD)评价。当 R^2 越接近1时,说明模型线性关系越好,模型准确度越高;当RMSEP值越小时,说明模型越稳健可靠;当RPD值大于3时说明模型的预测性能较优,可用于定量分析;当RPD值小于2.5时,认为模型不能进行定量预测^[21-22]。

图5为已建好的RDX模型的回归图。模型的校正决定系数 R_c^2 、交叉验证决定系数 R_{cv}^2 、外部验证决定系数 R_p^2 分别为0.983 3、0.987 9和0.993 4,表明模型预测准确度较高;RMSEC、RMSECV、RMSEP值分别为0.286 9、0.242 0和0.212 7,RPD值为9.583 4>3,说明模型比较可靠。

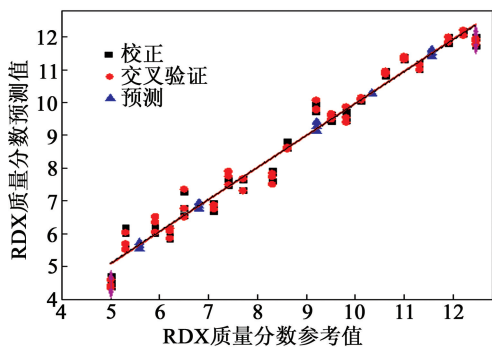


图5 RDX 模型的回归图
Fig.5 Regression diagram of RDX model

2.5 校正模型的外部验证

利用该定量模型对验证集样品进行检测,具体预测结果如表2所示。由表2可知,预测相对误差为0.566 1%,预测准确度较高。验证集样品的多次预测结果均接近真实值,说明模型的重复性和稳定性较好,模型可靠。从采集光谱到运用模型获得

预测结果,这个过程花费时间小于25 s,能够满足快速检测要求。

表2 验证集样品预测结果

Tab.2 Predicted results of validation samples				%
序号	真实值	检测值	误差	相对误差
1 [#]	5.591 2	5.632 9	0.041 7	0.745 8
2 [#]	6.806 8	6.849 3	0.087 5	0.624 4
3 [#]	9.209 4	9.266 2	0.036 8	0.399 6
4 [#]	10.341 5	10.280 7	-0.060 8	-0.587 9
5 [#]	11.562 8	11.507 9	-0.054 9	-0.474 8
平均值	8.702 3	8.707 4	0.056 3	0.566 1

注:预测值为3次预测的平均值,误差的平均值按其绝对值计算。

3 结论

采用 NIR 漫反射光谱技术对吸收药混合液中 RDX 组分的质量分数进行了快速检测,并得到如下结论:

1)通过对 RDX 和样本的 NIR 漫反射光谱图进行分析,确定了吸收药中 RDX 的最佳建模谱区为 908~945 nm、1 094~1 253 nm 和 1 577~1 678 nm,建模区间包含丰富的有效信息和背景信息,模型稳健可靠。使用交互验证的方法确定了最佳主成分数是4。

2)模型的交叉验证均方根误差 RMSECV,预测均方根误差 RMSEP 分别为 0.242 0 和 0.212 7,校正决定系数 R_c^2 为 0.983 3,说明模型的准确性和预测性能较好,模型比较稳定可靠。

3)外部验证结果显示,预测相对误差为 0.566 1%,预测准确度较高。整个分析过程小于 25 s,能够满足快速检测要求,可为改性双基火药生产过程的在线质量控制提供技术支持。

参 考 文 献

[1] 李长星,刘秉爱,崔桂萍. 国内改性双基火药组分分析技术研究进展[J]. 山西化工,2012,32(5):49-52.
LI C X, LIU B A, CUI G P. The research development of component analysis technology of modified double-base propellant in domestic[J]. Shanxi Chemical Industry, 2012,32(5):49-52.

[2] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 2版. 北京:中国石化出版社,2007.
LU W Z. Modern near infrared spectroscopy analytical technology [M]. Second ed. Beijing: China Petrochemical Press,2007.

[3] MACHO S, LARRECHI M S. Near-infrared spectroscopy and multivariate calibration for the quantitative determina-

- tion of certain properties in the petrochemical industry [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 21(12):799-806.
- [4] 钱平, 孙国琴, 张存洲. 基于近红外光谱技术的石油组分定量分析新方法[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(12): 2851-2854.
- QIAN P, SUN G Q, ZHANG C Z. A novel fuzzy neural network method for diesel quantitative analysis with near infrared spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(12): 2851-2854.
- [5] SAKUDO A, SUGANUMA Y, KOBAYASHI T, et al. Near-infrared spectroscopy: promising diagnostic tool for viral infections [J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2006, 341(2):279-284.
- [6] ZHANG W, QU Z Y, WANG Y P, et al. Near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) for rapid determination of ginsenoside Rg1 and Re in chinese patent medicine naosaitong pill[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 139: 184-188.
- [7] CHEN Q S, ZHAO J W, ZHANG H D, et al. Feasibility study on qualitative and quantitative analysis in tea by near infrared spectroscopy with multivariate calibration [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 572(1):77-84.
- [8] 吴晨, 何建国, 贺晓光, 等. 基于近红外高光谱成像技术马铃薯淀粉含量无损检测[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(5): 11-16.
- WU C, HE J G, HE X G, et al. Non-destructive detection of starch content in potatoes based on near-infrared hyperspectral imaging technique [J]. *Journal of He'nan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2014, 35(5): 11-16.
- [9] GILLESPIE G D, EVERARD C D, MCDONNELL K P. Prediction of biomass pellet quality indices using near infrared spectroscopy[J]. *Energy*, 2015, 80:582-588.
- [10] 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): 44-46, 54.
- SU P F, CHEN Z Q, ZHOU W J, 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):44-46, 54.
- [11] 邹权, 邓国栋, 郭效德, 等. 近红外在线检测硝酸推进剂主要固体组分含量[J]. *固体火箭技术*, 2012, 35(6): 838-841.
- ZOU Q, DENG G D, GUO X D, 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.
- [12] 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 Z Q, REN Q, HUANG Y Z, et al. Application of near infrared spectroscopy in determination of components of detonator[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2006, 23(2):187-190.
- [13] 邹权, 邓国栋, 郭效德, 等. 近红外在线监测改性双基吸收药混合均匀度研究[J]. *兵工学报*, 2014, 35(7): 977-981.
- ZOU Q, DENG G D, GUO X D, et al. Research on near-infrared online monitoring for blend uniformity of modified double-base absorbent powders [J]. *Acta Armamentarii*, 2014, 35(7): 977-981.
- [14] 尹作柱, 邓国栋, 朱陈森, 等. 火药吸收药中硝化棉含量快速检测方法[J]. *火炸药学报*, 2014, 37(6): 79-82.
- YIN Z Z, DENG G D, ZHU C S, et al. A rapid detection method of the nc content in gunpowder intermediate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(6):79-82.
- [15] 严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, 等. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
- [16] 严衍禄, 陈斌, 朱大洲. 近红外光谱分析的原理、技术与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013.
- YAN Y L, CHEN B, ZHU D Z. Near infrared spectroscopy—principles, technologies and applications [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2013.
- [17] ZOU Q, DENG G D, GUO X D, et al. A green analytical tool for in-process determination of RDX content of propellant using the NIR system[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(12): 1506-1510.
- [18] JIN Y, WU Z Z, LIU X S, et al. Near infrared spectroscopy in combination with chemometrics as a process analytical technology (PAT) tool for on-line quantitative monitoring of alcohol precipitation [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2013, 77:32-39.
- [19] RINNA A, VAN DEN BERG F, ENGELSEN S B. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2009, 28(10): 1201-1222.
- [20] WILLIAMS P C, SOBERING D C. How do we do it: a brief summary of the methods we use in developing near infrared calibrations [J]. *Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves*, 1996: 185-188
- [21] LI J Y, CHU X L, TIAN S B. Research on determination of total acid number of petroleum using mid-infrared

- attenuated total reflection spectroscopy [J]. Energy Fuels, 2012, 26(9): 5633-5637.
- [22] 蒋忠亮, 张皋, 苏鹏飞, 等. HMX 含量实时检测 NIRS 模型的建立与优化[J]. 火炸药学报, 2014, 37(1):66-69.

JIANG Z L, ZHANG G, SU P F, et al. Establishment and optimization of NIRS model for real-time detection of HMX content [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2014, 37(1):66-69.

Fast Determination of RDX Content in Gunpowder Absorbent Powder by Near Infrared Spectroscopy Technique

ZHOU Shuai^①, DENG Guodong^①, LI Dayong^②, LU Leiming^①

①National Special Superfine Powder Engineering Center, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②Liaoning Qingyang Chemical Industry Corporation (Liaoning Liaoyang, 111002)

[ABSTRACT] In this study, near infrared (NIR) spectroscopy was used to determine the cyclotrimethylene trinitramine (RDX) content in gunpowder absorbent powder. The beaker filled with mixed liquor samples was placed above the window of spectrometer light source to directly record the spectra. Three optimum spectral intervals, including 908-945 nm, 1094-1253 nm and 1577-1678 nm, were chosen to construct the model by the analysis of NIR spectra of pure solid RDX and samples. Through comparison of different spectral preprocessing method, the optimum pretreatment method of SNV + 1st + smooth was selected. A quantitative chemometrics model based on the characteristic spectral regions of RDX was established using the partial least squares (PLS). The results show that the determination coefficient (R_{cv}^2) of cross-validation is 0.987 9, the root mean square error of cross-validation (RMSECV) is 0.242 0, and the root mean square error of predication (RMSEP) is 0.212 7. In addition, the average relative error of prediction is 0.566 1%, and the time for determination is less than 25 seconds. In conclusion, the analysis method can provide technical support for continuous and automatic production of gunpowder.

[KEY WORDS] analytical chemistry; near infrared spectroscopy; fast determination; gunpowder absorbent powder; cyclotrimethylene trinitramine

(上接第 54 页)

Simplified Shock Wave Sensitivity Test Method of Booster Explosives

YAN Jiajia^①, WANG Jianling^①, ZHANG Zhe^②, LI Hongbin^①, YANG Fei^①

①Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

②China North Chemical Industries Group Co., Ltd. (Beijing, 100083)

[ABSTRACT] A new type of small scale gap test method (SSGT), in which RDX was substituted by A-IX-I [$m(\text{RDX}) : m(\text{insensitive agent}) = 95 : 5$] as donor casts, was introduced to study the sensitivity of shock wave. The explosion energy output performance of donor explosives was tested by a group of none gap tests. Result shows that the average mass of donor explosives is 1 195.5 mg, and the relatively error is 0.495%; the average pitting depth of identification slab is 1.769 mm, and relatively error is 0.96%. It indicates that donor explosive has a good performance. This method was used to study the shock wave sensitivity of JH-14 before or after aging tests at high temperatures. It shows that the aged explosives tend to have higher shock wave sensitivity, and the sensitivity increases with the increase of age time of accepters.

[KEY WORDS] explosion mechanics; safety performance of explosives; booster explosive; shock wave sensitivity; SSGT small gap test