

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.01.013

# 单基发射药生产过程中驱水棉水分含量的快速检测方法<sup>\*</sup>

王志强<sup>①</sup>  邓国栋<sup>①</sup>  周  帅<sup>①</sup>  谷  强<sup>②</sup>  曾  建<sup>②</sup>

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泸州北方化学工业有限公司(四川泸州,646000)

[摘  要]  由于驱水棉的水分含量对单基发射药成型工艺有着较大的影响,采用近红外光谱分析技术对驱水棉水分含量进行快速检测。通过对比分析纯水、硝化棉(NC)、乙醇以及驱水棉的光谱图,确定了水分含量检测建模区域为5 015.6~5 224.8 cm<sup>-1</sup>和6 525.9~7 008.7 cm<sup>-1</sup>。比较不同光谱预处理方法,发现标准正态变量校正(SNV)、一阶导数和平滑的组合方法对驱水棉的光谱进行预处理效果最好。采用偏最小二乘法对水分含量建立定量校正模型,并对预测集样本进行预测和对模型进行重复性验证。试验结果表明:校正集和交互验证相关系数 $R^2$ 分别为0.995 4和0.994 4,预测均方根误差RMSEP值为0.039 0,对预测集的药料样本预测的平均相对误差为0.997%,模型的重复性良好,检测时间小于20 s,能满足单基发射药连续自动化生产工艺的要求。

[关键词]  近红外;单基发射药;水分;快速检测;硝化棉(NC)

[分类号]  TQ562<sup>+</sup>.21;O657.3

## Quick Measurement of Water Content of Dehydrated NC during the Manufacture of Single Base Propellant

WANG Zhiqiang<sup>①</sup>, DENG Guodong<sup>①</sup>, ZHOU Shuai<sup>①</sup>, GU Qiang<sup>②</sup>, ZENG Jian<sup>②</sup>

①National Special Superfine Powder Engineering Center,

Nanjing University of Science and Technology(Jiangsu Nanjing, 210094)

②Luzhou North Chemical Industry Co., Ltd. (Sichuan Luzhou,646000)

[ABSTRACT]  Water content of dehydrated nitrocellulose(NC) has a great influence on the molding process of single base propellant. Near infrared diffuse reflectance (NIR) analysis was used in the online detection of water content of single base propellant after driving water. Spectral region 5 015.6-5 224.8 cm<sup>-1</sup> and 6 525.9-7 008.7 cm<sup>-1</sup> were selected to construct the model by analyzing the spectra of pure water NC, alcohol and single base propellant samples. The pretreatment method of SNV + 1st derivative + smooth was chosen by comparing different spectral preprocessing methods. Partial Least- Squares (PLS) method was applied to set up linear mathematical model of water content, predict the predictive sets and verify the model. Results indicate that  $R^2$  of calibration set and prediction set are 0.995 4 and 0.994 4 respectively. RMSEP is 0.0390. What's more, the average analytical error is 0.997% and the time for detection is less than 20 s. It can meet the needs of the continuous automatic production for single base propellant.

[KEYWORDS]  NIR; single base propellant; water; quick measurement; nitrocellulose(NC)

## 引言

单基火药是只含一种高分子爆炸基剂及一些附加物的发射药,常作为枪炮的发射药<sup>[1]</sup>,其主要成

分为硝化棉(NC),附加物为二硝基甲苯、二苯胺、石墨等。单基发射药的制造工艺过程可分为成型阶段和溶剂驱除与挥发分控制阶段。成型阶段包括NC乙醇驱水、胶化、压伸、切药等工序。溶剂驱除和挥发分控制阶段包括预烘、浸水、烘干等工序。

<sup>\*</sup> 收稿日期:2016-05-30  
基金项目:国防火炸药科研专项项目  
作者简介:王志强(1992-),男,硕士研究生,主要从事含能材料检测技术的研究。E-mail:762996193@qq.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技术的研究。E-mail:dypdgd@126.com

NC 药料一般含有质量分数 30% 以上的水分,水分影响溶剂的内聚能密度,阻碍溶剂溶塑 NC。因此,塑化前先要驱除 NC 中的水,该工序是单基发射药生产工艺的第一步环节。现阶段,我国工厂里的驱水方法是将 NC 放入离心机中,用乙醇做驱水剂,在离心力的作用下,乙醇通过棉层,并向纤维腔道中扩散,用以置换 NC 中的大部分水分。胶化工艺对经乙醇驱水的 NC(驱水棉)的水质量分数要求控制在 3% ~5% 之间,以保证胶化和成型的顺利进行,可避免药的胶体结构变差和产生白点<sup>[2]</sup>。因此,快速检测驱水棉的水分含量对后续的生产显得尤为重要。测定驱水棉含水量的方法虽然有好几种,但均存在着测量速度与准确度之间的矛盾<sup>[3]</sup>。目前,对驱水棉的水分检测采用传统的湿化学方法(如丘普里法、气相色谱法等),但都操作繁杂而且耗时长,不能及时反映生产过程中水分含量的偏差。

近年来,近红外光谱分析技术由于具有分析速度快、对样品无损、效率高以及能在线检测等优点,已经得到广泛的应用<sup>[4-5]</sup>,尤其在制药<sup>[6]</sup>、农业<sup>[7]</sup>、石油<sup>[8]</sup>、食品<sup>[9]</sup>等领域最为突出。目前,在含能材料的制造工艺领域,已经有研究人员尝试将近红外光谱技术应用在固体推进剂、混合炸药等组分含量的快速检测中<sup>[10-12]</sup>,但并无成熟技术应用。在生产单基发射药的过程中,驱水棉水分含量由于所占比例很小,很难对其质量分数进行有效的检测。

本文中,研究了近红外光谱技术对驱水棉中水分含量的快速检测方法。利用偏最小二乘法建立数学校正模型,并对预测样本进行预测。结果表明,近红外光谱分析法精确度较高,速度快,可实现对驱水棉水分含量的快速分析检测,对连续化生产过程的控制提供了重要的快速检测方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验仪器与材料

主要试验仪器:德国 Bruker 公司的 Matrix-F 型近红外光谱仪;德国 IKA 公司 82-2A 型数显磁力搅拌器;南京精久电子衡器公司 TP-A 型电子天平。近红外光谱仪参数如下:分辨率 16.0 cm<sup>-1</sup>;光谱扫描范围 4 000 ~ 10 000 cm<sup>-1</sup>;扫描次数 64 次。

主要试验材料:NC,四川 255 厂;乙醇,化学纯,南京化学试剂公司;去离子水,实验室自制。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 驱水棉样本配制

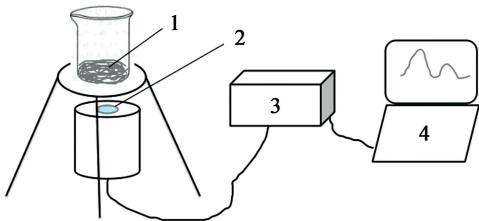
根据单基发射药的实际生产工艺要求,配制了

含水量不同的驱水棉样本。其中,NC 的质量分数为 66% ~ 74%,乙醇质量分数为 17.8% ~ 23.0%,水质量分数为 2% ~ 7%。

配制过程如下:用分析天平准确称取一定质量的 NC 干量放入烧杯中,然后向 NC 中注入一定量的乙醇和水,同时使用磁力搅拌器封闭搅拌 40 min,边搅拌边喷射,得到含一定水分的驱水棉样本。本试验共配制 34 个样本,其中 28 个作为校正集,剩余 6 个作为验证集。

#### 1.2.2 驱水棉样本光谱采集

本次使用 Matrix-F 型近红外光谱仪,试验装置如图 1 所示。将配制好的驱水棉样本均匀地平铺在烧杯中,把烧杯放在光源上面,采用非接触式方法采集光谱图(光源离样品距离 10 cm),开机预热 30 min 后,调用编好的采集光谱数据工作流程。由于样本中水分含量过少,在采集光谱时,匀速地旋转烧杯以消除水分分布不均匀对结果造成的影响。每个样本平行采集 5 次光谱并取其平均值,得到的近红外光谱图如图 2 所示。



1 - 样本;2 - 光源;3 - 近红外主机;4 - 计算机。

图 1 样本光谱采集装置图

Fig. 1 Device for spectra collection of samples

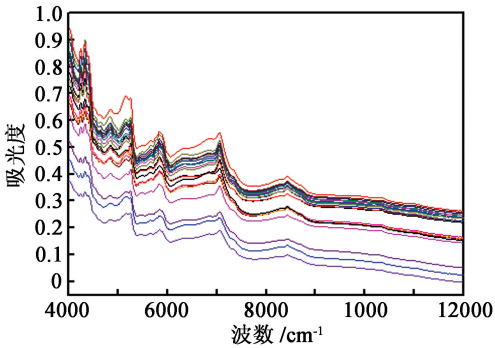


图 2 样本的近红外光谱图

Fig. 2 NIR spectra for samples

#### 1.2.3 光谱预处理与模型的建立

传统的近红外光谱仪需要自己先分析确定最优的建模区域,然后分别尝试不同的预处理方法,以便得到最好的模型。本试验中,运用与近红外光谱仪配套的分析软件 OPUS 7.0,自动选择最优的建模区

域和最佳的光谱预处理方法,通过对光谱的分析证明其选择的合理性,方法简便高效。

2 结果与讨论

2.1 水分含量建模区间的选择与分析

根据 OPUS 7.0 软件的自动选择结果,确定建模区间为 5 015.6 ~ 5 224.8 cm<sup>-1</sup> 和 6 525.9 ~ 7 008.7 cm<sup>-1</sup>。现对其选择的谱带合理性进行分析,原始光谱图如图 3 所示。

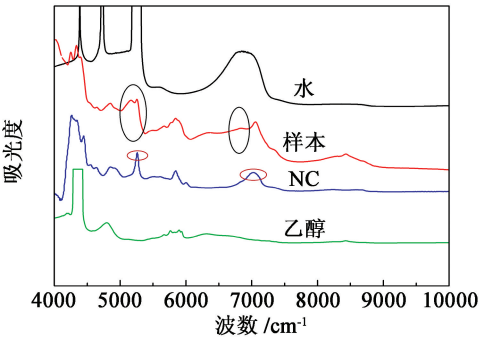


图 3 水、NC、乙醇和一个样本的原始光谱

Fig. 3 NIR spectra for water, NC, ethonal and one sample

驱水棉样本中含有 NC、水和乙醇 3 个组分,要建立水分的定量模型就必须剔除 NC 和乙醇的干扰。图 3 中,NC 在 5 240、6 000 cm<sup>-1</sup> 和 7 020 cm<sup>-1</sup> 处有 3 个主要的特征吸收峰,另外在 4 150 ~ 5 050 cm<sup>-1</sup> 区域内还存在一系列吸收峰<sup>[13]</sup>;水在 5 020 ~ 5 500 cm<sup>-1</sup> 这一谱带存在一个强吸收峰。由于在 5 240 cm<sup>-1</sup> 处 NC 的特征吸收峰,故在 5 015.6 ~ 5 224.8 cm<sup>-1</sup> 处建模可以剔除 NC 的干扰;同时,这一区域没有乙醇的特征峰,建模效果理想。水在 5 620 cm<sup>-1</sup> 和 8 310 cm<sup>-1</sup> 处附近有一个宽的比较弱的组合频吸收,但受到 NC 和乙醇的干扰较大,不是理想的建模区域。6 500 ~ 7 200 cm<sup>-1</sup> 处的峰谱带对应的是水分子的对称和反对称伸缩振动的组合频吸收,NC 在 7 020 cm<sup>-1</sup> 存在一个较强的特征吸收峰,由于 NC 在样本中所占的比重很大,造成了在这一区域水特征信息被 NC 的吸收峰覆盖,建模时要剔除这部分的干扰。观察发现,样本在 6 525.9 ~ 7 008.7 cm<sup>-1</sup> 这一区域存在一个吸收峰,同时没有 NC 和乙醇特征峰的影响,该特征区域对水模型的建立非常有用。

因此,选择 5 015.6 ~ 5 224.8 cm<sup>-1</sup> 和 6 525.9 ~ 7 008.7 cm<sup>-1</sup> 这两个区域建立水分的定量模型是合理的。

2.2 驱水棉光谱的预处理方法

在建模之前对光谱进行预处理,可以有效地提高模型的适应能力。预处理还可以过滤近红外光谱中的噪声信息,保留有效信息,从而降低近红外定量模型的复杂度,提高近红外模型的稳定性。常用的近红外光谱预处理方法有平滑、导数、多元散射校正(MSC)、标准正态变量校正(SNV)等<sup>[14]</sup>。SNV 是最常用的光谱预处理方法。导数光谱用来消除基线和其他背景的干扰,常见的有一阶导数和二阶导数<sup>[15]</sup>。平滑是一种提高光谱信噪比的简单算法,经过平滑之后可以有效地减少光谱噪声。将不同的光谱预处理方法输入到 OPUS 7.0 软件中,自动比较在不同预处理方法及组合下的全谱模型的交互验证均方根误差(RMSECV)和预测均方根误差(RMSEP)的值,确定最佳的光谱预处理方法。表 1 结果表明:采用 SNV、一阶导数和平滑的方法组合对样品光谱进行预处理,得到的 RMSECV 和 RMSEP 的值最小,预测性能最优。图 4 为处理后的光谱图。

表 1 不同光谱预处理方法对水分含量模型性能的影响

Tab. 1 Influence of different spectra pretreatments on performance of water content models			
光谱预处理方法	主因子数	交互验证均方根误差值	预测均方根误差值
原始光谱	5	0.155	0.069
平滑	5	0.154	0.069
SNV + 平滑	5	0.124	0.055
MSC + 平滑	5	0.126	0.056
一阶导数 + 平滑	5	0.139	0.062
SNV + 一阶导数 + 平滑	5	0.086	0.039
MSC + 一阶导数 + 平滑	5	0.091	0.041
二阶导数 + 平滑	5	0.102	0.046

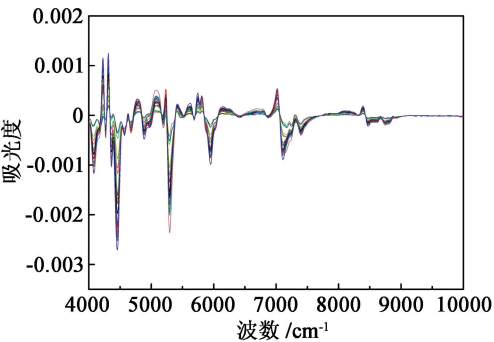


图 4 经过 SNV、一阶导数和平滑处理后的样本光谱

Fig. 4 Spectra with SNV, first derivative and smoothing pretreatment

2.3 水分含量模型主因子数分析

在建立组分模型时前,首先要选择恰当的主因子数。主因子数过多和过少都会影响模型的预测效果,分别会出现拟合过度和拟合不足的情况。采用的主因子数过少,将会丢失一些待测组分的结构信息,导致模型欠训练,精度不佳;采用的主因子数过多,将会引入一些光谱噪声,导致模型过训练,稳定性差<sup>[16-17]</sup>。所以,选择合理的主因子数对水分含量模型的建立起到关键作用。使用留一法交互验证选取最佳主因子数,得到主因子数和 RMSECV 的关系如图 5 所示。随着主因子数的增加,RMSECV 值先递减再小幅上升;当主因子数取为 5 时,RMSECV 值达到最小。故水分含量模型的最佳主因子数为 5。

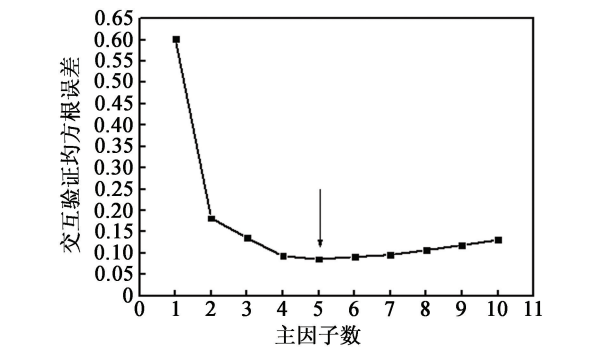


图5 模型中 RMSECV 和主因子数的关系  
Fig. 5 Relationship between RMSECV and main factor numbers in the model

2.4 水分含量检测模型的建立及评价

采用偏最小二乘法对 NC、乙醇、水的混合体系建立水的校正模型。用根方差 RMSE(包括了校正根方差 RMSEC、交叉验证根方差 RMSECV 和预测根方差 RMSEP)、相对标准偏差 RPD 和决定系数  $R^2$  等参数对模型效果进行评价。 $R^2$  值越接近 1,表明模型拟合效果越好,准确度越高;RMSE 值越小,则表明模型预测能力越强;RPD 值越大,表明模型准确性越好;当 RPD 值大于 3 时,表明模型的预测性能可以接受<sup>[18]</sup>。

图 6 为建好的水分含量的模型回归图,模型的校正相关系数  $R_c^2$ 、交互验证相关系数  $R_{cv}^2$  和验证相关系数  $R_p^2$  分别为 0.995 4、0.994 4、0.998 1,表明模型的预测准确度非常好。RMSEC 值、RMSECV 值和 RMSEP 值分别为 0.045 8、0.086 0 和 0.039 0,RPD 值为 14.8 > 5.0,说明模型比较可靠。

2.5 预测集样本预测结果

用已建好的水分含量模型对预测集的 6 个样本进行预测,结果见表 2。平均相对误差为 0.997 % ,

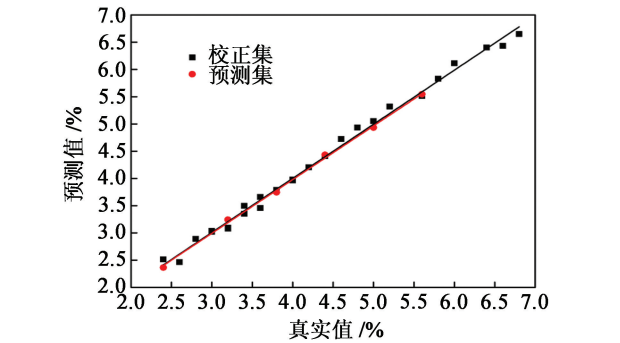


图 6 水分含量的模型回归图  
Fig. 6 Regression diagram of water content model

表 2 预测集样本分析结果

Tab. 2 Predicted results of prediction set %				
序号	标准值	NIR 分析值	误差	相对误差
1 <sup>#</sup>	2.400	2.364 2	0.038 5	1.490
2 <sup>#</sup>	3.200	3.242 7	0.042 7	1.330
3 <sup>#</sup>	3.800	3.765 2	0.034 8	0.920
4 <sup>#</sup>	4.400	4.461 9	0.061 9	1.410
5 <sup>#</sup>	5.000	4.968 7	0.031 3	0.630
6 <sup>#</sup>	5.600	5.588 7	0.011 3	0.200
平均值	4.066 7	4.065 2	0.036 8	0.997

准确度较高。重复性用来评价分析方法的优劣,实际检测时对分析方法的重复性要求很高。因此,在上述相同的光谱采集条件下,对预测集样本连续进行 10 次光谱采集,并利用建立的定量模型分析预测。验证集样品的多次预测结果都和真实值相近,说明模型重复性良好,结果准确可靠。从光谱采集到预测结果,整个过程用时小于 20 s,能满足对单基火药 NC 驱水工艺中快速检测水分含量的需要。

3 结论

研究采用近红外光谱技术对驱水棉水分含量进行快速检测,结论如下:

- 1)通过对比分析 NC、水、乙醇以及驱水棉样本的光谱图,结合近红外分析软件确定水分含量的最佳建模区域为 5 015.6 ~ 5 224.8  $\text{cm}^{-1}$  和 6 525.9 ~ 7 008.7  $\text{cm}^{-1}$ 。
- 2)采用留一法交互验证,确定水分含量模型的最佳主因子数为 5。
- 3)使用偏最小二乘法建立水的定量模型,校正相关系数  $R_c^2$ 、交互验证相关系数  $R_{cv}^2$  和验证相关系数  $R_p^2$  分别为 0.995 4、0.994 4 和 0.998 1,预测均方根误差 RMSEP 值为 0.039 0,说明模型拟合效果良

好,较为准确可靠。

4)用建立好的水的组分定量模型对预测集样品进行预测,相对误差均小于 1.5%,模型重复性较好,检测时间小于 20 s,能够运用于单基发射药的驱水工艺过程中水分含量的快速检测。

## 参 考 文 献

- [1] 程力华,吴益主.实用材料辞典[M].北京:中国大百科全书出版社,1991:40-41.
- [2] 孔宪章.气相色谱法测定驱水棉中水和乙醇[J].火炸药,1984(2):37-40.
- [3] 周志高.用卡尔·费休试剂快速测定工业驱水硝化棉的含水量[J].华东工程学院学报,1981(3):93-102.  
ZHOU Z G. The rapid determination of the water content in dehydrated industrial nitrocelluloses by Karl-Fischer reagent[J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 1981(3):93-102.
- [4] 徐广通,袁洪福,陆婉珍.现代近红外光谱技术及应用进展[J].光谱学与光谱分析,2000,20(2):134-142.  
XU G T, YUAN H F, LU W Z. Development of modern near infrared spectroscopic techniques and its application [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2000, 20(2): 134-142.
- [5] BLANCO M, VILLARROYA I. NIR spectroscopy: a rapid-respond analytical tool [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(4):240-250.
- [6] BLANCO M, COELLO J, ITURRIAGA H, et al. Near-infrared spectroscopy in the pharmaceutical industry [J]. Analyst, 1998, 123(8):135R-150R.
- [7] 罗希雷.在线检测装置在粮食加工行业中的应用[J].粮食与饲料工业,2004(10):46-47.  
LUO X L. Application of the on-line monitoring device in grain milling industry[J]. Cereal & Industry, 2004(10): 46-47.
- [8] MACHO S, LARRECHI M S. Near-infrared spectroscopy and multivariate calibration for the quantitative determination of certain properties in the petrochemical industry [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(12):799-806.
- [9] LIU Y, YING Y. Use of FT-NIR spectroscopy in non-invasive measurements of internal quality of 'Fuji' apples [J]. Postharvest Biology and Technology, 2005, 37(1):65-71.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 高荣强,范世福.现代近红外光谱分析技术的原理及应用[J].分析仪器,2002(3):9-12.  
GAO R Q, FAN S F. Principles and applications of modern near infrared spectroscopic techniques [J]. Analytical Instrumentations, 2002(3):9-12.
- [14] MATTOS E C, MORELRA E D, DUTRA R C L, et al. Determination of the HMX and RDX content in synthesized energetic material by HPLC, FT-MIR, and FT-NIR spectroscopies [J]. Química Nova, 2004, 27(4):540-544.
- [15] 褚小立,袁洪福,陆婉珍.近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J].化学进展,2004,16(4):528-542.  
CHU X L, YUAN H F, LU W Z. Progress and application of spectral data pretreatment and wavelength selection method in NIR analytical technique [J]. Progress in Chemistry, 2004, 16(4):528-542.
- [16] 周帅,邓国栋,李大勇,等.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[J].爆破器材,2015,44(6):55-60.  
ZHOU S, DENG G D, LI D Y, et al. Fast determination of RDX content in gunpowder absorbent powder by near infrared spectroscopy technique [J]. Explosive Materials, 2015, 44(6):55-60.
- [17] ZHOU S, WANG Z Q, LU L M, et al. Rapid quantification of stabilizing agents in single-base propellants using near infrared spectroscopy [J]. Infrared Physics & Technology, 2016, 77:1-7.
- [18] RINNA A, VAN DEN BERG F, ENGELSEN S B. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2009, 28(10):1201-1222.