

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2022.04.007

双基火药储存过程中安定剂含量的快速检测技术*

谢 亮 邓国栋 王伟斌 王照轩
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)

[摘 要] 为解决传统检测方法耗时长、操作复杂等问题,研究了近红外光谱法快速定量检测双芳-3 双基火药中安定剂含量的可行性。通过分析安定剂的特征光谱区间,得到合适的建模波段。采用不同的光谱预处理方法和选取最佳主因子数优化模型,使用偏最小二乘法建立安定剂的定量校正模型,对模型进行了外部验证。结果表明:使用1 100~1 248 nm、1 323~1 515 nm 波段,采用标准正态变量变化(SNV)预处理原始光谱,主因子数为7时建立的定量校正模型的预测准确性和稳定性较高。校正模型决定系数(R_c^2)以及交互验证的决定系数(R_{cv}^2)分别为0.991和0.987;校正标准偏差(R_{MSEC})和交互验证的标准偏差(R_{MSECV})分别为0.065和0.077。使用预测集样品对建立的最佳校正模型进行外部验证,安定剂含量预测值与参考值的平均误差为0.044%。该方法可用于双芳-3 双基火药中安定剂含量的快速检测。维也里试验证明,近红外光谱法可以用于评估双芳-3 双基火药安定性的好坏。

[关键词] 双基火药;安定剂含量;近红外光谱法;组分模型

[分类号] TJ55;TQ562

Rapid Determination of the Content of Stabilizer in Double-Base Propellants during Storage

XIE Liang, DENG Guodong, WANG Weibin, WANG Zhaoxuan
National Special Superfine Powder Engineering Research Center, Nanjing University of Science and Technology
(Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] Given that the disadvantages of traditional detection methods such as time-consuming and complex operation, near-infrared spectroscopy (NIRS) was used to rapidly detection the stabilizer content of SF-3 double-base propellants. Appropriate modeling band was obtained by analyzing the characteristic spectral range of stabilizer. The quantitative correction model of the stabilizer was established by partial least square method after pretreatment of the optimal spectral and determination of the optimal number of principal factors. Finally, the predictability of the developed model was evaluated by external validation. Results show that using 1 100-1 248 nm and 1 323-1 515 nm bands, when the original spectra are pretreated with standard normal variable change (SNV), the quantitative correction model with a principal factor of 7 had high prediction accuracy and stability. The determination coefficient of calibration model (R_c^2) and the determination coefficient of cross validation (R_{cv}^2) are 0.991 and 0.987 respectively. The corrected standard deviation (R_{MSEC}) and cross validation standard deviation (R_{MSECV}) are 0.065 and 0.077 respectively. The average error between the predicted value and the reference value of stabilizer content is 0.044%. This method could be used for the rapid determination of stabilizer content of SF-3 double-base propellants. It can be seen from Vieille test that NIRS can be used as a method to evaluate the stability of SF-3 double-base propellants.

[KEYWORDS] double-base propellants; stabilizer; near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS); component model

引言

双基火药在我国战术火箭和导弹武器系统中有

广泛的应用^[1]。双基火药的主要成分有硝化棉(NC)和硝化甘油(NG)^[2],这两个主成分属于硝酸酯化合物。研究表明,硝酸酯化合物因内部含有硝酸酯基($-C-ONO_2$)结构,在常温储存下具有缓慢

* 收稿日期:2021-11-12
第一作者:谢亮(1997-),男,硕士研究生,从事复合含能材料的制备及性能研究。E-mail:2695958489@qq.com
通信作者:邓国栋(1965-),男,副研究员,从事复合含能材料的制备及性能研究。E-mail:13505196092@163.com

地自行分解的倾向^[3]。O—NO₂ 会发生断裂,同时反应生成氮氧化物。氮氧化物会继续发生氧化还原等反应并放出热量,热量的积累使硝酸酯火药的分解速率变快。在长期储存中,这种不断的加速分解,使硝酸酯火药的物理化学性能发生变化^[4],如燃烧速率降低^[5]、机械强度变弱^[6]、能量减少^[7]、弹道性能变坏^[8],最后可能引起火药的自燃或爆炸。因此,为了提高火药的储存安定性,在火药配方中需加入适量的安定剂。例如,双基火药中常加入 II 号中定剂(C₁₅H₁₆N₂O)作为安定剂,II 号中定剂常温下不与硝酸酯化合物发生反应,但能吸收硝酸酯化合物分解产生的氮氧化物以及酸,以达到抑制双基火药分解的目的^[9]。双基火药的分解速度随着有效安定剂含量的减少直至消失而逐渐加快,容易造成该类火药的燃烧或爆炸。一般情况下,都是以有效安定剂含量下降 50% 作为储存寿命的临界点;因此,安定剂的含量是评估双基火药储存安定性的有效途径^[10]。双基火药中安定剂含量的检测对其储存、运输以及使用都有十分重要的意义。

目前,常用的双基火药储存安定性的评价方法是维也里试验^[11]。由于试验终点是观察试纸颜色的变化,存在一定的主观性,且整个试验耗时长,不可避免地出现样品浪费,且难以用于大批量产品的快速检测。传统的检测双基火药的安定剂含量的方法是气相色谱法。此法需要使用乙醚提取试样,再经分离后,采用内标法或外标法定量检测安定剂含量;检测过程使用的有机溶剂存在一定的危险性,并带来环境污染的问题。为了实现对双基火药储存安定性快速、无损、大批量的检测,尝试将近红外光谱技术运用到双基火药安定剂含量的检测中去。

近红外光谱技术拥有无损检测、快速分析、环保(无污染)、可二次开发等优点^[12],更适合大规模物质的评价。该技术在农业^[13]和食品检测^[14]方面已经被官方认可,但在含能材料领域^[15]的应用目前还处于探索阶段。Zhang 等^[16]使用近红外光谱分析技术快速测定硝基胍喷雾干燥过程中的进料浓度。Wang 等^[17]使用近红外光谱分析技术快速检测双基扁球形推进剂成球后乙酸乙酯的含量。

本文中,采用近红外光谱法对双芳-3 双基火药中安定剂的含量进行快速检测。通过传统物理化学分析方法测得双芳-3 双基火药中安定剂的含量,对样品进行光谱采集,建立安定剂含量的定量模型,以实现安定剂含量的快速检测。此外,通过对样品进行维也里试验,进一步验证双芳-3 双基火药中安定剂的含量对其安定性影响。

1 试验部分

1.1 双基火药中安定剂含量以及安定性的传统检测方法

目前,双基火药样品中安定剂含量的传统物理化学测试常使用气相色谱法。具体操作是:根据 GJB 770B—2005 中方法 101.1 步骤 6.2 进行试样准备;再根据同一标准中方法 215.1,采用气相色谱法,使用 II 号中定剂及其各类衍生物的标准物质进行色谱定量,测得试样中有效安定剂的含量。

国内双基火药安定性评估常使用的方法是维也里试验。具体操作是:根据 GJB 770B—2005 中方法 101.1 步骤 6.4.4 进行试样处理;再根据同一标准中方法 503.1,采用维也里试验对双基火药的安定性进行检测。试验在(106.5±0.5)℃条件下进行,记录试样的温度与颜色。以石蕊试纸变红或试样释放棕烟作为终点,用试样累计的加热时间表示双基火药的安定性好坏。

1.2 双基火药样品的来源及安定剂含量信息

在国内某军工厂收集了 109 个不同储存年限的双芳-3 双基火药样品。采用气相色谱法测得样品中有效安定剂含量的参考值,如图 1 所示。测定的参考值作为建立模型以及验证的依据。

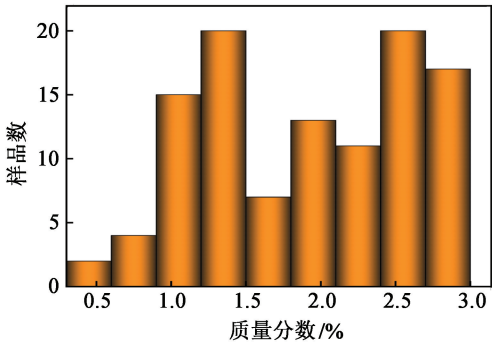


图 1 安定剂质量分数分布

Fig. 1 Distribution of stabilizer contents

试验中,对每个样品进行光谱采集,得到 109 个双芳-3 双基火药样品的近红外光谱图,并用于建模分析。把全部 109 个分析样品随机分为两个子集。其中,校正集含 100 个样品;预测集含 9 个样品。校正集用于建立安定剂质量分数定量校正模型;预测集用于评估模型的预测能力。样品中安定剂的质量分数范围信息详见表 1。

1.3 近红外光谱采集

使用北京同德科技公司研发的 TTNIR-1700 型

表 1 样本中安定剂的质量分数范围
Tab.1 Content range of stabilizer in samples

| 样品集 | 样品数 | 质量分数 范围/% | 均值/ % | 标准偏差/ % |
|-----|-----|--------------|----------|------------|
| 校正集 | 100 | 0.96~2.95 | 1.91 | 0.69 |
| 预测集 | 9 | 1.05~2.82 | 2.00 | 0.64 |

近红外光谱仪采集双基火药样品光谱。将双芳-3 双基火药样品均匀平铺于烧杯底部。采用漫反射法扫描样品。在测样过程中,旋转台处于旋转状态,以保证光谱采集的均匀性,光谱分辨率 6 nm,光谱扫描范围为 900~1 700 nm,光谱扫描次数设置为 50,取平均光谱以减少局部误差。采集的光谱结果如图 2 所示。数据建模分析使用 The Unscrambler X 10.4 软件。

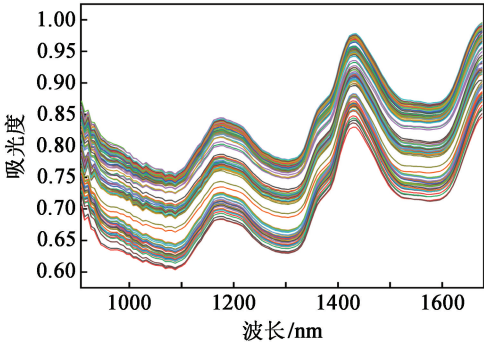


图 2 双基火药样品原始近红外光谱图
Fig. 2 Raw NIR spectra of double-base propellants

2 结果与讨论

2.1 建模区间的选择

采集到的近红外光谱范围是 900~1 700 nm。这个区域不但包含待测物的物理化学信息,还含有对建模无用的信息,因此,要根据安定剂的特征光谱对建模波段进行选择。双基火药的近红外光谱如图 3 中 a 光谱所示。双基火药中的有效安定剂包含 II 号中定剂及其衍生物,它们存在相同的特征基团,包括苯环、甲基等。现对有效安定剂中主要成分 II 号中定剂的结构进行分析。II 号中定剂的近红外光谱如图 3 中 b 光谱所示,II 号中定剂在波长 1 140 nm 处的特征峰归因于苯环中 C—H 的二级倍频以及弯曲振动的组合频($3v + \delta$)^[18];1 195 nm 处的特征峰被认为是 II 号中定剂分子中—CH₃ 的二级倍频($3v$)^[19];1 400 nm 附近的两个特征峰对应—CH₃ 的一级倍频和弯曲振动的组合频($2v + \delta$)^[20]。以上特征区间在双基火药的光谱中都有对应的波峰,因此,

理论上认为包含安定剂有效信息的光谱区间为 1 100~1 248 nm 和 1 323~1 515 nm。安定剂的特征峰以及建模区间见表 2。

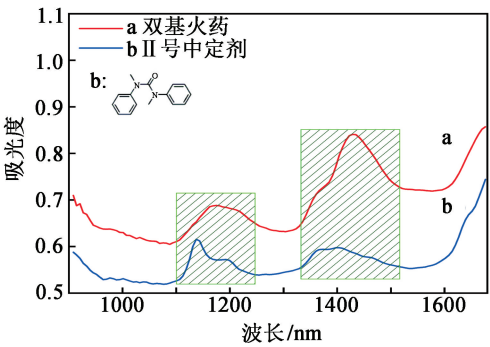


图 3 双基火药和 II 号中定剂近红外光谱对比
Fig. 3 NIR spectrum of double-base propellants and II centralite

表 2 安定剂的特征峰和建模区间
Tab.2 Characteristic peak of stabilizer and modeling spectral intervals

| 波长/nm | 振动类型 | 基团 | 建模区间/nm |
|-------|---------------|------------------|----------------------------|
| 1 140 | $3v + \delta$ | C—H | |
| 1 195 | $3v$ | —CH ₃ | 1 100~1 248 1 323~1 515 |
| 1 400 | $2v + \delta$ | —CH ₃ | |

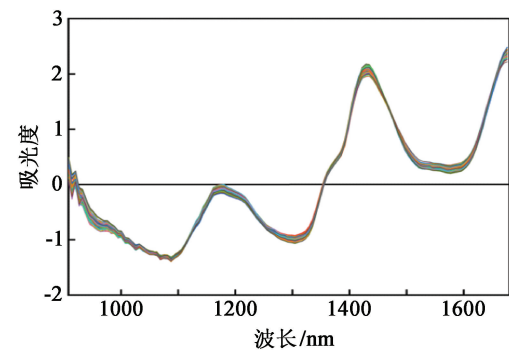
为了使试验过程更完整,试验结果更有说服力,分别将全波段(900~1 700 nm)、直接去除噪声波段(945~1 652 nm)和经对待测物特征区间分析筛选的波段(1 100~1 248 nm、1 323~1 515 nm)作为建模波段建模,并比较它们的模型性能。

2.2 光谱的预处理方法

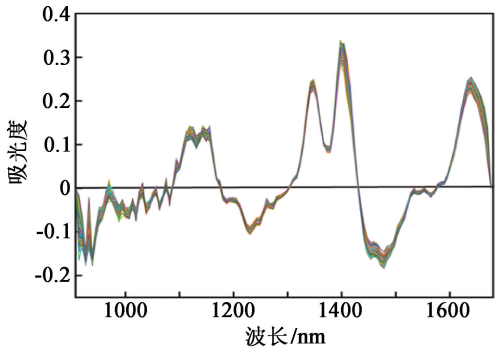
由于受近红外光谱仪性能以及诸多外界因素的干扰^[21],光谱产生了一些对建模不利的因素,如噪声、基线漂移和样本粒度不均匀导致光的散射等。为了消除或降低这些不利因素对建模的影响,在建立校正模型之前,有必要对原始光谱进行预处理^[22]。采用标准正态变量变换(SNV)、一阶导数(1ST)、Savitzky-Golay 平滑(S-G)、基线校正(Base)及其组合等 7 种预处理方法对原始光谱进行处理。图 4 展示了经 SNV 和 SNV + 1ST 预处理后的原始光谱。可以看出,原始光谱的干扰信号得到有效消除,安定剂的特征峰得到显著的体现。

2.3 主因子数的选择

光谱的变量之间常存在相关性,而高度的相关性会使回归模型的回归系数变得极为敏感,准确度降低^[23]。因此,所建立的定量模型需要选择合适的



(a) SNV 预处理



(b) SNV + 1ST 预处理

图 4 双基火药样品经预处理后的近红外光谱图

Fig. 4 NIR spectra of double-base propellants after pretreatment

变量,替换后的新变量叫做主因子。若主因子数过多,数据就会含有过量的干扰信息,所建模型的预测能力就会相应减弱,为过拟合现象。主因子数过少,新变量就不能全面地包含原变量的数据特征,致使原始光谱信息缺失,为欠拟合^[24]。可用校正决定系数 R^2_C 和交互验证的决定系数 R^2_{CV} 判别最佳主因子数。决定系数 R^2 会随着模型主因子数的增加而增加,当 R^2 的上升趋于平缓时,该点即为最佳主因子数,该点以后增加的主成分是与被测组分无关的干扰成分。以经 SNV 预处理的光谱的 1 100~1 248 nm 和 1 323~1 515 nm 波段建模为例进行分析,图 5 为校正和交互验证的决定系数 R^2 与主因子数的关系。可以看出,当主因子数为 7 后,随着主因子数的增加, R^2 的增量可忽略不计。因此,模型的最佳主因子数为 7。

2.4 模型的建立与优化

使用偏最小二乘法建立安定剂的定量校正模型,并应用以上选择的 3 个建模波段和 7 种预处理方法的组合优化模型,筛选出预测性能较好的校正模型。引入了评价参数的决定系数 R^2 和均方根差 R_{MSE} ,决定系数越接近 1,均方根误差越小,模型误的性能越好^[25]。表 3 为安定剂含量定量校正模型

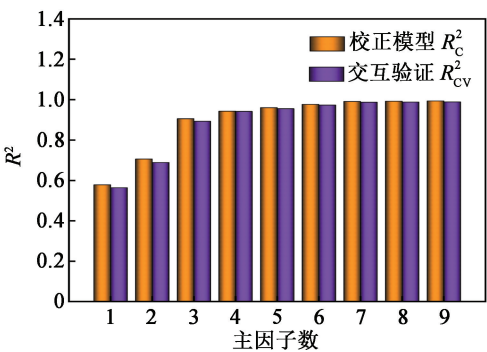


图 5 校正决定系数 R^2_C 以及交互验证决定系数 R^2_{CV} 与主因子数的关系

Fig. 5 Relationship between R^2_C or R^2_{CV} and the number of factors

性能一览表。

由表 3 可知,安定剂含量模型整体性能较优,为挑选出较优模型,选择校正决定系数 R^2_C 高于 0.99 的模型。筛选结果为采用 SNV 预处理、1 100~1 248 nm、1 323~1 515 nm 波段建立的校正模型,和采用 SNV + 1ST 预处理、全波段(900~1 700 nm)建立的校正模型,分别命名为模型-I、模型-II。模型效果见图 6。可以看出,模型预测值和参考值都十分接近,建立的校正模型预测准确度高。

2.5 外部验证

模型的重复性和准确性被认为是能够投入实际应用的关键指标^[26]。使用未参加建模的预测集样品对建立的安定剂校正模型(模型-I 和模型-II)的准确性和重复性进行检验。预测集共 9 个样品,对每个样品采集 2 条光谱。以样品 1[#]为例,分别命名为 1[#]-1、1[#]-2,并使用校正模型预测。对同一样品预测两次,有利于验证模型预测的稳定性,外部验证的样品中安定剂的质量分数如表 4 所示。表 4 中,样品安定剂质量分数的参考值由气相色谱法测得。

从表 4 可以看出,模型-I 的预测平均误差为 0.044%,小于模型-II 的预测平均误差 0.083%,因此,模型-I 的预测准确性高。这是因为,模型-I 的建模波段是包含安定剂主要化学信息的光谱区间,剔除了无用的干扰波段;而模型-II 采用全波段建模,全波段建模尽管包含了待测物的完整信息,但同时也会过多地引入诸如噪音等干扰信号,因此,预测误差较大。模型-I 的预测值和参考值非常接近,说明建立的校正模型预测准确性高;同时,模型-I 对同一样品的两次预测值差别不大,说明模型-I 的稳定性高。模型-I 的预测值与参考值之间的最大误差为 0.076%,整体误差较小,可以满足安定剂含量预测需求。

表3 不同预处理方法和不同建模区间的安定剂定量模型性能

Tab.3 Quantitative model performances of stabilizer with different pretreatment method and different modeling interval

| 光谱预处理方法 | 建模区间/nm | 主因子数 | R^2 | | R_{MSE} | |
|------------------------------|-------------------------|------|---------|------------|------------|-------------|
| | | | R^2_c | R^2_{CV} | R_{MSEC} | R_{MSECV} |
| SNV | 900~1 700 | 6 | 0.974 | 0.967 | 0.108 | 0.122 |
| SNV | 945~1663 | 4 | 0.973 | 0.968 | 0.111 | 0.122 |
| SNV | 1 100~1248、1 323~1 515 | 7 | 0.991 | 0.987 | 0.065 | 0.077 |
| SNV + 1 ST | 900~1 700 | 7 | 0.991 | 0.989 | 0.062 | 0.069 |
| SNV + 1 ST | 945~1 663 | 5 | 0.984 | 0.980 | 0.085 | 0.096 |
| SNV + 1 ST | 1 100~1 248、1 323~1 515 | 4 | 0.979 | 0.973 | 0.096 | 0.109 |
| SNV + S-G + 1 ST | 900~1 700 | 6 | 0.989 | 0.986 | 0.073 | 0.082 |
| SNV + S-G + 1 ST | 945~1 663 | 4 | 0.975 | 0.970 | 0.103 | 0.113 |
| SNV + S-G + 1 ST | 1 100~1 248、1 323~1 515 | 4 | 0.987 | 0.985 | 0.077 | 0.084 |
| Base + 1 ST | 900~1 700 | 6 | 0.988 | 0.984 | 0.075 | 0.087 |
| Base + 1 ST | 945~1 663 | 6 | 0.987 | 0.983 | 0.076 | 0.089 |
| Base + 1 ST | 1 100~1 248、1 323~1 515 | 5 | 0.981 | 0.977 | 0.093 | 0.105 |
| Base + S-G + 1 ST | 900~1 700 | 7 | 0.989 | 0.986 | 0.071 | 0.083 |
| Base + S-G + 1 ST | 945~1 663 | 5 | 0.975 | 0.971 | 0.106 | 0.117 |
| Base + S-G + 1 ST | 1 100~1 248、1 323~1 515 | 4 | 0.986 | 0.983 | 0.078 | 0.087 |
| S-G + 1 ST | 900~1 700 | 6 | 0.988 | 0.985 | 0.075 | 0.086 |
| S-G + 1 ST | 945~1 663 | 4 | 0.962 | 0.959 | 0.132 | 0.138 |
| S-G + 1 ST | 1 100~1 248、1 323~1 515 | 4 | 0.981 | 0.977 | 0.094 | 0.104 |
| 1 ST | 900~1 700 | 7 | 0.988 | 0.984 | 0.075 | 0.087 |
| 1 ST | 945~1 663 | 3 | 0.961 | 0.959 | 0.130 | 0.134 |
| 1 ST | 1 100~1 248、1 323~1 515 | 5 | 0.981 | 0.977 | 0.093 | 0.103 |

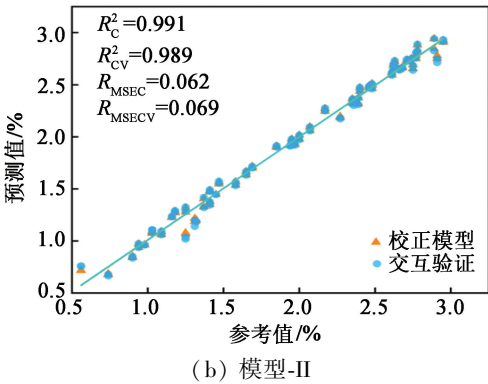
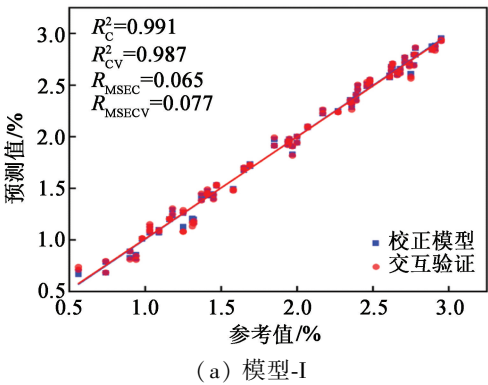


图6 模型效果

Fig. 6 Modeling results

表4 安定剂校正模型外部验证结果

Tab.4 External verification results of calibration

| | | models | | | | % |
|-------------------|---------|--------|-------|-------|-------|---|
| 样品 编号 | 参考 值 | 模型-I | | 模型-II | | |
| | | 预测值 | 平均误差 | 预测值 | 平均误差 | |
| 1 [#] -1 | 2.690 | 2.722 | 0.032 | 2.795 | 0.105 | |
| 1 [#] -2 | 2.690 | 2.708 | 0.018 | 2.816 | 0.126 | |
| 2 [#] -1 | 2.600 | 2.553 | 0.047 | 2.671 | 0.071 | |
| 2 [#] -2 | 2.600 | 2.534 | 0.066 | 2.681 | 0.081 | |
| 3 [#] -1 | 1.290 | 1.322 | 0.032 | 1.388 | 0.098 | |
| 3 [#] -2 | 1.290 | 1.349 | 0.059 | 1.389 | 0.099 | |
| 4 [#] -1 | 2.040 | 2.019 | 0.021 | 2.013 | 0.027 | |
| 4 [#] -2 | 2.040 | 2.029 | 0.011 | 2.035 | 0.005 | |
| 5 [#] -1 | 1.700 | 1.678 | 0.022 | 1.710 | 0.010 | |
| 5 [#] -2 | 1.700 | 1.691 | 0.009 | 1.741 | 0.041 | |
| 6 [#] -1 | 1.050 | 0.998 | 0.052 | 1.081 | 0.031 | |
| 6 [#] -2 | 1.050 | 0.994 | 0.056 | 1.137 | 0.087 | |
| 7 [#] -1 | 2.820 | 2.751 | 0.069 | 2.946 | 0.126 | |
| 7 [#] -2 | 2.820 | 2.747 | 0.073 | 2.952 | 0.132 | |
| 8 [#] -1 | 1.450 | 1.502 | 0.052 | 1.549 | 0.099 | |
| 8 [#] -2 | 1.450 | 1.509 | 0.059 | 1.566 | 0.116 | |
| 9 [#] -1 | 2.390 | 2.435 | 0.045 | 2.504 | 0.114 | |
| 9 [#] -2 | 2.390 | 2.466 | 0.076 | 2.519 | 0.129 | |
| 均值 | 2.003 | 2.000 | 0.044 | 2.082 | 0.083 | |

因此,最佳安定剂校正模型为模型 I。此时的 R_C^2 和 R_{CV}^2 分别为 0.991 和 0.987, R_{MSE} 和 R_{MSECV} 分别为 0.065 和 0.077。

2.6 样品中安定剂含量对其安定性的影响

通过维也里试验对样品的安定性进行评估。选取预测集样品进行试验,以石蕊试纸变红或试样产生棕烟作为加热时间的终点,试验结果如表 5 所示。根据行业标准,维也里试验加热时间在 60 h 以上表示该双基火药的安定性满足要求。由此可知:样品编号为 3[#]、6[#]、8[#] 的双基火药样品安定性不满足行业标准;其他测试样品均满足行业安定性标准。

表 5 维也里试验结果

Tab. 5 Results of Vieille test

| 样品编号 | 加热时间/h |
|----------------|--------|
| 1 [#] | 83 |
| 2 [#] | 79 |
| 3 [#] | 54 |
| 4 [#] | 70 |
| 5 [#] | 64 |
| 6 [#] | 35 |
| 7 [#] | 85 |
| 8 [#] | 59 |
| 9 [#] | 77 |

3 结论

采用近红外光谱法检测双芳-3 双基火药中的安定剂含量,经研究得出如下结论:

1)采用偏最小二乘法建立性能最佳的安定剂含量校正模型参数为:1 100~1 248 nm 和 1 323~1 515 nm 波段、标准正态变量变化(SNV)预处理原始光谱、主因子数为 7。分析表明,通过分析安定剂特征峰优化建模区间较全波段建模引入的干扰信号少,模型预测准确度和稳定性更高。

2)建立的最佳安定剂校正模型的校正决定系数 R_C^2 以及交互验证的决定系数 R_{CV}^2 分别为 0.991 和 0.987;校正标准偏差 R_{MSEC} 和交互验证的标准偏差 R_{MSECV} 分别为 0.065 和 0.077。

3)对建立的校正模型使用未参加建模的预测集进行外部验证。预测值和参考值之间的平均误差为 0.044%,对同一样品的两次预测值相差很小,说明建立的校正模型重复性以及稳定性好,可以满足对双基火药中安定剂含量快速检测的需求。

4)用预测集样品进行维也里试验,发现双芳-3

双基火药样品的安定性随着安定剂含量的减少而变差。因此,使用近红外光谱法建立校正模型,预测双芳-3 双基火药中安定剂的含量,进而评估火药的安定性具有可行性。

参 考 文 献

[1] CHELOUCHE S, TRACHE D, MAAMACHE I, et al. A new experimental way for the monitoring of the real/ equivalent in-service-time of double base rocket propellant by coupling VST and PCA [J]. Defence Technology, 2021, 17(2): 440-449.

[2] 衡淑云, 韩芳, 张林军, 等. 硝酸酯火药安全储存寿命的预估方法和结果[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 71-76.

HENG S Y, HAN F, ZHANG L J, et al. Estimation method and results of safe storage life for nitrate ester propellants[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(4): 71-76.

[3] TRACHE D, TARCHOUN A F. Analytical methods for stability assessment of nitrate esters-based propellants [J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2019, 49(5): 415-438.

[4] TRACHE D, TARCHOUN A F. Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: a state-of-the-art review[J]. Journal of Materials Science, 2018 (53): 100-123.

[5] THOMAS J C, SAMMET T E, DILLIER C A M, et al. Aging effects on the burning rates of composite solid propellants with nano-additives [J]. Journal of Propulsion and Power, 2019, 35(2): 342-351.

[6] TRACHE D, KHIMECHE K. Study on the influence of ageing on chemical and mechanical properties of *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diphenylcarbamide stabilized propellants [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013,111: 305-312.

[7] 张丽, 侯少锋, 周竑, 等. 复合固体推进剂老化特征研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14(2): 1-6.

ZHANG L, HOU S F, ZHOU H, et al. Research progress in aging characteristics of composite solid propellants[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2016, 14(2): 1-6.

[8] KUMAR A, SADAVARTE V S, PANDE S M, et al. Studies on the effect of ageing on thermal, ballistic and mechanical properties of advanced energetic propellants [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2021, 46(4): 626-635.

[9] 唐秋凡, 樊学忠, 李吉祯, 等. 双基系固体推进剂热

- 安定性及安定机理研究进展[J]. 火炸药学报, 2015, 38(4): 5-12.
- TANG Q F, FAN X Z, LI J Z, et al. Progress in thermal stability and stability mechanism of double-base solid propellants[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2015, 38(4): 5-12.
- [10] 衡淑云, 韩芳, 周继华, 等. 高能发射药有效安定剂消耗反应动力学研究[J]. 含能材料, 2008, 16(5): 494-497.
- HENG S Y, HAN F, ZHOU J H, et al. The kinetics of the effective stabilizer consumption reaction in high energy gun propellants [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2008, 16(5): 494-497.
- [11] 姜志保, 郑波, 王韶光. 发射药化学安定性检测方法研究[J]. 测试技术学报, 2019, 33(4): 361-364.
- JIANG Z B, ZHENG B, WANG S G. Research of testing methods on propellant chemical stability[J]. Journal of Test and Measurement Technology, 2019, 33(4): 361-364.
- [12] ALAMU E O, NUWAMANYA E, CORNET D, et al. Near-infrared spectroscopy applications for high-throughput phenotyping for cassava and yam: a review [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2021, 56(3): 1491-1501.
- [13] DALE L M, THEWIS A, BOUDRY C, et al. Hyperspectral imaging applications in agriculture and agro-food product quality and safety control: a review [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2013, 48(2): 142-159.
- [14] YANG R J, LIU C Y, YANG Y R, et al. Two-trace two-dimensional (2T2D) correlation spectroscopy application in food safety: a review [J]. Journal of Molecular Structure, 2020, 1214: 128219.
- [15] 李芳, 蔺向阳, 陈陈, 等. 近红外光谱法在线检测复合固体推进剂的组分含量[J]. 火工品, 2019 (6): 35-38.
- LI F, LIN X Y, CHEN C, et al. The composition content of composite solid propellant real-time detection by NIR spectra[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2019 (6): 35-38.
- [16] ZHANG G F, WANG Y Y, WANG W B, et al. Rapid online determination of feed concentration in nitroguanidine spray drying process by near infrared spectroscopy [J]. Infrared Physics & Technology, 2020, 109: 103432.
- [17] WANG W B, ZHANG G F, XIE L, et al. Fast assay of ethyl acetate content of double-base oblate spherical propellant after balling process by near-infrared spectroscopy[J]. Infrared Physics & Technology, 2021, 112: 103579.
- [18] BASSI D, MENEGOTTI L, OSS S, et al. The 3←0 C H stretch overtone of benzene [J]. Chemical Physics Letters, 1993, 207(2/3): 167-172.
- [19] TOSI C, PINTO A. Near-infrared spectroscopy of hydrocarbon functional groups [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1972, 28(3): 585-597.
- [20] IWAMOTO R, NARA A, MATSUDA T. Near-infrared combination and overtone bands of CH in CHX₃, CHX₂-CHX₂, and CHX₂-CX₂-CHX₂ [J]. Applied Spectroscopy, 2005, 59(11): 1393-1398.
- [21] 李尚科, 李跑, 杜国荣, 等. 基于近红外光谱技术和优化预处理方法的不同品牌燕麦无损鉴别分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 24(10): 8204-8210.
- LI S K, LI P, DU G R, et al. Non-destructive identification of different brands of oats based on near-infrared spectroscopy and optimized pretreatment methods [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 24(10): 8204-8210.
- [22] 方向, 金秀, 朱娟娟, 等. 基于可见-近红外光谱预处理建模的土壤速效氮含量预测 [J]. 浙江农业学报, 2019, 31(9): 1523-1530.
- FANG X, JIN X, ZHU J J, et al. Prediction of soil available nitrogen content based on visible and near infra-red spectroscopy preprocess and modeling [J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2019, 31(9): 1523-1530.
- [23] 褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- CHU X L. Molecular spectroscopy analytical technology combined with chemometrics and its applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [24] 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.
- [25] NAKAJIMA S, GENKAWA T, MIYAMOTO A, et al. Useful tissues in cabbage head for freshness evaluation with visible and near infrared spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2021, 339: 128058.
- [26] MINAS I S, BLANCO-CIPOLLONE F, STERLE D. Accurate non-destructive prediction of peach fruit internal quality and physiological maturity with a single scan using near infrared spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2021, 335: 127626.