

# 近红外光谱法在线检测复合固体推进剂的组分含量

李 芳, 蔺向阳, 陈 陈, 张西亚, 刘征哲

(山西北方兴安化学工业有限公司, 山西 太原, 030008)

**摘 要:** 针对 HTPB 及 AP 为主体成分的模拟复合固体推进剂配方体系, 采用近红外光谱测试系统研究复合固体推进剂组分含量在线检测的可行性, 探讨了视窗材料、视窗厚度、积分时间等测试条件对建模效果及测试偏差的影响。对谱图进行预处理, 建立波长范围为 1 050~1 650nm 的定量校正模型, 再用建立的模型对组分含量进行预测, 预测值与设计值的相对偏差在 1% 左右。研究表明, 在适宜强度的光源信号下, 确保足够的物料厚度, 以优质石英作为视窗材料, 可获得精确的检测结果, 而视窗厚度和积分时间对近红外光谱的检测质量影响甚微。

**关键词:** 含能材料; 近红外光谱; 复合固体推进剂; 在线检测; 组分含量

中图分类号: TQ560.72 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2019.06.009

## The Composition Content of Composite Solid Propellant Real-Time Detection by NIR Spectra

LI Fang, LIN Xiang-yang, CHEN Chen, ZHANG Xi-ya, LIU Zheng-zhe

(Shanxi North Xingan Chemical Industry Co. Ltd., Taiyuan, 030008)

**Abstract:** Based on simulated formula of composite solid propellant with the main component of HTPB and AP, the viability of real-time detection for main component content of composite solid propellant by NIR spectra technology has been analyzed. The test conditions such as the material and thickness of visible window, integral time impacting on model building and testing deviation have been discussed. The best quantitative calibration model have been built in wavelength range from 1 050nm to 1 650 nm by using spectrogram pre-treated methods. And then the quantitative calibration model was used to predict each component content, the relative deviations between predictor and expector are about 1%. The study indicate that setting quality quartz as visiable window material, under appropriate intensity of light and assurance of enough packing thickness, the accurate detection results would be obtained, while the thickness of visible window and integral time have little impacts on spectrum detection of NIR.

**Key words:** Energetic materials; NIR spectra; Composite solid propellant; Real-time detection; Composition content

多年来基于科研工作者的致力研究, 近红外光谱技术以其快速、高效、准确、对环境无污染等特点<sup>[1]</sup>, 在国内推进剂方面的运用取得了不少成果。程福银等<sup>[2]</sup>用近红外光谱法测定 NEPE 胶中硝化甘油、丁三醇三硝酸酯、聚乙二醇的含量, 以数据平移预处理改善样品吸光度与浓度的相关性, 结果表明近红外光谱法快速测定 NEPE 胶组分含量的结果与标准分析方

法一致, 偏差小于 1%。邹权等<sup>[3-4]</sup>论证了近红外方法对硝铵推进剂主要固体组分含量进行在线检测的可行性, 结果红外光谱法完全符合推进剂生产在线检测要求, 各组分建模稳定可靠, 外部验证相对误差小于 5%。同时, 他还用近红外光谱法测定固体推进剂中 RDX 组分含量, 与高效液相色谱法进行比对, 结果表明两种方法得到的检测结果没有明显差异。谈宜川

收稿日期: 2019-10-10

作者简介: 李芳 (1977-), 女, 工程师, 主要从事推进剂装药工艺技术研究。

等<sup>[5]</sup>开展了近红外光谱法快速测定改性双基推进剂三组分体系研究,验证评价 PLS1 建模最佳模型,同时验证近红外光谱快速检测技术应用于更复杂的推进剂体系的可行性和精确度。程士超等<sup>[6]</sup>研究了 AOTF 近红外光谱仪检测固体推进剂中多固体组分混合方法,结果表明不同预处理方法对结果影响不一,3 种组分所建立的定量校正模型决定系数都在 0.95 以上,并对未知样品进行预测,绝对误差小于 1%。国外在近红外光谱技术方面早就见于报道,如 Nahla Rahoui 等<sup>[7]</sup>概述了近红外光谱协同化学计量学方法用于火箭固体推进剂的质量控制检测过程。Jose I. S. Oliveira 等<sup>[8]</sup>以近红外光谱法测定复合固体火箭推进剂中粘合剂的伯胺含量,其结果与电位分析法一致,用该方法测定的化学当量换算成 TEPA 的摩尔质量,接近标准值。

诸多相关研究表明,利用近红外光谱技术快速检测推进剂体系的方法可行,建立的定量校正模型精度高,检测结果准确。然而有关对近红外分析技术用于复合固体推进剂组分含量在线检测方面的论述所见不多,本文以模拟复合固体推进剂体系为研究对象,研究在线检测过程中视窗材料及厚度、积分时间等测试条件对检测结果的影响,为近红外光谱分析技术在线分析复合固体推进剂提供依据和参考。

## 1 实验

### 1.1 样品配制

为了便于实验室研究,参照复合固体推进剂对固含量的目标要求(高氯酸铵 AP 60%~80%,端羟基聚丁二烯 HTPB 5%~30%,铝粉 Al 5%~15%),将黏合剂 HTPB(组分 2)、氧化剂 AP(组分 1)、金属燃料 Al(组分 3)3 种组分用均匀设计方法设计出 10 组样品含量配制表,每组样品 200g。同时,为不影响近红外光谱测试的效果,本实验未添加固化剂,以避免交联固化给在线检测带来不便,且排除交联反应对组分化学性质的改变。

### 1.2 硬件配置

德国 INSION 检测器(波长范围 900~1 700 nm;

光学分辨率 10~16nm;信噪比大于 5 000;恒温 30℃;InGaAs 检测器;重复性小于等于 0.1nm),上海复享 HL2000 光源,光栅色散单色器(45°准直镜、狭缝、光栅),光纤漫反射(光源光纤  $n=5$ 、检测光纤  $m=5$ ),其他附件(标准白板,挡光片,测试平台等)

### 1.3 光谱采集

本实验模拟实际应用条件,用实验室专用立式捏合机充分混匀各组样品,在捏合机出料口的正下方用支架固定装样容器(500mL,由实验室定制),容器的底部中心专设一个 2cm<sup>2</sup> 的活动视窗,四周以硅胶圈密封,窗口材质可根据实验要求在出料之前灵活更换。保持各组分原混合工艺,不对样品做任何处理,将两端已接通光源光纤和检测光纤的 45°准直镜紧贴于视窗,固定装置支架,打开光源,接通 INSION 探测器的通信电路,光路从准直镜入射至窗口内物料经 45°漫反射吸收,设置采集参数(光源强度、积分时间、扫描次数、测量次数等),用标准白板测量参比,扣除暗背景,开始原始光谱采集。

### 1.4 建模与评价

用化学计量学软件将已获得的原始光谱数据与各组分的设计含量一一对应,选择最优光谱预处理方法或组合以创建最佳定量校正模型,采用常用模型指标评价模型并优化模型,再用模型对组分含量进行预测,预测值与设计值数据拟合,获得数据评价结果。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 光谱预处理和波段选择

以复享 HL2000 光源作为标准辐射光源,光强输出稳定,为尽可能减小本实验仪器噪声干扰,将光谱信号调节至最大。设置积分时间 350ms,扫描次数 10 次,测量次数 10 次,选用厚度为 1mm 的优质石英片嵌入视窗,对 1~10 组混匀样品体系分别进行在线实时检测,获得原始光谱。

以常规光谱预处理方法及其组合对原始光谱进行消噪,消除各种非目标因素对光谱的影响<sup>[9-10]</sup>。对比原始光谱图,本实验选用 S-G 卷积平滑、S-G 卷积求导、最大值-最小值归一化、多元散色校正等方法

对近红外原始光谱进行预处理。校正谱图数量 80%，采用均值中心化、交互验证法建立 PLS1 定量校正模型。以组分 1 为例，对其原始光谱进行预处理，获得图 2~4 精简谱图。

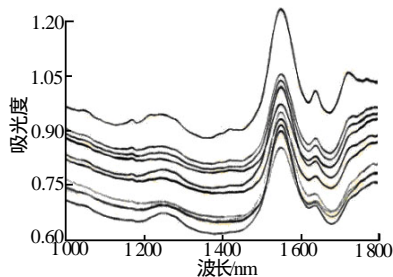


图 1 原始光谱曲线

Fig.1 Original spectral curves

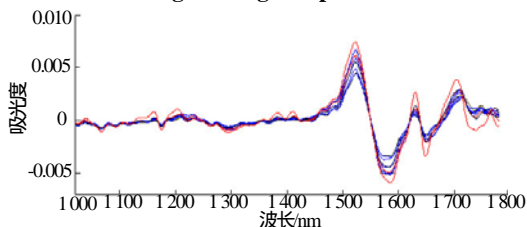


图 2 S-G 卷积平滑+ S-G 卷积导数

Fig.2 S-G smoothing convolution &amp; S-G derivation convolution

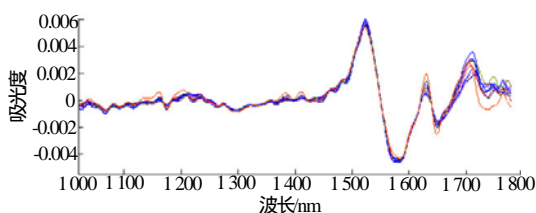


图 3 S-G 卷积平滑+S-G 卷积导数+多元散射校正

Fig.3 S-G smoothing convolution &amp; S-G derivation convolution &amp; multiplicative scatter correction

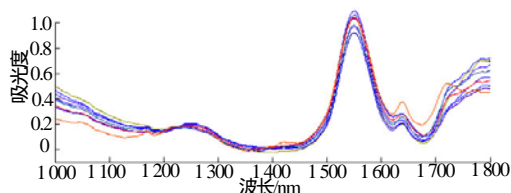


图 4 最大最小归一化+多元散射校正

Fig.4 Maximum and minimum normalization &amp; multiplicative scatter correction

在模型建立过程中，通常用(最佳)主因子数  $K$ 、相关系数  $R$ 、校正标准偏差  $SEC$  等指标对模型的质量进行评价，以选取最优的建模参数。在浓度范围相同的前提下， $SEC$  越小，表明模型回归得越好； $R$  越接近 1，回归或预测结果越好。结合光谱预处理简图，以 S-G 卷积平滑、S-G 卷积导数、多元散射校正组合

谱图预处理，建立波段 1 050~1 650nm 的最佳定量校正模型，获得 3 组分模型相关系数  $R$  均大于 0.99，校正标准偏差  $SEC$  分别为 0.189 7、0.229 1、0.167 6。

## 2.2 测试条件对近红外光谱检测结果的影响

### 2.2.1 窗口材质

用漫反射方式进行测量时，应保证样品厚度对近红外光来说是无穷厚。本实验中经捏合机充分混匀的样品体系连续出料，动态覆盖了整个容器底部的视窗，样品的堆积厚度足以保证近红外光透过视窗入射到样品表面不发生穿透。同时为确保测试的一致性，每组样品的混合状态（如混料顺序、混合时间、螺杆挤出速度等）应保持一致。为探讨不同窗口材质对近红外光谱检测结果的影响，分别选用相同厚度的普通透明玻璃片、PVC 透明塑料片替代原有的优质石英片，对 1~10 组混匀样品体系分别进行在线实时检测。设置积分时间为 350ms，扫描次数为 10，测量次数为 10，获得对应的近红外光谱数据，建立模型，预测评价，结果见表 1。

表 1 不同窗口材质的预测结果相对偏差

Tab.1 Relative deviations of predict outcomes between different materials of visible window

| 样品序号 | 材质 | 拟合相对偏差% |      |      |      |
|------|----|---------|------|------|------|
|      |    | 组分 1    | 组分 2 | 组分 3 | 平均值  |
| 1~10 | 石英 | 1.3     | 0.3  | 1.8  | 1.1  |
| 1~10 | 塑料 | 1.5     | 0.3  | 2.8  | 1.5  |
| 1~10 | 玻璃 | 9.5     | 8.5  | 61.9 | 26.6 |

研究数据表明，3 种材质得到的建模预测值与设计值的相对偏差明显，其中玻璃材质的近红外光检测结果偏差最大，相对地石英和塑料两种材质的模型精度高，模型预测准确，近红外光谱的检测质量好。然而优质石英相对于 PVC 塑料来说，其材质坚硬，更耐磨耐腐蚀，具有更好的光学特性，同时石英材质的建模精度更高，检测结果更精确。

### 2.2.2 材质厚度

以相同的软件采集参数对优质石英片的 3 种厚度（0.5mm、1mm、2mm）分别进行光谱采集，建模预测，数据拟合对比，评价材质厚度对近红外光谱测量结果的影响，结果见表 2。

表 2 不同厚度优质石英片的预测结果相对偏差

Tab.2 Relative deviations of predict outcomes between different thickness of quality quartz

| 样品序号 | 厚度/mm | 拟合相对偏差% |      |      |     |
|------|-------|---------|------|------|-----|
|      |       | 组分 1    | 组分 2 | 组分 3 | 平均值 |
| 1~10 | 0.5   | 1.3     | 0.5  | 3.1  | 1.6 |
| 1~10 | 1.0   | 1.3     | 0.3  | 1.8  | 1.1 |
| 1~10 | 2.0   | 1.4     | 0.4  | 2.2  | 1.4 |

理论上材质的厚度会增加光穿透的阻力,入射和反射均会受到相关影响,然而结果显示,优质石英片3种厚度的模型预测结果并未明显差异,平均偏差约1.5%,都显示出良好的建模预测精度。这可能是石英其本身独特优异的光学特性,光透过率高,几乎无散射,而且样品本身充分混匀。同种优质石英片的厚度变化对近红外光谱检测结果影响很小。

### 2.2.3 积分时间

调节适宜的光源信号强度,由于准直镜紧贴于视窗,近红外光对样品的采集距离固定,光斑上单位面积的光信号强度一致。分别设置积分时间180ms、280ms、350ms,扫描次数为10次,测量次数为10次。通过调整积分时间,研究标准白板下的参比能量对近红外光谱预测精度的影响。

表3 不同积分时间的预测结果相对偏差

Tab.3 Relative deviations of predict outcomes between different integral time

| 样品<br>序号 | 积分时<br>间/ms | 参比能量   | 拟合相对偏差% |     |     |     |
|----------|-------------|--------|---------|-----|-----|-----|
|          |             |        | 组分1     | 组分2 | 组分3 | 平均值 |
| 1~10     | 180         | 45 000 | 1.4     | 0.3 | 2.0 | 1.2 |
| 1~10     | 280         | 55 000 | 1.1     | 0.2 | 2.0 | 1.1 |
| 1~10     | 350         | 65 000 | 1.3     | 0.3 | 1.8 | 1.1 |

由表3中数据可知,3种积分时间下得到的建模预测值与设计值的相对偏差很小,波动范围在1%左右,说明各组样本混合均匀,各点处的组分浓度一致,模型预测精度高,模型预测准确,采集的近红外光谱质量好,说明在适宜强度的光源信号下,积分时间的变化对光谱质量的影响甚微。

## 3 结论

(1) 在适宜强度的光源信号下,确保样品足够的堆积厚度,以优质石英作为视窗材料可获得精确的检测结果,优质石英片厚度和积分时间对近红外光谱

的检测质量影响很小。(2) 采用近红外光谱技术对复合固体推进剂组分含量实施在线动态检测完全可行。

### 参考文献:

- [1] 王菊香,瞿军,邢志娜,等.近红外光谱技术在推进剂质量检测中的应用[J].火箭推进,2018,44(2):82-87.
- [2] 程福银,秦芳,曹庆伟,等.近红外光谱测定 NEPE 胶组分含量[J].固体火箭技术,2009,3(6):706-710.
- [3] 邹权,邓国栋,郭效德,等.近红外在线检测硝铵推进剂主要固体组分含量[J].固体火箭技术,2012,35(6):838-841.
- [4] Quan Zhou, Guodong Deng, Xiaode Guo, et al. A green analytical tool for in-process determination of RDX content of propellant using the NIR system[J]. Infrared Physics & Technology, 2017 (80): 11-20.
- [5] 谈宜川.近红外光谱技术在改性双基推进剂快速分析中的应用研究[D].南京:南京理工大学,2013.
- [6] 程士超,蔺向阳,李燕,等.基于 NIR 光谱的固体推进剂代用料混合特性[J].固体火箭技术,2016,39(3):373-377.
- [7] Nahla Rahoui, Bo Jiang, Hai Tao Pan, et al. Spectroscopy strategy for solid propellants quality control[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2016, 51(5):431-450.
- [8] Jose I. S. Oliveira, Darci C. Pires, Milton F. Diniz, et al. Determination of primary amine content in bonding agent used in composite solid propellants[J]. Propellants Explos. Pyrotech., 2014(39):538-544.
- [9] 王菊香,邢志娜,申刚,等.光谱预处理和波长选择对混胺燃料各指标近外光谱定量分析结果的影响比较[J].计算机与应用化学,2013,30(1):39-42.
- [10] 张晓东.谱图数据分析方法及平台实现[D].北京:北京化工大学,2017.