

近红外光谱分析技术在液体推进剂分析中的应用

王菊香 申 刚 邢志娜

(海军航空工程学院机械工程系 烟台 264001)

摘 要 以混胺各项组成和性质的分析为例,研究了近红外分析技术在液体推进剂分析中的应用。用偏最小二乘法线性回归分析建立了混胺各组成和性质的校正模型。将近红外法测定结果与标准方法测定结果进行了比较,对光谱测量的重复性进行了考察。总结了这种分析方法在液体推进剂中的应用特点。

关键词 混胺 近红外光谱 化学计量学 回归分析 液体推进剂

Application of Near Infrared Spectroscopy in Liquid Propellant Analysis

Wang Juxiang, Shen Gang, Xing Zhina

(Department of Mechanical Engineering, Naval Aeronautical Engineering Institute, Yantai 264001)

Abstract The application of near infrared (NIR) spectroscopy in liquid propellant was studied for example of analysis of all compositions and character in mixed amines. The calibration models were determined with partial least square regression. The result predicted by NIR method was compared with that by standard method, the repeatability of NIR results was reviewed. The characteristics of NIR in liquid propellant are summarized and particular advantages of NIR in liquid propellant are pointed out.

Key words Mixed amines, Near infrared spectroscopy, Chemometrics, Regression analysis, Liquid propellant

近红外光谱技术是近几年迅速崛起的分析测试技术,它具有不经处理直接测量、操作方便、分析快速、无污染等特点。利用化学计量学方法,在几分钟内就能同时得到样品的多个性质数据,它的应用带来了分析工作效率的革命。目前近红外光谱技术在石油工业领域的应用比较广泛^[1~5],还未应用到液体推进剂领域。本文以混胺各项指标的测定分析了近红外光谱技术在液体推进剂领域的应用。

1 近红外分析方法的原理

近红外光谱主要是含 X—H(X=C、N、O)基团的样品在中红外区域基频振动的倍频和合频吸收。多数液体推进剂都含有这些基团(如表 1 所示),这就为近红外光谱定量分析液体推进剂奠定了理论基础。有些性质虽然与近红外光谱无直接关系,但与组成密切相关,所以密度、冰点等的性质也可通过光谱的变化进行分析。

王菊香 女, 32 岁, 硕士, 讲师, 从事液体推进剂分析的教学和科研工作。

2003-03-31 收稿, 2003-08-13 修回

一种组分一般不止含有一个基团,因此不能用某一特征峰进行定量分析,也就是说,近红外光谱的基团含量信息与其待测组分含量和性质指标之间难以用一简单数学关系式来定量描述。近红外光谱定量分析必须运用全谱和特定区间谱图的光谱数据,用化学计量学方法,建立光谱数据和基础数据的校正模型,再利用模型进行未知样品的定量分析。

表 1 液体推进剂的种类和成分

Tab.1 Species and elements of liquid propellant

名称	混胺	偏二甲肼	胺肼	烃类燃料	肼	硝酸丙酯	混脂燃料
主要成分	三乙胺/ 二甲苯胺	偏二甲肼	二乙三胺/ 偏二甲肼	碳氢化合物	肼	硝酸丙酯	1,2-丙二醇二硝酸酯/ 癸二酸二丁酯
含有基团	C-H、N-H	C-H、N-H	C-H、N-H	C-H	N-H	C-H	C-H

2 混胺的近红外光谱分析

混胺的组成和性质指标如表 2 所示,选择 31 个组成范围宽、分布均匀的不同样品组成校正样品集,并采用表 2 所示标准方法获得各项指标基础数据。采用波长范围为 700~1100nm 的短波近红外光谱仪对混胺的各项指标进行了分析。

表 2 混胺的分析指标和分析方法

Tab.2 Analytical indicatrix and analytical methods of mixed amine

项目	使用技术指标	分析方法
密度/(g • cm ⁻³)	0.839~0.859	密度计法
水分含量/(wt)%	≤0.5	气体容量法
三乙胺含量/(wt)%	50.0±2.0	返滴定电位分析法
二甲苯胺含量/(wt)%	50.0±2.0	返滴定电位分析法
二乙胺含量/(wt)%	≤1.6	分光光度法

2.1 光谱采集

仪器预热恒温至 37±0.3℃,测量池恒温至 25±0.3℃,将试样放入测量池预热稳定 10min,以空气为参比进行光谱扫描,谱图如图 1 所示。

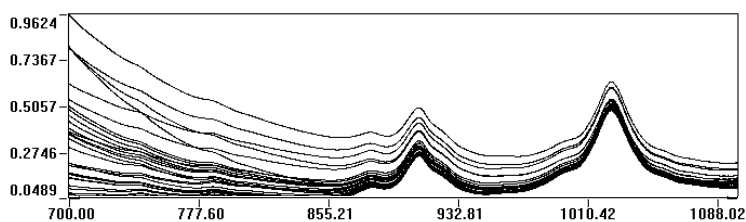


图 1 混胺的近红外光谱图

Fig.1 NIR spectroscopy of mixed amine

2.2 建立模型

为了消除噪声和基线漂移等影响,需对光谱进行平滑和求导数等基线处理;为了提高光谱数据与基础标准数据的相关性,即使预测值更接近标准值,还需选择光谱区间,剔除由于噪音、颜色等相关性不好光谱区间的影响。运用化学计量学方法,采用偏最小二乘的线性回归分析方法,建立光谱数据与标准数据的相互依存关系。采用交叉验证法^[6]得到的预测残差平方和(PRESS)

确定最佳主因子(PRESS 最小处为最佳主因子), 然后根据确定的最佳主因子查看预测值与标准值的相关系数(R^2)和预测值的标准偏差(SEP)。图 2、图 3 分别为三乙胺和二甲苯胺的 PRESS 曲线和相关曲线。通过对图谱进行多次基线处理、光谱区间选择, 根据 PRESS、 R^2 、SEP 等可确定最佳校正模型。表 3 为混胺所有指标的最佳校正模型。

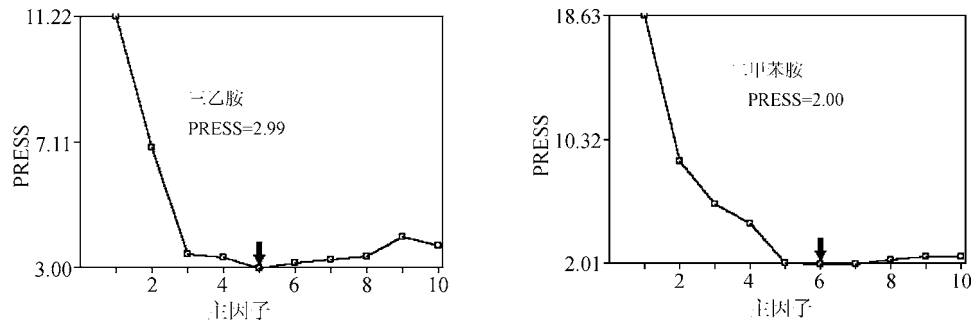


图 2 交互验证偏差平方和随主因子的变化
Fig.2 Changes of PRESS obtained by cross validation with factor number

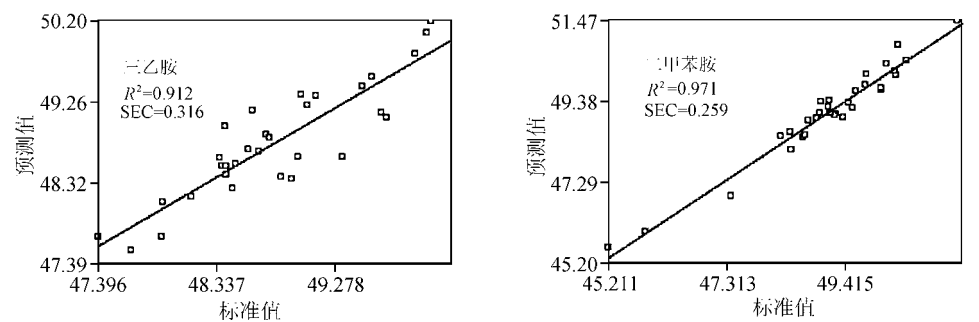


图 3 三乙胺和二甲苯胺标准测定值与光谱预测值的相关曲线
Fig.3 Correlation curves of trimethylamine and xylydine determined by NIR and ASTM standard test

表 3 混胺各项指标的校正模型
Tab.3 Calibration model of all mixed amine indicatrix

组分	基线处理方法	光谱区间(点)	最佳主因子	R^2	PRESS	SEP
密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	二阶微分, 平滑 9 点	950~1778	5	0.8250	0.00002	0.0009
水分/(wt)%	二阶微分	1040~1700	6	0.9868	0.035	0.034
三乙胺、二乙胺/(wt)%	二阶微分, 平滑 9 点	918~1700	5	0.9118	2.99	0.316
二甲苯胺/(wt)%	二阶微分	865~1800	6	0.9711	2.01	0.259
二乙胺/(wt)%	二阶微分	1010~1840	5	0.8359	0.097	0.060

2.3 准确性和重复性

表 4 近红外分析方法与标准方法测定值比较
Tab.4 Comparison for NIR and standard test

编号	密度/(g · cm ⁻³)			水分/(wt)%			三乙胺/(wt)%			二甲苯胺/(wt)%			二乙胺/(wt)%			
	标准方法	CCD-NIR	偏差	标准方法	CCD-NIR	偏差	标准方法	CCD-NIR	偏差	标准方法	CCD-NIR	偏差	标准方法	CCD-NIR	偏差	
1	0.849	0.850	-0.001	0.480	0.478	0.002	49.01	49.30	-0.29	49.39	49.05	0.24	0.41	0.41	0	
2	0.853	0.853	0	0.430	0.406	0.024	48.85	48.58	0.27	50.51	50.47	0.04	0.61	0.61	0	
3	0.851	0.851	0	0.215	0.204	0.011	49.65	49.39	0.26	49.62	49.62	0	0.55	0.58	-0.03	
4	0.854	0.854	0	0.170	0.187	-0.017	47.91	48.09	-0.18	51.42	51.39	0.05	0.75	0.79	-0.04	
5	0.852	0.850	-0.002	0.551	0.528	0.023	49.13	49.28	-0.15	49.23	49.09	0.14	0.51	0.48	0.03	
标准方法要求			0.001	平行偏差			0.02	平行偏差			0.3	平行偏差			0.5	0.05
的平行偏差																

使用上述建立的模型预测验证集中 5 个样品的性质, 并将其预测结果与标准方法测定结果进行比较, 列入表 4 中。由表 4 可看出, 两种方法的偏差基本上在标准方法要求的平行差之内, 所建模型完全满足混胺化验的要求。为了检验仪器的稳定性和测定结果的重复性, 对 2 号样品进行多次测定, 结果如表 5 所示。从表 5 可看出, 近红外光谱分析方法自身的重现性较好, 与标准方法的重现性相比基本符合测定要求。

表 5 近红外分析方法的重复性实验

Tab.5 Repeatability test of NIR

序号	密度 /(g · cm ⁻³)	与均值差	水分(wt)%	与均值差	三乙胺 /(wt)%	与均值差	二甲苯胺 /(wt)%	与均 值差	二乙胺 /(wt)%	与均 值差
1	0.853	0	0.406	-0.005	48.58	-0.11	50.47	-0.08	0.61	0
2	0.852	-0.001	0.422	0.011	48.65	-0.04	50.53	-0.02	0.64	0.03
3	0.852	-0.001	0.411	0	48.83	0.14	50.79	0.24	0.59	-0.02
4	0.853	0	0.415	0.004	48.60	-0.09	50.50	-0.05	0.58	-0.03
5	0.853	0	0.409	-0.002	48.77	0.08	50.61	0.06	0.63	0.02
6	0.853	0	0.404	-0.007	48.72	0.03	50.38	-0.17	0.58	-0.03
均值	0.853		0.411		48.69		50.55		0.61	

3 近红外光谱分析在液体推进剂中应用的优点

由混胺各项指标的测定可看出, 用近红外光谱技术进行液体推进剂分析有独特的优越性。

(1) 快速高效。常规分析需要 3~5d 时间才能完成的分析, 近红外光谱分析在几分钟内就可以同时完成样品的多个组成或性质指标的测定, 完全满足现代作战对技术保障的快速要求。

(2) 无污染, 无毒害。多数液体推进剂有毒, 易挥发, 用光谱测量时所用样品量很少(不到 10mL), 而且几乎不需对分析样品进行处理, 大大减少了环境污染, 同时也可有效地防止大量、长时间接触液体推进剂造成对人体的伤害。

(3) 设备仪器少, 测量过程简单。常规液体推进剂化验需要许多仪器设备、试剂等, 在野战现场很难展开, 而且分析费事、费时, 满足不了现场分析的要求。近红外光谱分析只需光谱仪、微机、比色池, 不需对样品进行处理, 取样量少, 完全可以做成化验方仓, 随时随地进行野战现场化验。

(4) 分析准确度高, 重现性好。

(5) 实时在线分析。将适当的传感器或测样探头直接插入到液体推进剂槽罐中确定样品的组成和性质数据, 不仅不用取样、装样, 而且实现了真正意义的野战实时分析, 使现代作战的化验技术保障进入全新的阶段。

参考文献

- [1] I Ziberman, J Bigman, I Sela et al. Hydrocarbon Processing, 1996, 75 (5): 91~97.
- [2] S J Choquette, S N Chesler, D Duewer. Anal. Chem., 1996, 68 (20): 352~355.
- [3] 岳军奇, 袁洪福, 陆婉珍. 分析化学, 1998, 26 (5): 603~606.
- [4] 史永刚, 冯新沪, 李子存. 化学通报(网络版), 2000, c00012.
- [5] 袁洪福, 陆婉珍. 石油炼制与化工, 2000, 29 (9): 47~50.
- [6] 陆婉珍, 袁洪福, 徐广通. 现代近红外光谱分析技术. 北京: 中国石油出版社, 2000: 105~164.