# 硝基氧化剂的N2O4含量的近红外光谱定量分析

来源：网络 作者：风华正茂 更新时间：2024-01-08

*近年来，有较多的针对各种化学计量学方法在近红外分析中的应用研究报道，取得较好的测定效果， 下面是小编搜集整理的一篇探究近红外光谱定量的论文范文，供大家阅读查看。 硝基氧化剂是常用的液体推进剂,硝基氧化剂主要是由浓硝酸和四氧化二氮组成的无...*

近年来，有较多的针对各种化学计量学方法在近红外分析中的应用研究报道，取得较好的测定效果， 下面是小编搜集整理的一篇探究近红外光谱定量的论文范文，供大家阅读查看。

硝基氧化剂是常用的液体推进剂,硝基氧化剂主要是由浓硝酸和四氧化二氮组成的无机混合物,使用前需要检测其组成指标.[1]由于常规的标准方法操作复杂、费时并且有毒性,急待找到一种快速、有效的分析方法.近红外光谱(Nearinfraredspectroscopy,NIRS)分析技术是近年来迅猛发展起来的一种快速检测技术,是目前较为先进的过程分析技术之一,该技术分析速度快、准确,多项性质指标只需在几分钟之内就能同时检测完成.

近红外光谱分析技术主要研究分子中单个化学键包括C-H(甲基、亚甲基、甲氧基、羧基、芳基等),羟基O-H,巯基S-H,胺基N-H等含氢基团的基频振动的倍频和合频信息.[2]

上述近红外光谱能够检测的那些基团主要包含于有机物中,因此目前报道的近红外光谱分析技术应用对象多是指有机物.由于无机物的内部结构与有机物的不同,一般情况下无机成分很难产生明显的近红外响应.[3]

但随着近红外光谱分析技术的进一步研究,已有报道通过无机元素与样品中有机分子相互作用或者无机元素的含量与某些有机组分含量之间的高度相关性实现了无机微量成分的近红外光谱分析.[4-5]由于近红外光谱重叠严重,因此在进行定量分析中必须使用化学计量学技术来提取相关信息.化学计量学方法是光谱定性定量分析的关键.[6-7]

近年来,有较多的针对各种化学计量学方法在近红外分析中的应用研究报道,取得较好的测定效果.[8-10]偏最小二乘法(PLS)是最常用的化学计量学方法之一.PLS能克服光谱数据间的共线,对用于建模的波长数没有限制,为了不丢失光谱的信息,PLS甚至可用全部光谱数据建模.以往研究表明,通过PLS建立NIR光谱预测模型可以测定红烟硝酸的四氧化二氮含量,但预测精度较低,[11]说明建模方法有待提高.随着对PLS方法的深入研究和应用,通过特定方法筛选特征波长或波长区间,使用光谱中那些与待测组分属性相关性好、有效信息量大的谱段进行建模,有可能得到更好的定量校正模型.[12]波长选择一方面可以简化模型,更主要的是由于不相关或非相关变量的剔除,获得比传统的基于全谱的偏最小二乘算法更优的预测精度.

本文利用硝基氧化剂特有的N-O键、N=O键在近红外光谱区域的振动特点,[13]采用基于间隔组合的改进型偏最小二乘法进行建模变量选择,对硝基氧化剂的四氧化二氮含量进行近红外光谱技术定量分析研究,为实现该类无机物的快捷、准确化验分析找到一种新的方法和技术.

1实验过程

1.1实验仪器

本实验采用NIR-202\_近红外光谱仪(北京英贤仪器有限公司),光谱范围9090.9cm-1~14285.7cm-1,波长重现性0.05nm(10次连续扫描),吸光度重复性0.0005AU,5cm石英样品池,CCD检测器,采样点数为202\_点.四氧化二氮含量的常规标准方法采用氧化还原滴定法.

1.2NIR建模过程

由于硝基氧化剂是专用物品,所以共采集40个样本.按照K-S分类选取34个样本作为校正集,用于预测模型的建立,剩余6个样本作为验证集,不参与建模.通过光谱预处理对样品的原始光谱进行优化处理后,采用间隔组合偏最小二乘法(icPLS)对样品的预处理光谱进行谱段优选.即针对原始NIR光谱以一定合适的窗口宽度将所得的整个NIR分为n个区间,对n个光谱区间分别建立PLS模型,通过比较每个区间最佳的PLS校正模型的RMSEC和Rc2选取特征谱区区间,以预测均方根误差(RMSEP)为判断依据,确定参与建模的特征光谱区间,将特征谱区进行组合参与最终建模,用于测定样品.

2结果与讨论

2.1NIR光谱分析

由于硝基氧化剂的成分中有N2O4,而N2O4又是以二氧化氮(NO2)和四氧化二氮的平衡混合物的形式存在.都存在N-O键、N=O键、N-N键的对称伸缩、不对称伸缩、弯曲振动,其伸缩振动基频吸收较强,响应区域的波数多在1000cm-1~2000cm-1范围内.[14]根据NO2在中红外区域的光谱吸收特点,可推知NO2和N2O4的二级、三级倍频和合频在短波近红外区应有较强的吸收.只是由于近红外光谱是各种基团共同影响形成的吸收,从而形成的有效吸收峰是一个馒头峰,硝基氧化剂的NIR光谱见图1.

2.2分区建模

为了有效提取样品信息,去掉光谱前面的28个光谱采集点和后面的26个光谱采集点,用于建模分析的光谱范围为9100cm-1~14200cm-1,共包括1948个光谱采集点.

光谱分区选择的间隔宽度是非常重要的一个参数,对模型的预测精度有较大影响.需要注意的是,当划分区间太小时,有可能造成过大的计算量甚至退化为基于全谱的偏最小二乘算法;当划分区间过大,又无法选择有效的波段,失去了优化的意义.按照经验规则,划分区间的总数一般不超过总变量的均方,即本文划分区间的总数不超过(1948)0.5=44.因此,最终确定以45个光谱点为单位将建模光谱区间分为43个区间,对每个区间分别建立最优PLS校正模型,得到43个区间校正模型,同时对全谱和采取自动设定光谱相关系数阈值建立PLS校正模型,以下简称全谱PLS模型和自动阈值PLS模型.每个模型的校正相关系数Rc2数值的大小比较如表1所示,相对校正偏差RMSEC数值的大小比较如表2所示.表1中的Rc2按照数值大小依次由小到大排序,表2中的RMSEC按照数值大小依次由大到小排序.由表1和表2可知,全谱PLS模型和自动阈值PLS模型的Rc2分别为0.7021和0.6883明显高于各个分区模型,同时RMSEC分别等于0.32和0.30明显小于各个分区模型的值.对于所选择的单个信息区间模型预测精度都差于全谱模型的现象,表明需要分析的信息分布在整个光谱区域,单一区间所承载的信息量较少,需要进行区间选优和组合.

2.3间隔组合PLS建模

依据全谱模型的RESEC的大小,选择RESEC接近0.32的光谱区域,并将所有选中的光谱波段用于建立基于间隔组合的偏最小二乘校正模型,简称icPLS,具体的模型参数见表3.由表3可知,间隔组合建立的校正模型明显优于各个分区模型,极大提高了校正模型的预测能力.为了进一步验证icPLS模型的预测性能,将其与全谱PLS模型进行比较.图2是两种算法性能的比较图.icPLS算法模型的相对预测偏差RMSEP只有0.26,预测相关系数Rp2达到0.8406.可以看出,icPLS算法优于全谱PLS算法,预测性能提高了26%,较大地提高了光谱信息的相关性.icPLS模型预测精度较全谱有较大提高,揭示了所选择的信息区间克服了多重线性问题,承载了最大信息变量,同时说明icPLS对信息区间筛选和优化效果明显.

3结论

本文采用icPLS建模方法对硝基氧化剂的四氧化二氮含量的快速测定进行研究.基于全谱响应的传统光谱定量分析法充分利用了被测组分的信息,对于普通有机物样品,一般能得到好的预测模型.但对复杂样品,光谱数据常受各种干扰,加之变量之间的共线性,特别是对在近红外区域信息量不丰富的无机物,基于全谱的方法就不能得到理想的预测模型.icPLS方法通过建模谱区的选择、合并技术,能够提取有效信息,降低空间维度,极大地增强NIR数据的有效信息率,提高光谱的分辨率,节省建模时间及费用,提高近红外光谱定量分析方法的实用性.结果表明,icPLS预测模型的RMSEC和RMSEP比全谱预测模型均较低,预测性能提高了26%,实现了硝基氧化剂的四氧化二氮含量的快速准确测定.由此可知,针对建立复杂样品且光谱信息关联性较弱的情况,icPLS算法优于全谱PLS算法.该方法的应用对于近红外区域信息量不丰富的无机物的近红外定量分析模型具有重要参考价值.

参考文献

[1]李亚裕.液体推进剂[M].北京:中国航天出版社,202\_,09:99-101.

[2]陆婉珍,袁洪福,徐广通.现代近红外光谱分析技术[M].北京:中国石油出版社,202\_,4:146-147.

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！