光学学报

基于太赫兹光谱的高氯酸铵含水率预测模型

罗力川 1,3 ,邓琥 2,3 ,刘泉澄 2,3 ,陈林宇 2,3 ,李占锋 1,3 *

1西南科技大学制造科学与工程学院,四川 绵阳 621010;

²西南科技大学信息工程学院,四川 绵阳 621010;

3特殊环境机器人技术四川省重点实验室,四川 绵阳 621010

摘要 现行的高氯酸铵水分含量检测方法难以满足快速、安全的检测需求。采用太赫兹时域光谱技术检测样本的时域光谱,并提取出折射率和吸收系数。根据朗伯-比尔定理和有效介质理论,构造了基于吸收系数的含水率预测模型;根据有效介质理论和等光程,构造了基于折射率的含水率预测模型,这两种模型需要称量样本质量。此外,提出一种结合吸收系数和折射率的新型含水率预测模型,在保证测量精度的条件下,不需要称量样本的质量。实验结果表明:当同组样本的含水率(水分质量分数)在1%以下时,吸收系数和折射率与含水率之间的决定系数均大于0.995;当含水率在0.1%以下时,决定系数在0.95左右,三种预测模型的预测均方根误差均在0.05%以内。不同组样本的预测含水率与实测含水率之间存在基线偏移,这很可能是样本制备差异引起的。研究表明,所提方法为高氯酸铵和类似固体粉末中的水分含量检测提供了快速、无损、安全和高精度的检测方法。

关键词 光谱学,太赫兹时域光谱技术,高氯酸铵含水率,吸收系数,折射率,预测模型

中图分类号 O443.4 文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1130001

Ammonium Perchlorate Water Content Prediction Models Based on Terahertz Time-Domain Spectroscopy

Luo Lichuan^{1,3}, Deng Hu^{2,3}, Liu Quancheng^{2,3}, Chen Linyu^{2,3}, Li Zhanfeng^{1,3*}

¹ School of Manufacturing Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China;

² School of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China;

³ Sichuan Province Key Laboratory of Robot Technology Used for Special Environment, Mianyang, Sichuan 621010. China

Abstract The current ammonium perchlorate water content detection methods are difficult to meet the rapid and safe detection requirements. The time domain spectra of samples were first measured by the terahertz time domain spectroscopy technique and then the refractive index and the absorption coefficient were extracted. According to the Lambert-Beer law and the effective medium theory, the water content prediction model based on absorption coefficients was constructed. Simultaneously, according to the effective medium theory and the equal optical paths, the water content prediction model based on refractive indexes was constructed. These two prediction models both need to weigh the samples. In addition, this paper proposed another new water content prediction model based on absorption coefficients combined with refractive indexes, which does not need to weigh the samples under the condition of ensuring the measurement accuracy. The experimental results showed that when the water mass

基金项目: 国防基础科研项目(JCKY2018404C007)、国防技术基础项目(JSZL2017404A001,JSZL2018204C002)、四川省科技厅重点研发项目(2019YFG0114)

^{*} **E-mail**: 109181294@qq. com

fractions of the samples in the same group were below 1%, the determination coefficients between water content and absorption coefficient or refractive index were both greater than 0.995. In contrast, when their water mass fractions were below 0.1%, the determination coefficients were around 0.95. The root mean square errors of prediction for these three models were all within 0.05%. The baseline shift between the predicted and measured water contents for different groups of samples is probably caused by the difference in sample preparation. The study shows that the proposed method provides a rapid, nondestructive, safe and high precision detection method for the detection of water contents in ammonium perchlorate and similar solid powder.

Key words spectroscopy; terahertz time domain spectroscopy; water content in ammonium perchlorate; absorption coefficient; refractive index; prediction model

OCIS codes 300.6495; 070.4790; 160.4760

1 引 言

高氯酸铵(ammonium perchlorate, AP)是一种强氧化剂,含氧量高且不含重金属离子,具有良好的工艺性能、较高的热安定性和化学安定性等优点,被广泛用作烟火药、爆破炸药、固体火箭推进剂等含能材料中的氧化剂^[1]。AP具有极强的亲水性,但水分会对含能材料的燃烧能量释放、燃烧速度、力学性能以及机械感度等造成不利的影响^[2-3]。因此,国家军用标准GJB 617A-2003 规定,AP含水率是材料应用的必检指标。

在现行 GJB 617A-2003 中, AP 含水率的 检测方法主要有烘箱法和卡尔·费休法。烘箱法 作为水分检测的标准方法,最大缺陷在于分析 耗时长(105 ℃,3 h),而卡尔·费休法具有破坏 性,且操作繁琐、费时。AP 在生产、存储、运输 和使用过程中均面临水分检测的需求,上述两种 方法的检测周期较长,难以满足实时应用需求, 因此快速、无损、准确的检测技术对于 AP 质量 控制和检测具有重要意义。

水分含量的快速、无损检测技术主要有高光谱成像技术^[4]、近红外光谱技术^[5]、低场核磁共振技术^[6]、太赫兹时域光谱技术等。太赫兹是指频率范围为 0.1~10.0 THz 的电磁波,频率介于微波频率和红外波频率之间,波长为 0.03~3.00 mm,光子能量为 0.414~41.400 meV。水分子的运动模式如氢键重排、平动和转动的弛豫时间处于皮秒、亚皮秒量级,正好处于太赫兹波段,因此水分对太赫兹波有极强的吸收。同时,太赫兹光谱技术具有无损、快速、

安全的优点,且信噪比高,因此其被应用于水分 含量检测领域。此外,研究者开展了青霉素类 药物[7]、农药[8]的定量和定性分析,太赫兹光谱 技术在物质的识别和定量分析领域中具有巨大 的应用潜能。目前,研究者已经开展了植物叶 片[9-12]、土壤[13]、牛物[14-15]、木材[16-17]等物质中 的水分含量检测研究,采用偏最小二乘法、主成 分分析法、支持向量机等回归分析方法,建立了 光学参数与含水率之间的关系[9-10,12],但是未 从原理上阐明太赫兹光学特性与含水率的关 系。基于朗伯-比尔定律和有效介质理论的含 水率预测模型的研究[11,13-14,16-19],从原理上阐述 了光学参数和含水率之间的关系,但针对不同 研究对象建立的预测模型有所差异,不能直接 作为本文的含水率预测模型。此外,以上研究 对象主要为有机生物,未涉及到低含水率(水分 质量分数小于1%)的固体粉末。

针对 AP 晶体粉末,制备了低含水率(水分质量分数小于 1%)的高精度 AP 样本,并提取出样本在太赫兹波段的吸收系数和折射率;构建了三种含水率(水分质量分数,全文同)预测模型,并分析对比模型的预测效果。其中,结合吸收系数和折射率的新型预测模型能在保证测量精度的条件下,无需称量样本的质量。

2 实验部分

2.1 实验器材

实验主要器材有:飞秒激光器、太赫兹时域 光谱系统、空压机、干燥机、真空干燥箱、天平、 钢模(直径为 40 mm)、定制聚四氟乙烯 (PTFE)样本盒、定制不锈钢夹具和 AP(粒径 小于 34 μm)。PTFE 样本盒及其不锈钢夹具 如图 1 所示。



图 1 PTFE 样本盒及其不锈钢夹具

Fig. 1 PTFE sample cell and its stainless steel fixture

2.2 AP 样本的制备及测试

- 1) 称量 5 g 干燥 AP,利用压片机(载荷为 5×10^3 kg,保压 3 min)将其压制成直径为 40 mm 的薄片。
- 2) 称量 AP 薄片(精度为 0.00003 g)的质量。
- 3) 采用均匀喷雾的方法将样本的含水率增加至 2% 左右,用保鲜膜包裹装有样本的 PTFE 样本盒,并放入 50 $^{\circ}$ 的干燥箱(12 h),加快水分在 AP 中的扩散速度,保障样本水分分布的均匀性。
- 4)取出样本盒,打开保鲜膜,待样本盒温度降至室温,称量质量并记录,估算含水率。若含水率大于1.2%,开盖脱水,直至含水率在1.2%左右,静置2h。
- 5) 打开飞秒激光器,预热 1 h;设置太赫兹 时域光谱系统参数,开启空气干燥装置,使湿度 显示为 0。
- 6)测量样本的太赫兹时域光谱,取测量前 和测量后样本质量的平均值为样本质量。
- 7) 打开样本盒盖,将样本放入烘箱,控制干燥时间和温度,获得不同含水率的样本,并静置1h。
- 8) 反复循环步骤 6) 和步骤 7),直至样本质量不再变化,再以 105 ℃将样本烘干至质量不变,测量干燥 AP 样本的太赫兹时域光谱。

基于烘箱法的 AP 含水率定标模型表达式为

$$P_{\text{water}} = \frac{m_{\text{water}}}{M_{\text{all}}} = \frac{m_{\text{water}}}{m_{\text{AP}} + m_{\text{water}}}, \quad (1)$$

式中: P_{water} 为含水率; M_{all} 、 m_{water} 和 m_{AP} 分别 为含水 AP 样本、水分和干燥 AP 样本的质量。 采用天平称量 M_{all} 和 m_{AP} 。

2.3 太赫兹时域光谱系统的原理

采用透射式太赫兹时域光谱系统,其光路原理如图 2 所示,其中 M1~M9 为反射镜。为了提高太赫兹波与被测样本的作用面积,本文采用直径为 25 mm 的平行太赫兹波与样本相互作用,采用的太赫兹时域光谱系统的有效频段为 0.2~2.5 THz。

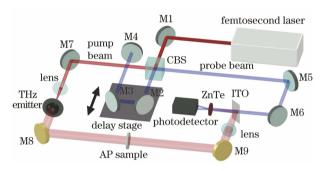


图 2 太赫兹时域光谱系统的光路原理图

Fig. 2 Schematic of optical path for THz-TDS

飞秒激光器产生的飞秒激光经 M1 和偏振分束棱镜(CBS)后被分为两束光波:探测光和泵浦光。泵浦光经过 M7 和透镜(Lens)后聚焦到光电导天线(THz emitter)上产生太赫兹波,太赫兹波经过半球硅透镜后变成平行光束,再经过 M8、含水 AP 样本(AP sample)、M9、透镜和导电玻璃(ITO)后聚焦到光电晶体(ZnTe)上。探测光经过时间延迟系统(Delay stage)、M5、M6、ITO 和 ZnTe 后,光 电 探 测 器(Photodetector)获得被测样本的太赫兹时域光谱。

2.4 光学参数的提取原理

采用透射式太赫兹时域光谱系统,分别获得空夹具盒和样本的太赫兹时域光谱。通过快速傅里叶变换,获得太赫兹频域光谱。采用Dorney等^[20-21]提出的方法进行数据处理,得到的样本吸收系数和折射率分别为

$$n(\omega) = 1 + \varphi(\omega) \cdot \frac{c}{\omega' d},$$
 (2)

$$a(\omega) = \frac{2}{d} \ln \left\langle \frac{4n(\omega)}{T(\omega) [1 + n(\omega)]^2} \right\rangle, \quad (3)$$

式中: $n(\omega)$ 为实折射率; $a(\omega)$ 为吸收系数; ω 为 频率; ω' 为角频率;c为光速;d为样本厚度; $\varphi(\omega)$ 和 $T(\omega)$ 分别为含水 AP 和 PTEF 样本的 太赫兹光谱的相位之差和振幅之比。

3 AP 含水率预测模型

3.1 含水 AP 样本的等效模型

含水 AP 样本可看作为由空气、AP 和水分均匀混合组成的混合样本,根据有效介质理论,含水 AP 样本的厚度可等效为混合物各组成部分各自的等效厚度之和,其等效模型如图 3 所示。

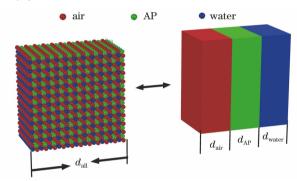


图 3 基于有效介质理论的等效模型

Fig. 3 Equivalent model based on effective medium theory

3.2 基于吸收系数的含水率预测模型

朗伯-比尔定律是光吸收的基本定理,其物理机理为: 当一束平行单色光垂直通过某一均匀非散射的吸光物质时,吸光度 $A(\omega)$ 与吸光物质的浓度 c_a 、吸收层厚度 b 呈正比,表达式为

$$A(\omega) = \lg[1/T(\omega)] = \varepsilon(\omega)bc_a$$
, (4)
式中: $\varepsilon(\omega)$ 为摩尔吸光系数,它与吸收物质的
性质和入射光的频率 ω 有关(L• mol^{-1} • cm^{-1}); b 为厚度(cm); c_a 为浓度(mol • L^{-1})。

当吸光物质为纯净物,即仅包含一种物质时,则该物质的浓度 c_a 为定值,其 $\varepsilon(\omega)$ 也为定值,则可将(4)式转化为

$$A(\omega) = \varepsilon(\omega)c_ab = \alpha(\omega)b,$$
 (5)

式中: $\alpha(\omega) = \varepsilon(\omega) c_a$ 。因此, 当吸光物质仅包含一种物质时, 吸光物质的吸光度和其厚度 b呈正比。

因此,根据朗伯-比尔定律和有效介质理 论,均匀混合的含水 AP 样本的吸光度等于含 水 AP 样本的吸收系数与其厚度之积,也可表 示为

$$A_{\text{mix}}(\omega) = \alpha_{\text{mix}}(\omega)d_{\text{all}} = \alpha_{\text{water}}(\omega)d_{\text{water}} + \alpha_{\text{AP}}(\omega)d_{\text{AP}} + \alpha_{\text{air}}(\omega)d_{\text{air}},$$
 (6)

$$d_{\text{all}} = d_{\text{AP}} + d_{\text{water}} + d_{\text{air}}, \qquad (7)$$

$$M_{\rm all} = \pi r^2 d_{\rm AP} \rho_{\rm AP} + \pi r^2 d_{\rm water} \rho_{\rm water}, \quad (8)$$

$$P_{\text{water}} = \frac{\pi r^2 d_{\text{water}} \rho_{\text{water}}}{M_{\text{all}}}, \qquad (9)$$

式中: d_{water} 为水分的等效厚度; d_{AP} 为 AP 的等效厚度; d_{air} 为空气的等效厚度; P_{water} 为含水率; $\alpha_{\text{air}}(\omega)$ 为空气的吸收系数, $\alpha_{\text{air}}(\omega)$ =0。联合(6) \sim (9)式,得到样本含水率计算公式为

$$P_{
m water} = rac{\pi r^2 d_{
m all} lpha_{
m mix}(\omega)
ho_{
m water}
ho_{
m AP} - lpha_{
m AP}(\omega) M_{
m all}
ho_{
m water}}{M_{
m all} \left[lpha_{
m water}(\omega)
ho_{
m AP} - lpha_{
m AP}(\omega)
ho_{
m water}
ight]},$$

式中: d_{all} 为 AP 样本的混合厚度;r 为 AP 样本的实测直径; ρ_{AP} 和 ρ_{water} 分别为 AP 和水的密度; $\alpha_{mix}(\omega)$, $\alpha_{AP}(\omega)$, $\alpha_{water}(\omega)$ 分别为含水 AP 样本、AP 和水分的吸收系数; M_{all} 为含水 AP 样本的质量。 M_{all} 可通过天平称量获得, $\alpha_{mix}(\omega)$ 可通过测量含水 AP 样本太赫兹时域光谱计算获得。结合(6)~(9)式, $\alpha_{AP}(\omega)$ 可通过干燥 AP 样本的太赫兹时域光谱计算获得, $\alpha_{water}(\omega)$ 可通过含水 AP 样本的太赫兹光谱计算获得, $\alpha_{water}(\omega)$ 可通过含水 AP 样本的太赫兹光谱计算获得, $\alpha_{water}(\omega)$ 可通过含水 AP 样本的太赫兹光谱计算获得, $\alpha_{water}(\omega)$ 可通过含水 AP 样本的太赫兹光谱计算获得,计算表达式分别为

$$\alpha_{\rm AP}(\omega) = \frac{\alpha_{\rm mix}(\omega) d_{\rm all}}{m_{\rm AP}/(\pi r^2 \rho_{\rm AP})}, \qquad (11)$$

$$lpha_{ ext{water}}(\omega) = rac{lpha_{ ext{mix}}(\omega) d_{ ext{all}} - lpha_{ ext{AP}}(\omega) m_{ ext{AP}}/(\pi r^2
ho_{ ext{AP}})}{(M_{ ext{all}} - m_{ ext{AP}})/(\pi r^2
ho_{ ext{water}})},$$

$$(12)$$

式中:mAP 为干燥 AP 的总质量。

3.3 基于折射率的含水率预测模型

由物理光学可知,等光程的物理意义为:无 论光波是在真空还是在介质中传播,只要其传 播时间相同,则其光程相同,即等光程。

根据有效介质理论和等光程,太赫兹波在含水 AP 样本中的传播时间和在等效后的模型中的传播时间是相同的,即均匀混合的含水

AP 样本的折射率与其厚度之积可表示为

$$n_{\text{mix}}(\omega) d_{\text{all}} = n_{\text{AP}}(\omega) d_{\text{AP}} + n_{\text{water}}(\omega) d_{\text{water}} + n_{\text{air}}(\omega) d_{\text{air}}, \qquad (13)$$

取空气折射率 $n_{air}(\omega) = 1$,联合(7) \sim (9)式和(13)式,得样本含水率计算公式为

$$P_{water} =$$

$$\frac{\pi r^2 d_{\text{all}} \rho_{\text{water}} \rho_{\text{AP}} \llbracket n_{\text{mix}}(\omega) - 1 \rrbracket + M_{\text{all}} \llbracket \rho_{\text{water}} - n_{\text{AP}}(\omega) \rho_{\text{water}} \rrbracket}{M_{\text{all}} \{ \rho_{\text{water}} \llbracket 1 - n_{AP}(\omega) \rrbracket + \rho_{\text{AP}} \llbracket n_{\text{water}}(\omega) - 1 \rrbracket \}}$$

(14)

式中: $n_{\text{mix}}(\omega)$ 、 $n_{\text{AP}}(\omega)$ 、 $n_{\text{water}}(\omega)$ 分别为含水 AP 样本、AP 和水分的折射率。 $n_{\text{mix}}(\omega)$ 可通过含水 AP 样本的太赫兹时域光谱计算获得。结合(13)式和(7)~(9)式, $n_{\text{AP}}(\omega)$ 可通过干燥AP 样本的太赫兹时域光谱计算获得, $n_{\text{water}}(\omega)$ 可通过含水 AP 样本的太赫兹时域光谱计算获得, $n_{\text{water}}(\omega)$ 可通过含水 AP 样本的太赫兹时域光谱计算获得,表达式分别为

$$n_{\rm AP}(\omega) = \frac{n_{\rm mix}(\omega)d_{\rm all} - d_{\rm air}}{m_{\rm AP}/(\pi r^2 \rho_{\rm AP})}, \qquad (15)$$

$$n_{\text{water}}(\omega) =$$

$$\frac{n_{\text{mix}}(\omega)d_{\text{all}} + \left[1 - n_{\text{AP}}(\omega)\right] \cdot (m_{\text{AP}}/\pi r^2 \rho_{\text{AP}}) - d_{\text{all}}}{(M_{\text{all}} - m_{\text{AP}})/(\pi r^2 \rho_{\text{water}})} - 1.$$

(16)

3.4 结合吸收系数和折射率的新型含水率预测 模型

在基于吸收系数的含水率预测模型和基于 折射率的含水率预测模型中,为了预测样本的 左右的梯度减小时,其吸收系数和折射率的减 小趋势显著,当含水率以 0.01%左右的梯度减 小时,其吸收系数和折射率的减小趋势不明显。

4.2 含水 AP 样本的含水率与光学参数的关系

从图 4 和图 5 可以看出,不同频率点的光 学参数与含水率之间的关系是一致的,因此本

4.3 模型验证和分析

4.3.1 同组样本含水率的预测结果分析

根据 3.2 节和 3.3 节提出的水分和 AP 的 吸收 系数 和折射率的提取方法,在 0.37511 THz 处,计算得出第一组样本的水分和 AP 的 平均吸收系数分别为 205 cm⁻¹ 和 5.35 cm⁻¹, 平均折射率分别为 2.85 和 2.491;计算得出第

含水率,需要称量 M_{all} ,得到 $\alpha_{\text{mix}}(\omega)$ 或 $n_{\text{mix}}(\omega)$ 。通过联合上述两个模型,得到一种结合 吸收系数和折射率的新型预测模型,该模型不 含参数 M_{all} ,即不需称量样本质量,其表达式为

$$P_{\text{water}} = \frac{d_{\text{water}} \rho_{\text{water}}}{d_{\text{water}} \rho_{\text{water}} + d_{\text{AP}} \rho_{\text{AP}}}.$$
 (17)

联合(6)、(7)、(13)、(17)式可得

$$P_{\text{water}} = A/(B+C), \qquad (18)$$

式中:

$$A = \rho_{\text{water}} \{ \alpha_{\text{mix}}(\omega) [n_{\text{AP}}(\omega) - 1] - \alpha_{\text{AP}} [n_{\text{mix}}(\omega) - 1] \}, \qquad (19)$$

$$B = \rho_{\text{AP}} \{ \alpha_{\text{water}}(\omega) [n_{\text{mix}}(\omega) - 1] - \alpha_{\text{mix}}(\omega) \}$$

$$\alpha_{\text{mix}}(\omega) [n_{\text{water}}(\omega) - 1], \qquad (20)$$

$$C = \rho_{\text{water}} \{ \alpha_{\text{mix}}(\omega) [n_{AP}(\omega) - 1] - \alpha_{AP} [n_{\text{mix}}(\omega) - 1] \}, \qquad (21)$$

4 结果与讨论

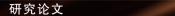
4.1 含水 AP 样本的太赫兹光谱

图 4、5 为二组样本的太赫兹光谱图。随着 AP 含水率的减少,太赫兹时域光谱峰值呈增 加和左移的趋势,且在相同频段内,其吸收系数 和折射率随含水率和频率的变化趋势基本相同。由于不同含水率 AP 样本的吸收系数和折射率在 0.20~0.45 THz 之间具有良好的变化趋势,因此选取 0.2~0.45 THz 作为样本的太赫兹光谱分析频段,当含水率以 0.1%

文仅随机选取 $0.2 \sim 0.45$ THz 之间的 0.37511 THz 进行分析。结果表明:在第一组样本(图 6)中,吸收系数和折射率及吸收系数和含水率之间的决定系数 R^2 分别高达 0.998 和 0.996,即使含水率在 0.1%以下, R^2 依然分别达到 0.994 和 0.971。第二组样本如图 7 所示,其决定系数 R^2 依然可观。

二组样本的水分和 AP 的平均吸收系数分别为 200 cm⁻¹ 和 4.97 cm⁻¹,平均折射率分别为 2.95 和 2.500。取水分和 AP 的密度分别为 1 g· cm⁻¹和 1.952 cm^{-1[1]},取样本直径和厚度分别为 2 cm 和 0.3 cm。

三种含水率预测模型公式表明,含水率预测模型皆为二元函数。基于吸收系数的预测模



第 41 卷 第 11 期/2021 年 6 月/光学学报

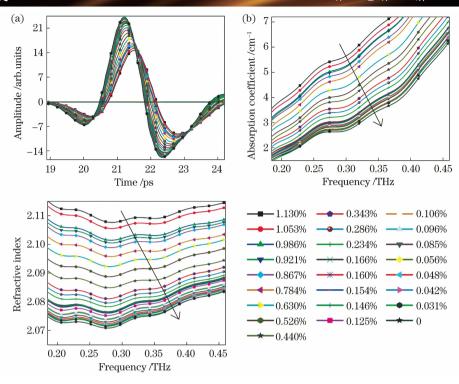


图 4 第一组样本的测试结果。(a)时域光谱;(b)吸收谱图;(c)折射率谱图

Fig. 4 Measurement results for first group of samples. (a) Time domain spectra; (b) absorption spectra; (c) refractive index spectra

型、基于折射率的预测模型和新型预测模型的自变量分别是 α_{mix} 和 M_{all} 、 n_{mix} 和 M_{all} 、 α_{mix} 和 n_{mix} ,因变量为含水率 P_{water} 。将第一组样本的光谱数据代入三种预测模型,预测结果如图 8 所示。

分别取 n_{mix} 、 α_{mix} 和 M_{all} 作为基于折射率的预测模型、基于吸收系数的预测模型和新型预测模型的 X 轴,取含水率 P_{water} 为 Y 轴。将第一组光谱数据代入三种预测模型(以第一组样本计算出的水分和 AP 的折射率和吸收系数为参数)中,预测结果如图 9 所示。将第二组光谱数据代入三种预测模型(以第二组样本计算出的水分和 AP 的折射率和吸收系数为参数)中,预测结果如图 10 所示。结果表明:在第一组样本中,基于吸收系数的预测模型、基于折射率的预测模型的预测均方误差(RMSEP)分别为 0.022%、0.043%和 0.025%;在第二组样本中,基于吸收系数的预测模型、基于折射率的预测模型和新型预测模型的RMSEP分别为

0.025%、0.040%和0.024%,可观的预测精度证明了预测模型的可靠性。

可以看出,相比于基于吸收系数的预测模型和新型预测模型,基于折射率的预测模型的预测效果较差,这很可能是吸收系数对水分变化的敏感程度造成的。新型预测模型和基于吸收系数的预测模型的预测效果相似,这很可能是在同等含水率变化量下,吸收系数的变化数值远大于折射率的变化数值,因此折射率的变化在新型预测模型中的影响较小。

4.3.2 不同组样本含水率的预测效果分析

在实际应用中,未知样本中的水分和 AP 的真实吸收系数和折射率是未知的,因此,只能以推测出的水分和 AP 的吸收系数和折射率作为预测模型中





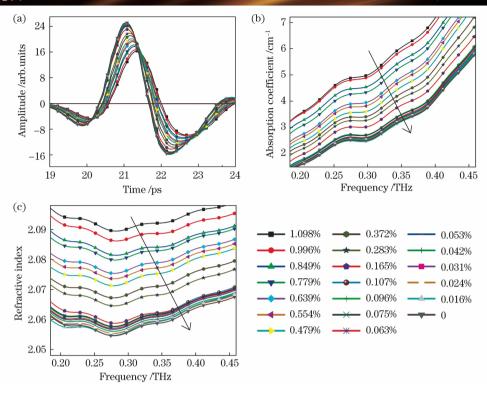


图 5 第二组样本的测试结果。(a)时域光谱;(b)吸收谱图;(c)折射率谱图

Fig. 5 Measurement results for second group of samples. (a) Time domain spectra; (b) absorption spectra; (c) refractive index spectra

的光学参数。上述实验表明,不同组样本的水分和 AP 的吸收系数和折射率是有差异的,因此需要探究不同组样本的含水率预测效果。

将第一组样本计算得出的水分和 AP 的吸收系数和折射率作为第二组样本的预测参数,预测结果和实测结果存在显著的整体平移现4.3.3 不同组样本含水率的预测偏移分析

上述分析表明,预测模型的准确性高度依赖于待测样本中水分和 AP 的真实折射率和吸收系数,而样本之间水分和 AP 的折射率和吸收系数的差异主要来源于样本制备差异,例如:装入钢膜(直径为 40 mm)的 AP 晶体粉末并未理想地均匀分布在钢膜中,这导致 AP 压片的密实度在纵向上的分布是不均匀的;压片钢膜的制造误差导致了压片的厚度分布不均匀(AP 压片厚度偏差在 0.015 mm 左右);AP 压片为圆形,导致 AP 压片在聚四氟乙烯样本盒中的位置具有不确定性。

象,如图 11 所示。基于吸收系数的预测模型、基于折射率的预测模型和新型预测模型的预测含水率与实测含水率的 RMSEP 分别为 0. 115%、0.528%和 0.131%,依然保持较高的精确性。

5 结 论

构建了三种含水率预测模型:基于吸收系数的预测模型、基于折射率的预测模型和新型预测模型。对比分析三种预测模型的预测效果,结果表明:同组样本的三种预测模型的RMSEP均在 0.05%内,证明了预测模型的可靠性;不同组样本的预测含水率与实测含水率之间存在基线偏移,这很可能是样本制备差异造成的,但预测精度依然可观。因此,后期的工作着重探究样本一致性以解决基线漂移问题。

所提出的结合吸收系数和折射率的新型预 测模型能在保证预测精度的条件下,只需获得



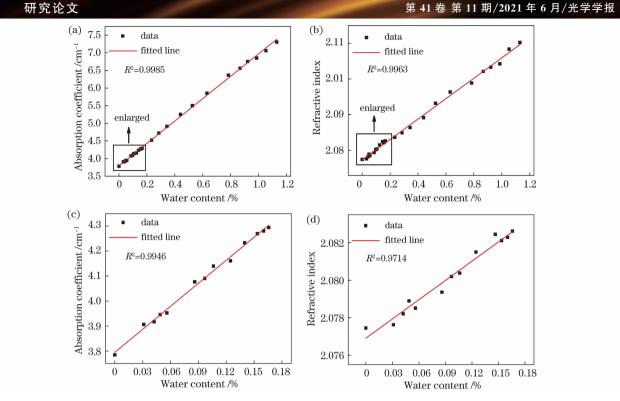


图 6 第一组样本的含水率与光学参数的关系。(a)吸收系数;(b)折射率;(c)吸收系数的部分放大图; (d)折射率的部分放大图

Fig. 6 Relationship between measured water content in first group of samples and optical parameters. (a) Absorption coefficient; (b) refractive index; (c) enlarged image of partial absorption coefficient; (d) enlarged image of partial refractive index

样本的折射率和吸收系数,即可预测水分含量 信息,免除称重,具有省时、快速和经济的优点, 在大批量检测应用中具有巨大潜能。研究表 明,所提出的方法为 AP 和类似固体粉末中的 水分含量检测提供了快速、无损、安全和高精度 的检测方法。

考 文 献

- [1] Zhang J G, Zhang T L, Yang L, et al. A study of crystal structure and explosive properties of ammonium perchlorate [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2002, 25(3): 22, 33-34. 张建国,张同来,杨利,等.高氯酸铵的分子结
 - 构和爆炸性能研究[J]. 火炸药学报, 2002, 25 (3): 22, 33-34.
- [2] Wang Y F, Hong L, Li G C, et al. Experiment research on effect of wetting on the solid propellants' mechanical properties [J]. Journal of

- Naval Aeronautical and Astronautical University, 2008, 23(5): 524-526, 534.
- 王玉峰, 洪亮, 李高春, 等. 固体推进剂受潮对 其力学性能的影响[J]. 海军航空工程学院学 报, 2008, 23(5): 524-526, 534.
- [3] Liu L S, Hu Y H. Effect of moisture content on MANFO performance [J]. Engineering Blasting, 2012, 18(1): 39, 86-90. 刘连生, 胡勇辉. 水分含量对改性铵油炸药性 能的影响[J]. 工程爆破, 2012, 18(1): 39, 86-90.
- $\lceil 4 \rceil$ Xu Y F, Zhang H J, Zhang C, et al. Rapid prediction and visualization of moisture content in single cucumber (Cucumis sativus L.) seed using hyperspectral imaging technology[J]. Infrared Physics & Technology, 2019, 102: 103034.
- Zhang H, Xu S Q, Piao X M, et al. Rapid, non-destructive determination of ginseng seed moisture content by near infrared spectroscopy

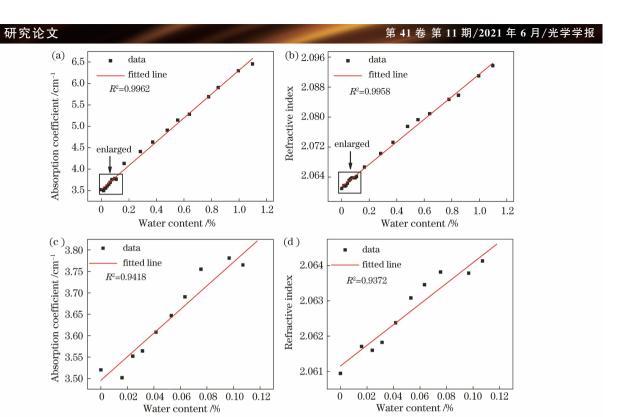


图 7 第二组样本的含水率与光学参数的关系。(a)吸收系数;(b)折射率;(c)吸收系数的部分放大图; (d)折射率的部分放大图

Fig. 7 Relationship between measured water content in second group of samples and optical parameters. (a) Absorption coefficient; (b) refractive index; (c) enlarged image of partial absorption coefficient; (d) enlarged image of partial refractive index

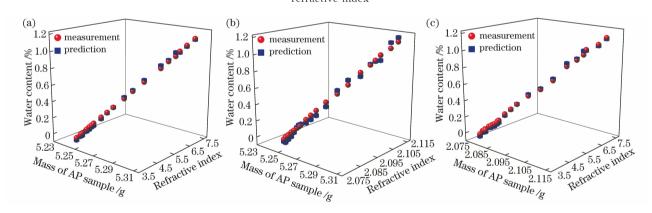


图 8 三种预测模型的预测结果。(a)基于吸收系数的预测模型;(b)基于折射率的预测模型;(c)新型预测模型 Fig. 8 Prediction results of three prediction models. (a) Prediction model based on absorption coefficient; prediction model based on refractive index; (c) new prediction model

technology [J]. Seed Science and Technology, 2018, 46(2): 365-369.

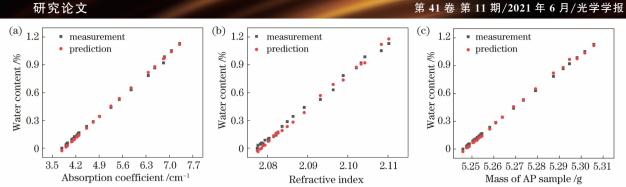
[6] Liu J, Feng X Y, Wang D S, et al.

Determination of water content in crude oil emulsion by LF-NMR CPMG sequence [J].

Petroleum Science and Technology, 2019, 37 (10): 1123-1135.

[7] Liu X Q, Yao J L, Huang F, et al. Study ondetection of penicillin drugs based on terahertz time-domain spectroscopy [J]. Acta





第一组样本的实测与预测结果。(a)基于吸收系数的预测模型;(b)基于折射率的预测模型;(c)新型预测模型 Fig. 9 Measurement and prediction results for first group of samples. (a) Prediction model based on absorption coefficient; (b) prediction model based on refractive index; (c) new prediction model

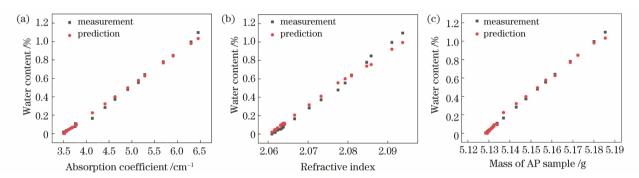


图 10 第二组样本的实测与预测结果。(a)基于吸收系数的预测模型:(b)基于折射率的预测模型:(c)新型预测模型 Fig. 10 Measurement and prediction results for second group of samples. (a) Prediction model based on absorption coefficient; (b) prediction model based on refractive index; (c) new prediction model

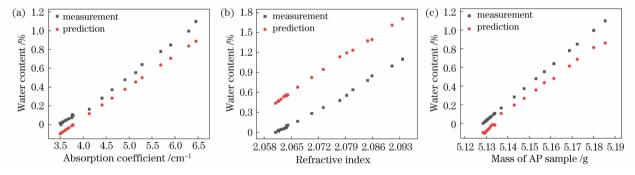


图 11 不同组样本的实测与预测结果。(a)基于吸收系数的预测模型;(b)基于折射率的预测模型;(c)新型预测模型 Fig. 11 Measurement and prediction results for different group of samples. (a) Prediction model based on absorption coefficient; (b) prediction model based on refractive index; (c) new prediction model

Optica Sinica, 2020, 40(6): 0630001. 刘晓庆,姚嘉丽,黄凡,等.基于太赫兹时域光 谱的青霉素类药物检测研究[J]. 光学学报, 2020, 40(6): 0630001.

[8] Ma Q X, Li C, Li T Y, et al. Research progress of terahertz spectroscopy in the field of pesticide detection[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(13): 130006. 马卿效,李春,李天莹,等.太赫兹光谱技术在 农药检测领域的研究进展[J]. 激光与光电子学 进展, 2020, 57(13): 130006.

[9] Nie PC, QuFF, Lin L, et al. Detection of water content in rapeseed leaves using terahertz spectroscopy [J]. Sensors, 2017, 17 (12):

E2830.

- [10] Li B, Long Y, Yang H, et al. Measurements and analysis of water content in winter wheat leaf based on terahertz spectroscopy [J]. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2018, 11(3): 178-182.
- [11] Qu F F, Nie P C, Lin L, et al. Review of theoretical methods and research aspects for detecting leaf water content using terahertz spectroscopy and imaging [J]. International Journal of Agricultural and Biological Engineering, 2018, 11(5): 27-34.
- [12] Browne M, Yardimci N T, Scoffoni C, et al.
 Prediction of leaf water potential and relative
 water content using terahertz radiation
 spectroscopy[J]. Plant Direct, 2020, 4(4): 126
- [13] Lee G J, Kim S, Kwon T H, et al. Effect of moisture content and particle size on extinction coefficients of soils using terahertz time-domain spectroscopy [J]. IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology, 2017, 7(5): 529-535.
- [14] Borovkova M, Khodzitsky M, Demchenko P, et al. Terahertz time-domain spectroscopy for non-invasive assessment of water content in biological samples [J]. Biomedical Optics Express, 2018, 9(5): 2266-2276.
- [15] Wang S D, Yao J L, Hu J B, et al. Review of optical measurement methods for corneal water content[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(17): 170001.

- 王森德,姚嘉丽,胡俊波,等. 角膜含水量光学测量方法研究综述[J]. 激光与光电子学进展,2020,57(17):170001.
- [16] Jördens C, Wietzke S, Scheller M, et al.

 Investigation of the water absorption in polyamide and wood plastic composite by terahertz time-domain spectroscopy [J].

 Polymer Testing, 2010, 29(2): 209-215.
- [17] Bensalem M, Sommier A, Mindeguia J C, et al. Terahertz measurement of the water content distribution in wood materials [J]. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2018, 39(2): 195-209.
- [18] Federici J F. Review of moisture and liquid detection and mapping using terahertz imaging [J]. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2012, 33(2): 97-126.
- [19] Jördens C, Scheller M, Breitenstein B, et al. Evaluation of leaf water status by means of permittivity at terahertz frequencies[J]. Journal of Biological Physics, 2009, 35(3): 255-264.
- [20] Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M, et al. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy[J]. Journal of the Optical Society of America A, 2001, 18 (7): 1562-1571.
- [21] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L, et al. Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time-domain spectroscopy[J]. Applied Optics, 1999, 38(2): 409-415.