

塑料 聚氨酯Th产用多元醇 近红外光谱
法测定羟值

塑料 聚氨酯生产用多元醇 近红外光谱法测定羟值

警告：使用本文件的人员应熟悉实验室的常规操作。本文件未涉及与使用有关的安全问题。使用者有责任建立适宜的安全和健康措施并确保首先符合国家的相关规定。

1 范围

本文件描述了近红外光谱法测定多元醇羟值的方法。给出了相关的定义和建模技术的说明，确立了建模过程中选择标准样品、收集处理数据的程序，确定了近红外模型建立、评估和验证的准则，同时也确立了样品处理、数据获取和模型评价的程序。

多元醇羟值是准确调制聚氨酯配方的必备指标，本文件适用于聚氨酯生产用多元醇的研究、质量控制、特定检测和过程控制。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 12008.3 塑料 聚醚多元醇 羟值的测定 (GB/T 12008.3-2009, ISO 14900:2001, NEQ)

HG/T 2709 塑料 用于生产聚氨酯的聚酯多元醇羟值的测定

ASTM E1655-2005 红外多变量定量分析标准实施规程 (Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.13.1

羟值 hydroxyl number (OH#) or hydroxyl value (HV)

与每克样品中羟基含量相当的氢氧化钾毫克数。

3.23.2

羟值参考值 the reference hydroxyl value

化学滴定法测定出的样品羟值。

3.33.3

羟值估计值 the hydroxyl value estimate

近红外光谱法测定出的样品羟值。

3.43.4

聚氨酯 polyurethane

由有机二元或多元异氰酸酯与含有两个或多个羟基的化合物反应制备的聚合物。

4 原理

4.1 通则

通过应用多变量计量方法，将一系列建模样品的近红外光谱与它们各自的羟值参考值建立对应关系，由此得到近红外测定模型。该近红外模型用于测定同等结构样品的羟值，可得样品的羟值估计值。

本方法不适用于仲裁，如有争议，聚醚多元醇的羟值应按GB/T 12008.3、聚酯多元醇的羟值应按HG/T 2709中规定的方法进行测定。

4.2 建模所用参数说明

4.2.1 多元线性回归（MLR）分析、主成分回归（PCR）和偏最小二乘（PLS）回归是用于建模的计量方法。

4.2.2 统计学检验用于建模过程中的异常值检测。异常值可能来源于高杠杆样本及羟值与模型的估计值不一致的样品。

4.2.3 模型的验证是使用模型对一组已知羟值参考值的试样进行测定，将得到的羟值估计值与其羟值参考值进行统计学对比，从而检测出模型测定结果与羟值参考值的一致性。

4.2.4 模型中通过统计学公式给出了近红外光谱法与化学滴定法间的相关性系数。

4.3 局限性

4.3.1 建模前，需要确定影响近红外光谱法测定多元醇羟值的因素，以便于选择合适的建模样品。如多元醇的化学结构、干扰、任何非线性因素、温度的影响及多元醇与其他成分（催化剂、水或其他多元醇）间的相互作用等，合适的建模样品能够在模型中融入这些无法充分控制的影响因素。

4.3.2 模型仅对生成模型的近红外仪器有效。在不是生成模型的近红外仪器（即使由同一厂家生产）上使用模型测定和分析羟值会严重影响结果的准确性和精密度。在近红外仪器间传输模型会经常出现问题，在传输时宜对第8章中的条款特别注意。这些经过传输产生的模型通常需要在新仪器上进行全新的验证和误差统计分析。

4.3.3 模型羟值范围内的分析结果被统计为有效。外推至较低或较高的羟值可能会增加测定误差及降低测定精密度。同样，所测试的试样需与建模样品的化学成分相同，其测试结果才有效。试样中的成分或污染物的显著变化也会影响结果。异常值检测是用于检测出现上述问题可能性的工具。

注：附录A给出了近红外光谱测量的相关内容。

5 仪器设备

5.1 通则

本文件不对近红外仪做完整描述，只概述其关键参数。有关特定仪器的详细信息，请参阅仪器生产厂家提供的相关资料。本文件中近红外光谱仪的安装应符合生产厂家的要求。

5.2 光源和探测器

近红外仪的光源为石英封装的卤钨灯，探测器大部分为固态半导体，最常用的探测器为PbS、PbSe、InGaAs和TGS。

5.3 光谱仪

常用光谱仪包括单色仪、滤光轮仪、声光可调解滤波器（AOTF）、发光二极管（LED）仪和傅立叶变换（FT）光谱仪。

注：附录B给出了光谱仪的进一步说明。

5.4 采样系统

实验室单机或在线的近红外光谱仪的采样系统包括比色皿、流通池、透射探头、接触式探头和衰减全反射（ATR）探头等。

注：附录C给出了适合的采样系统的进一步说明。

5.5 软件

近红外光谱仪中的软件应具有以下功能：

- a) 准确记录所有样本特征和光谱数据，并可使用羟值参考值；
- b) 记录所有光谱和文件的创建日期及具体时间；
- c) 文件之间移动、复制光谱；
- d) 扣除背景、叠加光谱、平均光谱；
- e) 将对数 $\log(1/R)$ 光学数据（其中 R 是反射率）转换为导数或做其他形式的数学处理，并能反转换；
- f) 进行多元线性回归（MLR）、主成分回归（PCR）或偏最小二乘（PLS）回归计算；
- g) 存储 PCR 回归或 PLS 回归的载荷、权重、评分和其他所需数据，并能够为后续的检查 and 解释提供这些数据；
- h) 操作员通过计算验证标准误差（SEV）、回归系数和均方差（RMSD）可对近红外模型进行评估，并显示各种图表；
- i) 自动交叉验证；
- j) 识别异常值；
- k) 建立、保存回归方程，分析待测样品，计算其羟值。

注：大多数近红外仪提供采集光谱和建模数据的必要软件。一些非仪器公司也提供用于分析近红外数据的化学计量学软件包。

6 建立模型

6.1 标准样品的选择

建模所需的标准样品应符合下述要求：

- a) 包括待测样品中预期出现的所有成分；
- b) 包括并略大于待测样品的羟值范围；
- c) 羟值应均匀分布在模型羟值范围内，即达到“boxcar”分布（均匀分布在待测样品羟值范围内）；
- d) 数量应足够多，以准确建立模型中光谱变量与羟值在统计学上的对应关系；具体数量因标准样品性质的不同而不同，应以通过统计方法的验证为准；

- e) 所有标准样品的光谱应相似，以避免错误建模。例如，使用相同的光程对标准样品的光谱进行采集，所得光谱图的基线、最大峰值和最小峰值应相似（见 E. 1.7）。

注：附录 D 给出了标准样品的选择指南。

6.2 羟值参考值的确定

羟值参考值的确定方法如下：

- a) 聚醚多元醇的羟值参考值应按 GB/T 12008.3、聚酯多元醇的羟值参考值应按 HG/T 2709 中规定的方法进行测定；
- b) 对异常值应重新进行测定，确保标准样品的羟值参考值的准确性；
- c) 采集标准样品光谱与化学滴定法测定标准样品羟值的间隔不大于 4h。

6.3 波长范围和光程的确定

6.3.1 波长范围

对于羟值测定，可使用两个主要波长范围：R-OH合频区（2000 nm至2300 nm）和R-OH第一倍频区（1380 nm至1500 nm）。可以向模型中添加额外的光谱范围，以校正干扰吸收。

6.3.2 光程

建模前需确定分析的最佳光程，最佳光程取决于分析时选择的波长。为了确定最佳光程，需使用具有不同光程的比色皿采集标准样品中最大羟值的样品光谱（即标准样品中具有最高吸收值的样品光谱），对其进行比较，选择最大吸光度为0.5到1.5吸光度单位的比色皿的光程。

6.4 减少光谱变化源

6.4.1 为了评估和减少光谱变化源，可以对测试样品进行两次或三次扫描。如果近红外测定的结果与样品羟值参考值的一致性较差，或者两次近红外扫描结果之间存在显著差异，则应确定误差来源。通过多次近红外扫描和多次化学滴定法的重复测定有助于确定产生差异的原因。

6.4.2 由于样品不均匀造成的取样问题，可通过对同一待测样品多次取样分析（与对同一待测样品重复测定不同）进行证实。为了避免系统错误，应按随机顺序扫描样品。

6.4.3 多元醇的近红外光谱受温度影响。建模时，如何处理温度带来的影响，决定了仪器放置位置的环境条件。如果分析是在温度可控的实验室进行，可在待测样品达到温度平衡后，再在标准实验室温度下扫描待测样品。如果室温不稳定，应使用温控样品池。如果是在室温以外的温度下进行羟值分析，则应在分析前，确保待测试样的温度稳定。达到温度平衡的时间因样品的不同而不同，且主要取决于分析时的温度及光程。如果分析是在不受控的环境中进行的，如仓库中，则可在预期温度范围外采集标准样品光谱并把所得光谱作为建模信息，从而把温度的变化构建在模型中。达到可接受温度的时间是否重要，取决于测试单位对生产规范的严格程度及对分析方法准确度的要求。为了兼顾分析效率和严格生产的规范性，应根据样品的不同确定不同的最佳温度平衡时间。

6.5 多变量计量方法

6.5.1 在建模过程中，多变量计量方法把标准样品的光谱信息与其羟值参考值相关联。所得的多变量模型用于待测样品的分析，给出羟值估计值。

注：附录E给出了多变量分析的讨论。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/91600520011010144>