



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 36691—2018

---

## 甲基乙烯基硅橡胶 乙烯基含量的测定 近红外法

Methyl vinyl silicone rubber—Determination of vinyl content—  
Near infrared spectroscopy

2018-09-17 发布

2019-04-01 实施

---

国家市场监督管理总局 发布  
中国国家标准化管理委员会

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会(SAC/TC 35)归口。

本标准起草单位:合盛硅业股份有限公司、沈阳橡胶研究设计院有限公司。

本标准主要起草人:聂长虹、曾松华、孔波、方红承、罗毅、彭金鑫、管丽娟、李飒。

# 甲基乙烯基硅橡胶 乙烯基含量的测定

## 近红外法

### 1 范围

本标准规定了采用近红外法测定甲基乙烯基硅橡胶乙烯基含量(乙烯基摩尔分数)的方法,样品的乙烯基含量范围为 0.04%~5.00%。

本标准适用于由二甲基硅氧烷环体与甲基乙烯基硅氧烷共聚的甲基乙烯基硅橡胶。

### 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 28610—2012 甲基乙烯基硅橡胶

GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则

### 3 术语和定义

GB/T 29858 界定的术语和定义适用于本文件。

### 4 原理

近红外光谱分析技术是利用含氢基团  $\text{XH}$  ( $\text{X}=\text{C}, \text{N}, \text{O}$ ) 等化学键在 780 nm~2 500 nm 波长下的振动或转动所产生的特征谱图,用化学计量学方法建立乙烯基含量定量分析预测模型,通过模型测定甲基乙烯基硅橡胶中的乙烯基含量。

### 5 仪器设备及定标样品

近红外光谱仪:随机软件具有近红外光谱数据的收集、存储分析和计算等功能,能够建立可靠的定标模型,需配置积分球模块或透射模块,且含配套固定光程石英表面的附件。应符合 GB/T 29858 仪器要求。

定标样品:乙烯基含量为 0.04%~0.30% 的低乙烯基含量的甲基乙烯基硅橡胶样品和 0.30%~5.00% 的高乙烯基含量的甲基乙烯基硅橡胶样品。

### 6 分析步骤

#### 6.1 仪器准备

测定前,按照近红外分析仪说明书的要求进行仪器预热和自检测试。

## 6.2 定标模型的建立

### 6.2.1 定标样品集的选择

定标样品需具有代表性,选择乙烯基含量为 0.04%~0.30% 的低乙烯基含量的甲基乙烯基硅橡胶和 0.30%~5.00% 的高乙烯基含量的甲基乙烯基硅橡胶,各定标样品间的乙烯基含量分布均匀,涵盖待分析的样品特性,分别创建定标模型,每个定标模型至少需要收集 50 个以上的定标样品。

### 6.2.2 光谱数据采集

取适量的甲基乙烯基定标样品放置到石英附件表面,按照近红外光谱仪说明书要求输入样品名称,采集背景信号后再采集光谱并保存到指定位置,每采集一次样品光谱之前均采集一次背景信号。光谱数据采集过程中,每个样品取 3 次扫描光谱,定标时取 3 次扫描的平均光谱,甲基乙烯基硅橡胶近红外吸收峰谱图参见附录 A 中的图 A.1。

### 6.2.3 定标样品的标准理化分析方法

光谱采集后,按照 GB/T 28610—2012 中附录 B 规定的方法测定每一个定标样品的乙烯基含量。

### 6.2.4 定标模型建立

采用建模软件,按照近红外光谱仪说明书要求优化参数,进行光谱预处理。同时,使用改进的偏最小二乘回归法,利用化学计量学原理建立定标模型。定标模型的决定系数、标准差参见附录 B。低乙烯基含量定标样品集参考值与预测值关系图参见图 A.2,高乙烯基含量定标样品集参考值与预测值关系图参见图 A.3。

### 6.2.5 定标模型验证

使用验证集之外的样品验证定标模型的准确性和重复性,选择定标样品数量的  $1/3 \sim 1/2$  的(20 个~30 个样品),各样品间的乙烯基含量分布均匀,涵盖待分析的样品特性,应用 6.2.4 建立的模型测试其预测值,采用 GB/T 28610—2012 中附录 B 规定的方法测定其参考值,预测值与其参考值间的标准差(SEP)应不大于 1.0。

## 6.3 试样的测定

测试样品的温度应与定标模型测试的温度一致,均在室温下测试,测定结果应在使用的定标模型所覆盖的含量范围内。应用 6.2.4 建立的模型进行测定,记录测定数据,每个样品测试两个平行样。

## 7 结果处理与表示

7.1 为了得到有效的结果,测定结果应在仪器使用的定标模型所覆盖的乙烯基含量范围内。

7.2 两次独立测试结果的绝对差值应符合 9.2 的要求,取两次数据的平均值为测定结果,测定结果保留小数点后三位。

7.3 如果两个测试结果的绝对差值不符合 9.2 的要求,则应再进行 2 次独立测试,获得 4 次独立测试结果。若 4 个独立测试结果的极差( $X_{\max} - X_{\min}$ )等于或小于允许差(按算术平均值计算出允许差)的 1.3 倍,则取 4 个独立测试结果的平均值作为最终测试结果;如果 4 个独立测试结果的极差( $X_{\max} - X_{\min}$ )大于允许差的 1.3 倍,则取 4 个独立测试结果的中位数作为最终测试结果。

7.4 对于仪器报警的异常测定结果,所得的数据不应作为有效测定数据。异常样品的确认和处理按第

8 章的要求执行。

## 8 异常样品的确认和处理

### 8.1 异常样品的确认

形成异常测定结果的原因,可能包括该样品乙烯基含量超过了该仪器的定标模型范围,该样品的化学结构与该仪器定标样品的结构有很大差异,选择了错误的定标模型,样品杂质过多,光谱扫描过程中样品发生了位移。

### 8.2 异常样品的处理

异常样品的乙烯基含量按 GB/T 28610—2012 中附录 B 规定的方法进行测定,并封存样品。应将异常样品的情况进行汇总统计,以利于定标模型的升级。

## 9 准确性和精密度

### 9.1 准确性

被测样品乙烯基含量扣除系统偏差后的测定值与其参考值间的标准差(SEP)应不大于 1.0。

### 9.2 重复性

在同一实验室由同一操作者使用相同的仪器设备,按相同的测试方法,在短的时间内进行重新装样,对同一被测样品互相独立进行测定,获得的两次测定结果的绝对差值应不大于算术平均值的 8%。

### 9.3 再现性

在不同实验室,由不同操作人员使用不同设备,按相同测试方法,对相同的被测样品进行独立测试,获得的两次测定结果的绝对差值应不大于算术平均值的 10%。

## 10 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 本标准的编号;
- b) 关于样品的说明;
- c) 所用仪器型号;
- d) 试验结果;
- e) 本标准或者引用标准中未包括的任何自选操作;
- f) 试验日期。

附录 A  
(资料性附录)

近红外吸收谱图及定标样品集参考值与预测值关系图

A.1 甲基乙烯基硅橡胶近红外吸收峰谱图见图 A.1。

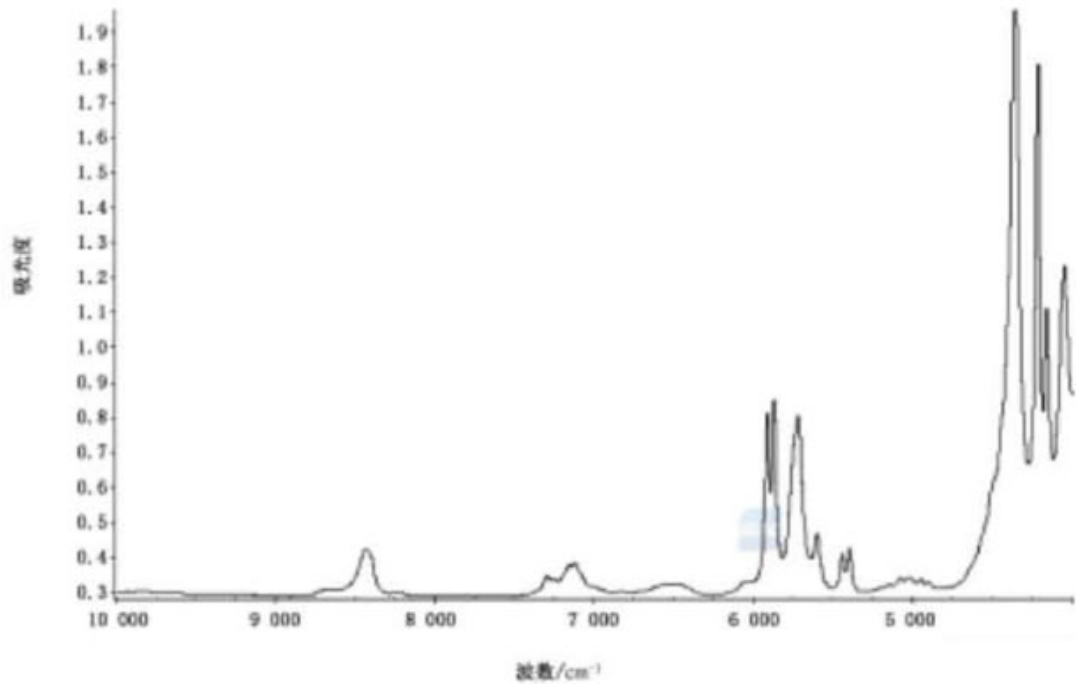


图 A.1 甲基乙烯基硅橡胶近红外吸收峰谱图

A.2 低乙烯基含量定标样品集参考值与预测值关系图见图 A.2,其中参考值是指按照 GB/T 28610—2012 中附录 B 测试的值,预测值是指近红外定标模型预测值。

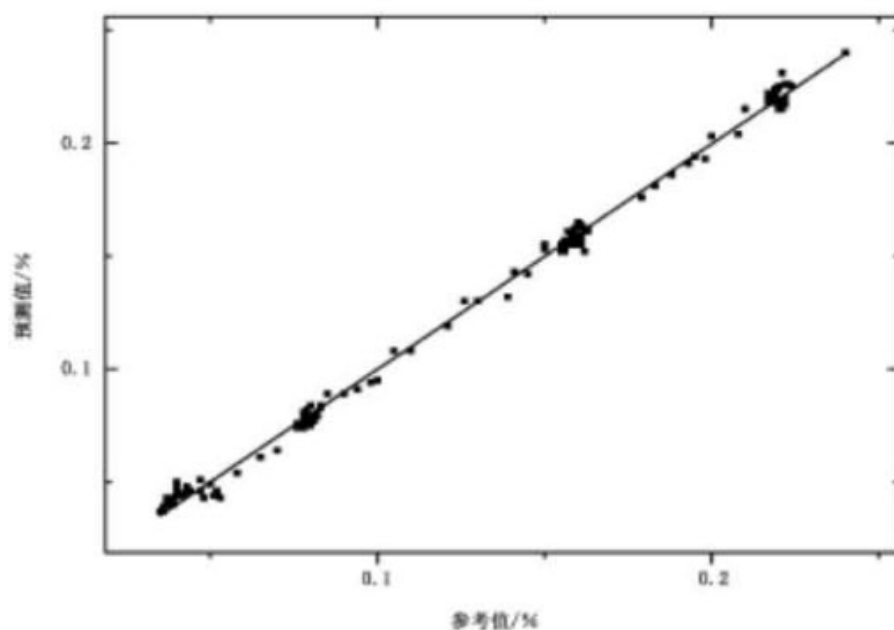


图 A.2 低乙烯基含量定标样品集参考值与预测值关系图

A.3 高乙烯基含量定标样品集参考值与预测值关系图见图 A.3,其中参考值是指按照 GB/T 28610—2012 中附录 B 测试的值,预测值是指近红外定标模型预测值。

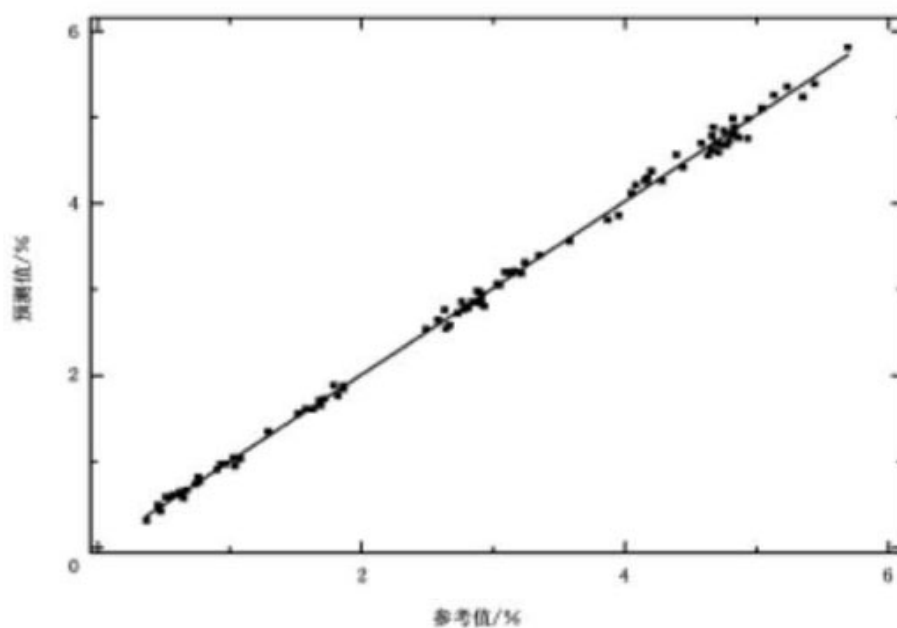


图 A.3 高乙烯基含量定标样品集参考值与预测值关系图

附 录 B  
(资料性附录)

定标模型的确定系数和定标标准差

定标模型的确定系数和定标标准差见表 B.1。

表 B.1 定标模型的确定系数和定标标准差

| 参数指标   | 含量范围/%    | 确定系数 $R^2$  | 定标标准差 SEC   |
|--------|-----------|-------------|-------------|
| 低乙烯基含量 | 0.04~0.30 | $\geq 0.92$ | $\leq 0.02$ |
| 高乙烯基含量 | 0.30~5.00 | $\geq 0.94$ | $\leq 0.05$ |