

丙烯腈-丁二烯橡胶中结合丙烯腈含量标准物质的定值与不确定度评定

黄世英¹, 刘俊保¹, 蒋攀², 曹帅英¹

(1 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 兰州化工研究中心 国家合成橡胶质量检验检测中心, 甘肃兰州 730060; 2 中国石油兰州石化公司合成橡胶厂, 甘肃兰州 730060)

摘要: 标准物质的研制一般经过均匀性检验、稳定性检验、定值和不确定度评定等重要环节。而标准物质的定值关系到标准物质标准值是否准确可靠, 标准物质的定值工作显得尤为重要。丙烯腈-丁二烯橡胶 NBR 2880 中结合丙烯腈含量标准物质的定值采用 6 家行业权威实验室联合定值, 采用狄克逊 (Dixon) 法检验组间、组内是否存在可疑值; 夏皮罗-威尔克 Shapiro-Wilk 法 (W 检验) 检验定值数据是否正态分布; 柯克伦 (Cochran) 法检验定值数据是否等精度。通过定值数据的统计分析, 在 $p=0.95$ 的置信概率时, 定值数据均处于等精度、正态分布、无可疑值。经过定值和不确定度评定, 丙烯腈-丁二烯橡胶 NBR 2880 结合丙烯腈含量标准物质的标准值为 $(31.5 \pm 0.4)\%$ 。

关键词: 结合丙烯腈; 含量; 标准物质; 定值; 不确定度; 评定

中图分类号: TQ 333.7

The Fixed Value and Uncertainty Evaluation of the Content of Bound Acrylonitrile Reference Material for Acrylonitrile - Butadiene Rubber

HUANG Shi-ying¹, LIU Jun-bao¹, JIANG Pan², CAO Shuai-ying¹

(1 Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, Petro China Company Limited; National Quality Inspection and Testing Center of Synthetic Rubber, Lanzhou 730060, Gansu, China; 2 Synthetic Rubber Plant, Lanzhou Petrochemical Company, Petro China, Lanzhou 730060, Gansu, China)

Abstract: The development of reference materials goes through the important steps of uniformity test, stability test, value determination and uncertainty evaluation. The fixed value of the reference material is related to the accuracy and reliability of the nominal value, therefore, that is particularly important. Combined with 8 laboratories to determine the value, the fixed data were tested whether there were abnormal data between and within groups by Dixon method, whether were normal distribution by Shapiro-Wilk method (W test), whether were equal precision by Cochran method. Through the statistical analysis, when the confidence probability $p=0.95$, the fixed data were in equal precision, normal distribution and no suspicious value. The nominal value of acrylonitrile content reference material was $(31.5 \pm 0.4)\%$, after fixed value and uncertain evaluation of acrylonitrile-butadiene rubber NBR 2880.

Key words: bonded acrylonitrile; content; reference material; fixed value; uncertainty; evaluation

丙烯腈-丁二烯橡胶 (NBR) 是丙烯腈与丁二烯共聚而制得的一种合成橡胶, 是一种耐油、耐磨、耐热及阻隔性能良好的合成橡胶。丙烯腈的含量是表征丁腈橡胶性能的重要指标。丙烯腈含量越多, 耐油性越好, 但耐寒性则相应下降。提高 NBR 中丙烯腈含量, 可以改善其耐热性与耐化学品性, 有助于改善强度和耐磨性, 但降低了 NBR 的低温韧性、介电性能、透气性和压缩性。因此, 准确测定结合丙烯腈含量在合成橡胶行业就显得尤为重要。

本文通过对丙烯腈-丁二烯橡胶中结合丙烯腈含量标准物质样品的筛选、均匀性检验、稳定性考察等工作, 按照《一级标准物质技术规范》(JJF 1006-1994)^[1] 的规定组织国内橡胶检测水平较高的质检机构、橡胶生产

企业、加工企业和科研等单位的多家实验室进行合作定值。成功研制出丙烯腈-丁二烯橡胶中结合丙烯腈含量标准物质。该标准物质普遍用于元素分析仪氮元素及凯氏定氮仪的校准, 橡胶行业分析检测人员的考核, 也可用于新的结合丙烯腈含量分析方法的确认, 将会在丁腈橡胶相关行业得到广泛的应用; 同时为丁腈橡胶企业生产控制、产品检验、产品贸易、质量仲裁提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 原材料

丙烯腈-丁二烯橡胶 NBR 2880, 宁波顺泽橡胶有

限公司生产, 优级品; 无水乙醇, 优级品, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 浓硫酸, 优级品, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 氢氧化钠, 优级品, 国药集团化学试剂北京有限公司; 硼酸, 优级品, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 仪器设备

凯氏定氮仪 UKD159, 意大利 velp 公司制造; 凯氏烧瓶 800mL, 玻璃漏斗, 分液漏斗, 球形冷凝器, 锥形瓶等玻璃仪器, 沈阳化玻仪器有限公司制造; 电子天平 XS105, 托利多仪器公司制造。

1.3 测试方法

结合丙烯腈含量按照 SH/T 1157.2-2015《生橡胶 丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)中结合丙烯腈含量的测定 第2部分: 凯氏定氮法》中的方法 A 进行测试。

2 标准物质定值

2.1 样品候选

调研宁波顺泽橡胶有限公司、中国石油兰州石化公司、镇江南帝化工有限公司生产的丙烯腈-丁二烯橡胶的质量状况, 收集各家不同牌号的样品, 根据出厂检验结果按照产品标准进行检验后综合判定, 确定标准物质研制的候选物。

2.2 定值

标准物质的定值准确是标准物质研制的关键, 其主要取决于参与定值实验室的检测水平, 因此, 丙烯腈-丁二烯橡胶 NBR 2880 结合丙烯腈含量标准物质的定值工作, 特邀合成橡胶行业有资质或权威的实验室参加。表 1 为各实验室结合丙烯腈标准物质定值检验结果。

表 1 丙烯腈-丁二烯橡胶 NBR 2880 结合丙烯腈含量标准物质定值与统计结果
Table 1 The determination and statistical results of acrylonitrile content reference material for acrylonitrile-butadiene rubber NBR 2880

实验室编号	结合丙烯腈含量 /%						平均值 /%
	1	2	3	4	5	6	
L01	31.33	31.38	31.64	31.45	31.44	31.54	31.46
L02	31.68	31.65	31.87	31.85	31.75	31.50	31.72
L03	31.46	31.46	31.47	31.46	31.46	31.46	31.46
L04	31.28	31.03	31.08	31.09	31.14	30.87	31.08
L05	32.13	31.94	32.11	31.54	31.50	31.61	31.80
L06	31.14	31.25	31.71	31.46	31.87	31.72	31.53

2.3 正态性检验

夏皮罗-威尔克 Shapiro-Wilk 法(W 检验)是检验样本数量 $n \leq 50$ 时所有数据分布是否正态性的方法。该统计量的判据是: 当 $W > W_{(n,p)}$, 则接受测定数据为正态分布, $W_{(n,p)}$ 是与置信概率 p 及测量次数 n 有关的数值, GB/T 4482-2001^[2] 中的表 11 列出相关值。定值数据的正态检验结果见表 2。

表 2 定值数据的正态检验统计表

Table 2 The statistical table of normality test of fixed value data

k	$x_{(k)}$	$x_{(n+1-k)}$	$x_{(n+1-k)} - x_{(k)}$	$a_{(k)}$	统计量及临界值
1	30.87	32.13	1.2559	0.4096	
2	31.03	32.11	1.08	0.2834	
3	31.08	31.94	0.8561	0.2427	
4	31.09	31.87	0.78	0.2127	
5	31.14	31.87	0.73	0.1883	
6	31.14	31.85	0.71	0.1673	$W=0.9772$
7	31.25	31.75	0.50	0.1487	
8	31.28	31.72	0.44	0.1317	$W_{(36, 0.95)}=0.935$
9	31.33	31.71	0.38	0.1160	
10	31.38	31.68	0.30	0.1013	$W_{(36, 0.99)}=0.912$
11	31.44	31.65	0.21	0.0873	
12	31.45	31.64	0.19	0.0739	
13	31.46	31.61	0.15	0.0610	
14	31.46	31.54	0.08	0.0484	
15	31.46	31.54	0.08	0.0361	
16	31.46	31.50	0.04	0.0239	
17	31.46	31.50	0.04	0.0119	

当 $n=36$ 、 $p=0.95$ 时, $W_{(36, 0.95)}=0.935$, 由于计算 $W=0.9772$ 且 $W > W_{(36, 0.95)}$, 所以在置信概率 $p=0.95$ 时, 定值数据处于正态分布。

2.2 组内异常数据判断

用狄克逊(Dixon)法^[3]分别检验每个实验室的数据, 有异常值需剔除, 表 3 中给出检验统计量, 表 4 和表 5 列出组间和组内异常数据统计结果。

表 3 Dixon 法的检验统计量

Table 3 The statistics of Dixon test

样本量	检验高端离群值	检验低端离群值	临界值
$n=6$	$D_n = r_n = \frac{X_{(n)} - X_{(n-1)}}{X_{(n)} - X_{(1)}}$	$D_1 = r_1 = \frac{X_{(2)} - X_{(1)}}{X_{(n)} - X_{(1)}}$	$f_{(0.05, 6)}=0.628$ $f_{(0.01, 6)}=0.740$

表 4 组间异常数据统计结果

Table 4 The statistical results of abnormal data among groups

项目	L01	L02	L03	L04	L05	L06	总平均值 /%	D_1	D_n
平均值 /%	31.08	31.46	31.46	31.53	31.72	31.80	31.51	0.60	0.254

根据表 3 的统计量和表 4 统计结果, 组间 $D_1=0.60$ 和 $D_n=0.254$ 均小于 $p=0.95$ 和 $p=0.99$ 在 GB/T 4883-2008 附录 C 表 C.2^[4] 中查出的组间临界值 $f_{(0.05, 6)}=0.628$ 和 $f_{(0.01, 6)}=0.740$, 在 $p=0.95$ 时, 所有实验室间未发现可疑值。

表 5 组内异常数据统计结果

Table 5 The statistical results of abnormal data in the group

项目		L01	L02	L03	L04	L05	L06
结合丙烯腈含量 /%	1	31.33	31.50	31.46	30.87	31.50	31.14
	2	31.38	31.65	31.46	31.03	31.54	31.25
	3	31.44	31.68	31.46	31.08	31.61	31.46
	4	31.45	31.75	31.46	31.09	31.94	31.71
	5	31.54	31.85	31.46	31.14	32.11	31.72
	6	31.64	31.87	31.47	31.28	32.13	31.87
D_1		0.161	0.405	0.000	0.390	0.064	0.151
D_n		0.323	0.054	0.054	0.341	0.025	0.205

根据表 5 统计结果, $p=0.95$ 和 $p=0.99$, 在 GB/T 4883-2008 附录 C 的表 C.2^[4] 中查出组内临界值 $f_{(0.05, 6)}$ 和 $f_{(0.01, 6)}$ 分别为 0.628 和 0.740。在 $p=0.95$ 时, 所有实验室内未发现可疑值。因此, 所有数据未见异常。

2.3 等精度检验

等精度用柯克伦 (Cochran) [5] 检验, 按照公式进行统计量 C 的检验:

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_i^2}$$

定值数据中标准偏差最大值用 $S_{\max}$ 表示。

将表 1 中数据计算得到 C 值为 0.3876。查 Cochran 检验临界表, $C_{(0.05,6,6)}=0.4184$, 由于 $C_{\text{计算}} < C_{(0.05,6,6)}$, 因此, 标准物质定值的各组数据之间处于等精度。

丙烯腈 - 丁二烯橡胶 NBR 2880 结合丙烯腈含量标准物质的定值数据在 $p=0.95$ 的置信概率时, 数据均处于等精度、正态分布、无可疑值。

各实验室定值的平均值为 31.51%, 即丙烯腈 - 丁二烯橡胶 NBR 2880 结合丙烯腈含量标准物质的标准值。

2.4 不确定度评定

依据 JJF 1059.1-2012[5] 评定丙烯腈 - 丁二烯橡胶 NBR 2880 结合丙烯腈含量标准物质的不确定度。标准物质不确定度评定的准确与否直接反映标准物质的技术水平。影响该标准物质不确定度的因素主要定值实验室测量的分散性、样品的均匀性与稳定性以及硫酸标准溶液。表 6 为丙烯腈 - 丁二烯橡胶 NBR 2880 结合丙烯腈含量标准物质定值不确定度评定结果。

表 6 丙烯腈 - 丁二烯橡胶 NBR 2880 结合丙烯腈含量标准物质不确定度汇总
Table 6 The uncertainties summary of bound acrylonitrile content reference material for acrylonitrile - butadiene rubber NBR 2880

不确定度分量	u_1^2	u_2^2	u_3^2	u_4^2	u_5^2	u_c	U
NBR 2880	0.0023	0.0002	0.04	0.0009	0.005	0.2	0.4

表 6 中, u_1 代表样品均匀性引入的不确定度, u_2 、

u_3 代表样品短期和长期稳定性引入的不确定度, u_4 代表各实验室检测分散性引入的不确定度, u_5 为硫酸标准溶液引入的不确定度, u_c 为合成的不确定度值, U 为总不确定度, 即被扩展的不确定度。丙烯腈 - 丁二烯橡胶 NBR 2880 结合丙烯腈含量标准物质定值的扩展不确定度为 0.4, 该标准物质的标准值为 $(31.5 \pm 0.4)\%$ 。

3 结论

6 家实验室联合定值, 定值数据进行可疑值、正态分布及等精度检验, 其数据在 $p=0.95$ 的置信概率时, 数据均处于等精度、正态分布、无可疑值。经过定值和不确定评定, 丙烯腈 - 丁二烯橡胶 NBR 2880 结合丙烯腈含量标准物质的标称值为 $(31.5 \pm 0.4)\%$ 。

参考文献

- [1] 中国国家标准化管理委员会. 一级标准物质技术规范: JJF 1006-1994[S]. 北京: 中国计量出版社, 1994.
- [2] 中国国家标准化管理委员会. 数据的统计处理和解释 正态性检验: GB/T 4882-2001[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [3] 全国标准物质管理委员会. 分析测试质量保证 [M]. 辽宁: 辽宁大学出版社, 2004.
- [4] 中国国家标准化管理委员会. 数据的统计处理和解释 正态样本离群值的判定和处理: GB/T 4883-2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [5] 中国国家标准化管理委员会. 测量不确定度评定与表示: JJF 1059.1-2012[S]. 北京: 中国计量出版社, 2012.

《合成材料老化与应用》杂志投稿邮箱: hcc11hyyy@163.com

欢迎 QQ:441438064 在线投稿