
**Пластмассы. Полиолы, применяемые в
производстве полиуретанов.
Определение гидроксильного числа
путем спектроскопии в ближней ИК
области**

*Plastics — Polyols for use in the production of polyurethanes —
Determination of hydroxyl number by NIR spectroscopy*

iTeh STANDARDS
(standards.iteh.ai)

ISO 15063:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13725a2c-3ae7-464f-a486-705fa86f5d27/iso-15063-2011>

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R
(Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO



Ссылочный номер
ISO 15063:2011(R)

Отказ от ответственности при работе в PDF

Настоящий файл PDF может содержать интегрированные шрифты. В соответствии с условиями лицензирования, принятыми фирмой Adobe, этот файл можно распечатать или смотреть на экране, но его нельзя изменить, пока не будет получена лицензия на установку интегрированных шрифтов в компьютере, на котором ведется редактирование. В случае загрузки настоящего файла заинтересованные стороны принимают на себя ответственность за соблюдение лицензионных условий фирмы Adobe. Центральный секретариат ISO не несет никакой ответственности в этом отношении.

Adobe – торговый знак Adobe Systems Incorporated.

Подробности, относящиеся к программным продуктам, использованным для создания настоящего файла PDF, можно найти в рубрике General Info файла; параметры создания PDF оптимизированы для печати. Были приняты во внимание все меры предосторожности с тем, чтобы обеспечить пригодность настоящего файла для использования комитетами – членами ISO. В редких случаях возникновения проблемы, связанной со сказанным выше, просим информировать Центральный секретариат по адресу, приведенному ниже.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 15063:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13725a2c-3ae7-464f-a486-705fa86f5d27/iso-15063-2011>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2011

Все права сохраняются. Если не задано иначе, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия офиса ISO по адресу, указанному ниже, или членом ISO в стране регистрации пребывания.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Опубликовано в Швейцарии

Содержание

Страница

Предисловие	iv
Введение	v
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	1
4 Принцип	2
4.1 Общие положения	2
4.2 Используемая методика	2
4.3 Ограничения	2
5 Измерительная аппаратура	3
5.1 Общие положения	3
5.2 Источник света и детектор	3
5.3 Спектрометр	3
5.4 Система отбора проб	3
5.5 Программное обеспечение	3
6 Разработка калибровочной модели	4
6.1 Выбор калибровочных материалов	4
6.2 Контрольный метод и опорные значения	4
6.3 Определение областей длин волн и длины траектории	5
6.4 Сокращение источников спектрального изменения	5
6.5 Многомерные математические обработки	6
6.6 Оценивание калибровочных моделей	6
7 Проверка достоверности многомерной калибровочной модели	6
8 Перенос калибровки	7
9 Контроль качества калибровки	7
10 Методика	7
10.1 Общие положения	7
10.2 Калибровочная кривая	7
10.3 Измерение	8
10.4 Иллюстративные результаты	8
11 Точность расчетных значений измерений вблизи ИК области спектра	8
12 Протокол испытания	8
Приложение А (информативное) Иллюстративные результаты	9
Приложение В (информативное) Спектральные измерения вблизи ИК области спектра	17
Приложение С (информативное) Спектрометры	18
Приложение D (информативное) Системы отбора проб	19
Приложение E (информативное) Выбор калибровочных материалов	20
Примечание F (информативное) Многомерный анализ	22
Приложение G (информативное) Статистические средства, использованные для оптимизации калибровочных моделей	24
Приложение H (информативное) Источники калибровки и ошибки анализа	27
Приложение I (информативное) Мониторинг функционирования прибора и калибровочной модели	28
Библиография	29

Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) является всемирной федерацией национальных организаций по стандартизации (комитетов-членов ISO). Разработка международных стандартов обычно осуществляется техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в деятельности, для которой был создан технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные правительственные и неправительственные организации, имеющие связи с ISO, также принимают участие в работах. Что касается стандартизации в области электротехники, то ISO работает в тесном сотрудничестве с Международной электротехнической комиссией (IEC).

Проекты международных стандартов разрабатываются в соответствии с правилами Директив ISO/IEC, Часть 2.

Основной задачей технических комитетов является подготовка международных стандартов. Проекты международных стандартов, принятые техническими комитетами, рассылаются комитетам-членам на голосование. Их опубликование в качестве международных стандартов требует одобрения не менее 75 % комитетов-членов, принимающих участие в голосовании.

Следует иметь в виду, что некоторые элементы настоящего международного стандарта могут быть объектом патентных прав. Международная организация по стандартизации не может нести ответственность за идентификацию какого-либо одного или всех патентных прав.

ISO 15063 подготовил Технический комитет ISO/TC 61, *Пластмассы*, подкомитет SC 12, *Термореактивный материал*.

Настоящее второе издание отменяет и замещает первое (ISO 15063:2004), которое было технически пересмотрено, так что этот документ больше не является руководящим (как это было в первом издании), но он задает точные требования, которые надо удовлетворять при определении гидроксильного числа полиола. Рассматриваемые в стандарте вопросы, оставшиеся информативными по характеру, перенесены в информативные приложения.

Введение

Опубликованные международные стандарты (ISO 14900, ISO 4326, ISO 4327, ISO 4629, ISO 2554 и ISO 6796) рассматривают вопросы определения гидроксильных значений полиолов (высокомолекулярных спиртов) и поверхностно-активных веществ (ПАВ), используя обычную химию на основе образования сложного эфира. Настоящий международный стандарт предоставляет метод определения гидроксильных чисел полиолов, используя спектроскопию в ближней инфракрасной (NIR — near infrared) области спектра. В его основу положен стандарт ASTM D6342 и работа, выполненная лабораториями, связанными с Японской ассоциацией по уретановым сырьевым материалам

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 15063:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13725a2c-3ae7-464f-a486-705fa86f5d27/iso-15063-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13725a2c-3ae7-464f-a486-705fa86f5d27/iso-15063-2011>

Пластмассы. Полиолы, применяемые в производстве полиуретанов. Определение гидроксильного числа путем спектроскопии в ближней ИК области

ЗАЯВЛЕНИЕ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ — Пользователям настоящего документа следует ознакомиться с нормальной лабораторной практикой. Настоящий документ не предполагает рассмотрение всех проблем безопасности, если они существуют, связанных с его использованием. Пользователь берет на себя ответственность за принятие соответствующих мер безопасности и охраны здоровья, а также обеспечение соответствия любым законодательным требованиям.

1 Область применения

Настоящий международный стандарт задает метод для определения гидроксильных чисел полиолов, используя спектроскопию в ближней ИК области спектра (NIR — near-infrared). Даны определения и способы калибровки. В общих чертах изложены методики для выбора калибровочных материалов, сбора и обработки данных, чтобы разработать точные измерения в ближней ИК области спектра. Также дано описание критериев для построения, оценки и обоснования модели калибровки в ближней ИК области спектра. В этот стандарт включены методы обращения с пробами, сбора и оценки данных.

Необходимо знать гидроксильное число полиола, чтобы правильно разрабатывать химическую формулу полиуретановых систем. Настоящий международный стандарт является подходящим для использования в научных исследованиях, для контроля качества, проверки технических условий и управления технологическими процессами.

2 Нормативные ссылки

Следующие ссылочные документы являются обязательными для применения настоящего документа. Для устаревших ссылок применяется только цитируемое издание. Для недатированных ссылок применяется самое последнее издание ссылочного документа (включая поправки).

ISO 14900, *Пластмассы. Полиолы для использования в производстве полиуретанов. Определение гидроксильного числа.*

ASTM E1655-05, *Стандартные методы для инфракрасного многомерного количественного анализа*

3 Термины и определения

В настоящем документе используются следующие термины и определения

3.1

гидроксильное число

hydroxyl number

ОН#

гидроксильное значение

hydroxyl value

HV

число миллиграмм гидроксида калия, эквивалентное гидроксильному содержанию 1 г пробы

3.2
полиуретан
polyurethane
полимер, полученный в результате реакции органического ди- или полиизоцианата с химическими соединениями, содержащими две или больше гидроксильных групп.

4 Принцип

4.1 Общие положения

Применяется многомерная математика, чтобы соотносить значения NIR-абсорбции набора калибровочных материалов к соответствующему опорному гидроксильному числу каждого материала. Результирующая многомерная калибровочная модель затем применяется для анализа неизвестных материалов, чтобы предоставить количественную оценку их гидроксильных чисел.

Описание методов оптимизации характеристики калибровочных моделей дано в Приложении G.

В случае какого-либо сомнения необходимо использовать гидроксильное значение, определенное стандартным методом, заданным в ISO 14900.

4.2 Используемая методика

4.2.1 Многолинейный регрессивный (multilinear regression – MLR) анализ, регрессия главных компонент (principal-component regression – PCR) и частная регрессия методом наименьших квадратов (partial least-squares – PLS) являются математическими приемами, которые используются для разработки калибровочной модели.

4.2.2 Статистические проверки используются для обнаружения выбросов во время разработки калибровочной модели. Выбросы могут включать выборки высокого влияния и материалы, гидроксильные числа которых являются несовместимыми с моделью.

4.2.3 Обоснование адекватности калибровочной модели осуществляется путем использования модели, чтобы анализировать набор подтверждающих материалов. Оценки гидроксильного числа для набора проверки достоверности статистически сравниваются с контрольным гидроксильным числом для этого набора, чтобы исследовать совпадение калибровочной модели с эталонной моделью.

4.2.4 Статистические выражения даны для вычисления точности и систематической погрешности NIR-метода относительно эталонного метода.

4.3 Ограничения

4.3.1 Факторы, влияющие на ближнюю ИК-область спектра анализируемых полиолов, необходимо устанавливать, прежде чем начинать процедуру калибровки. Необходимо понимать химическую структуру, помехи, любые нелинейности, влияние температуры и взаимодействия анализируемого полиоля с другими компонентами пробы, например, катализатором, водой и другими высокомолекулярными спиртами, чтобы правильно выбрать калибровочный материал, моделирующий те эффекты, которыми невозможно адекватно управлять

4.3.2 Калибровки обычно считаются действительными только для специальных измерительных приборов вблизи ИК-спектра, которые были использованы для проведения калибровки. Использование разных приборов (даже сделанных одним и тем же производителем) для калибровки и анализа может серьезно влиять на правильность и точность измеренного гидроксильного числа. Процедуры, используемые для передачи калибровок между приборами, являются проблематичными и должны быть применены с осторожностью, используя Раздел 8. Эти процедуры обычно требуют полностью новую проверку достоверности и статистический анализ погрешностей на новом приборе.

4.3.3 Аналитические результаты являются статистически достоверными только для диапазона

гидроксильных чисел, использованных в калибровке. Экстраполяция на нижние или верхние гидроксильные значения может увеличивать погрешности и снижать точность. Подобным образом, аналитические результаты являются действительными только для того же самого химического состава, который был использован для набора калибровок. Значимые изменения состава или загрязнения могут также влиять на результаты. Выявление резко выделяющегося значения (выброса) согласно обсуждению в ASTM E1655 является средством, которое можно использовать для обнаружения возможности возникновения упомянутых выше проблем.

ПРИМЕЧАНИЕ Спектральные измерения близи инфракрасной области см. в Приложении В.

5 Измерительная аппаратура

5.1 Общие положения

Полное описание всех подходящих типов измерительных приборов вблизи инфракрасной области спектра выходит за пределы применения настоящего международного стандарта. Здесь дается только общий набросок ключевых факторов. Подробности специальных приборов смотрите в соответствующих технических описаниях производителя. Для применения настоящего международного стандарта требуется, чтобы спектрометр для анализа вблизи инфракрасной области спектра был установлен в соответствии с техническими условиями производителя.

5.2 Источник света и детектор

Вольфрамово–галогидные лампы в кварцевых оболочках обычно служат в качестве источников энергии для измерительных приборов вблизи инфракрасной области спектра. Большинство детекторов, используемых для измерений вблизи инфракрасной области спектра, являются твердотельными полупроводниками, из которых наиболее часто применяются PbS, PbSe, InGaAs и TGS детекторы.

5.3 Спектрометр

Используются измерительные приборы — монохроматические, с последовательной сменой светофильтров, с акустическим оптическим перестраиваемым фильтром (acousto-optic tuneable filter — АОТФ), на светодиодах (light-emitting diode — LED) и фурье-спектрометры (Fourier transform — FT).

ПРИМЕЧАНИЕ Подробности каждого прибора см. в Приложении С.

5.4 Система отбора проб

Кюветки, проточные ячейки, передающие зонды, погружаемые зонды, зонды ослабленного полного отражения (attenuated total reflection — АТР) могут быть использованы в лаборатории или для приборов, работающих в оперативном режиме, или то и другое вместе.

ПРИМЕЧАНИЕ Подробности подходящих систем отбора проб см. в Приложении D.

5.5 Программное обеспечение

Используемое программное обеспечение должно иметь следующие способности:

- a) способность правильно регистрировать идентификацию всех проб и спектральные данные и получать доступ к справочным данным;
- b) способность регистрировать дату и время дня, что все спектры и файлы записаны или созданы;
- c) способность перемещать или копировать спектры или то и другое вместе из файла в файл;
- d) способность добавлять или вычитать спектральные данные и усреднять спектры;

- e) способность осуществлять преобразования оптических данных регистрации (1/R) (где R — отражательная способность) в производные или другие формы математической обработки и аннулировать преобразование;
- f) способность вычислять многолинейные регрессии (MLRs), регрессии главных компонент (PCRs) и частные регрессии методом наименьших квадратов (PLS);
- g) способность хранить в запоминающем устройстве загрузки регрессии PCR или PLS, весовые коэффициенты, оценки и другие желательные данные и отображать эти данные для последующего изучения и интерпретации;
- h) давать возможность оператору оценивать калибровочную модель путем вычисления стандартной ошибки проверки достоверности (standard error of validation-SEV), коэффициента регрессии и среднеквадратического отклонения (RMSD) и отображать разные графики;
- i) способность выполнять перекрестную проверку автоматически;
- j) способность идентифицировать выбросы;
- k) способность разрабатывать и сохранять регрессивные уравнения и анализ исследуемой пробы, чтобы вычислять гидроксильное число.

ПРИМЕЧАНИЕ Большинство приборов для измерений вблизи ИК области спектра имеют программное обеспечение для сбора и моделирования данных. Несколько компаний, не относящихся к инструментальным, также поставляют хемометрическое программное обеспечение, которое может быть использовано для анализа данных вблизи ИК области спектра.

STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

6 Разработка калибровочной модели

6.1 Выбор калибровочных материалов ISO 15063:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13725a2c-3ae7-464f-a486-705fa86f5d27/iso-15063-2011>
Материалы, отобранные для калибровочного набора, должны соответствовать следующим требованиям.

ПРИМЕЧАНИЕ См. Приложение Е для руководства по выбору калибровочных материалов.

- a) Отобранные материалы должны включать все компоненты, присутствие которых ожидается в пробах, представляющих интерес.
- b) Отобранные материалы должны включать и умозрительно превышать диапазон ожидаемых гидроксильных чисел.
- c) Гидроксильные числа калибровочных материалов должны быть равномерно распределены по диапазону калибровки, который представляет интерес.
- d) Количество отобранных материалов должно быть достаточно большим, чтобы статистически определять взаимоотношения между спектральными переменными и гидроксильными числами, которые надо моделировать.

Так как подходящее количество материалов может колебаться в зависимости от свойства пробы, то оно должно быть проверено посредством статистического метода.

- e) Спектры всех материалов должны быть подобными, чтобы избежать ошибочного моделирования. Например, одна и та же длина траектории должна быть использована для всех материалов, а базовая линия, максимум пика и минимум пика должны быть сходными (см. также E.1.7).

6.2 Контрольный метод и опорные значения

Определите следующие опорные значения:

- a) Гидроксильные числа в калибровочном наборе должны быть определены стандартным аналитическим методом (ISO 14900 или другой подходящий метод). Точность первичного аналитического метода должна быть хорошо обоснована, чтобы определить реальные пределы точности для калибровки вблизи ИК области спектра.
- b) Контрольные анализы должны быть выполнены в повторе (см. E.1.4 для руководства). Также проведите холостые повторы, чтобы убедиться в истинной точности метода. Используйте среднее повторов в качестве калибровочного значения для каждой исследуемой пробы.
- c) Весьма важно проводить контрольный анализ и спектральный анализ вблизи ИК области в пределах возможного короткого периода времени.

6.3 Определение областей длин волн и длины траектории

6.3.1 Области длин волн

Чтобы установить гидроксильное число, то могут быть использованы две первичные области длин: полоса комбинации R-OH (от 2 000 нм до 2 300 нм) и полоса первого обертона R-OH (от 1 380 нм до 1 500 нм). Дополнительные спектральные области могут быть добавлены в модели, чтобы вводить поправку на мешающую абсорбцию.

6.3.2 Длина траектории

Перед началом разработки калибровочной модели необходимо установить оптимальную длину траектории, на которой надо выполнять анализ. Оптимальная длина траектории зависит от длин волн, выбранных для анализа. Чтобы установить оптимальную длину траектории, спектр наибольшего гидроксильного числа в наборе проб (т.е. в исследуемой пробе, которая будет иметь наибольшее максимальное поглотительное значение) сравнивается в кюветках с разными длинами траекторий и выбирается кювета с длиной траектории, которая дает максимальную поглотительную способность от 1,0 до 1,5 единиц оптической плотности.

6.4 Сокращение источников спектрального изменения

6.4.1 Исследуемые пробы могут быть сканированы в двух или трех экземплярах, чтобы оценить и снизить источники спектрального изменения. Если имеется неудовлетворительное совпадение между эталоном и результатами NIR, или если имеются значимые различия между дублированными сканированиями вблизи ИК области спектра, то источник ошибки должен быть выявлен. Многократные сканирования вблизи ИК области спектра и многократные повторы контрольным методом могут помочь в идентификации причины плохого совпадения.

6.4.2 Анализ дублированных исследуемых проб (в противоположность повторных измерений на одной то же исследуемой пробе) позволяет выявить проблемы отбора проб вследствие разнохарактерности. Чтобы избежать возможностей систематических ошибок, исследуемые пробы должны быть сканированы в произвольном порядке.

6.4.3 Температура оказывает влияние на спектры полиолов вблизи ИК области. Физические ограничения, присутствующие в месте нахождения прибора, следует учитывать в случае принятия решения о том, как иметь дело с этим влиянием при разработке калибровки. Если анализ надо проводить в лаборатории с регулируемой температурой, то сканируйте исследуемые пробы при стандартной комнатной температуре после их приведения в температурное равновесие. Если комнатная температура не является стабильной, то необходимо рассмотреть возможность применения ячейки с регулируемой температурой. Если гидроксильное число будет анализироваться при температуре, отличающейся от комнатной, то важно обеспечить стабилизацию температуры исследуемой пробы до начала анализа. Время, необходимое для достижения температурного равновесия, может изменяться от пробы к пробе и зависит от температуры и длины траектории, на которых надо осуществлять анализ. Если анализ должен быть сделан в менее регулируемой окружающей среде, например, на складе, то колебания температуры могут быть встроены в калибровочную модель путем сканирования

калибровочных материалов в диапазоне ожидаемых температур и включения этих данных в калибровочный набор. В зависимости от строгости технических условий производства и точности лабораторного метода, время достижения приемлемой температуры может быть критической величиной. Необходимо установить оптимальное время равновесия для разных продуктов, чтобы снизить общее время анализа или ужесточить технические условия производства.

6.5 Многомерные математические обработки

6.5.1 Многомерная математика применяется для того, чтобы соотнести измеренные спектры для набора калиброванных материалов к гидроксильным числам, полученным для этого набора материалов из контрольного испытания. Результирующая многомерная калибровочная модель затем применяется к анализу неизвестных материалов, чтобы дать оценку их гидроксильного числа.

ПРИМЕЧАНИЕ См. обсуждение многомерного анализа в Приложении F.

6.5.2 Три типа регрессии обычно используются в разработке калибровочной модели: многолинейный регрессивный (multilinear regression — MLR) анализ, регрессия главных компонент (principal-component regression — PCR) и частная регрессия методом наименьших квадратов (partial least-squares — PLS). Как правило, если матрицы проб являются простыми и для желаемой точности требуются только одна или две аналитические длины волн, то используется MLR. Если матрица является комплексной или требуются больше чем две длины волн, то используется регрессия PCR или PLS. Все математические обработки многомерной калибровки могут быть найдены в Разделе 12 стандарта ASTM E1655-05.

6.6 Оценивание калибровочных моделей

Разные статистические приемы могут быть использованы, чтобы оценивать и оптимизировать функционирование калибровочных моделей.

ПРИМЕЧАНИЕ Подробности таких приемов см. в Приложении G.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/13725a2c-3ae7-464f-a486-705fa86f5d27/iso-15063-2011>

7 Проверка достоверности многомерной калибровочной модели

7.1 Многомерная калибровочная модель должна быть проверена на достоверность путем прогнозирования концентраций анализируемых проб для независимого набора материалов с известными уровнями веществ, представляющих интерес, и статистического анализа отклика модели.

7.2 Контрольный набор должен быть выбран, используя те же самые критерии, которые были заданы для калибровочных материалов (см. Раздел 6). Кроме того, следующие критерии должны быть удовлетворены.

- a) Отобранные материалы должны перекрывать диапазон гидроксильных чисел в калибровочном наборе. Любые материалы, которые не попадают в пределы диапазона модели, должны быть исключены.
- b) Материалы должны быть равномерно распределены по диапазону гидроксильных чисел, чтобы обеспечить равномерное распределение узких полос.
- c) Отобранные материалы должны иметь спектры, подобные спектрам в калибровочном наборе и должны перекрывать изображения всех спектральных переменных. Например, изменчивость, нормально встречающаяся в течение операции производства, отбора проб и анализа, должна быть включена.

7.3 Контрольные спектры должны быть собраны, используя те же самые методики, какие применялись для калибровочного набора. Затем, разработанная модель может быть использована чтобы прогнозировать концентрации анализируемых веществ и выполнять статистические вычисления, описание которых дано в 18.4 – 18.10 стандарта ASTM E1655-05.