

2015年炭黑和白炭黑测试实验室间比对结果分析

王 成,代传银

(中橡集团炭黑工业研究设计院,四川 自贡 643000)

摘要:介绍2015年炭黑和白炭黑实验室间炭黑着色强度、炭黑氮吸附比表面积和白炭黑氮吸附比表面积测试的比对结果分析。结果表明,炭黑着色强度和白炭黑氮吸附比表面积比对测试均只存在1个离群结果,炭黑氮吸附比表面积比对测试存在2个离群结果,出现离群结果的实验室应进行仪器、试剂和测试条件等的校准和修正,提高测试水平。

关键词:炭黑;白炭黑;实验室间比对;着色强度;氮吸附比表面积

中图分类号:TQ330.38⁺1/⁺3 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)04-43-07

实验室间比对可评估实验室在行业中的测试水平,对于未发现问题的实验室,可保持当前测试水平,对于有问题的实验室,在彻底解决问题后可提高其测试水平。经过多次循环比对,实验室的测试水平会大幅提高。为此,国家炭黑质量监督检验中心于2015年7—8月组织开展了炭黑着色强度、炭黑和白炭黑(沉淀法白炭黑)氮吸附比表面积的比对测试。

1 实验

1.1 比对组织工作

本次比对活动包括炭黑和白炭黑生产企业以及橡胶企业共45家实验室参与,其中炭黑生产企业实验室33家,白炭黑生产企业实验室8家,轮胎生产企业实验室6家,测试中心3家,比对实验室的地域分布情况见表1。

1.2 比对试样制备

选取某标准炭黑和某白炭黑。取同一批次标准炭黑约2 kg,放入5 L干净塑料桶内,进行多次滚动、摇动,以确保试样均质。将标准炭黑分装成每份15 g的比对试样。为减少着色强度结果差异,配备适量专用氧化锌。白炭黑比对试样制备方法与炭黑比对试样相同。

1.3 测试方法

炭黑着色强度按GB/T 3780.6—2007《炭黑第6部分:着色强度的测定》进行测试;炭黑和白炭

表1 参与比对实验室的地域分布情况

省(自治区)或 直辖市	数量/个	省(自治区)或 直辖市	数量/个
山东	10	上海	1
山西	3	重庆	1
河北	5	河南	2
江西	2	甘肃	1
云南	2	广东	1
辽宁	1	新疆	1
安徽	2	内蒙古	1
四川	3	陕西	1
浙江	2	福建	2
江苏	3	湖南	1

黑氮吸附比表面积按GB/T 10722—2014《炭黑 总表面积和外表面积的测定 氮吸附法》进行测试。

1.4 工作要求

向各实验室发出比对试样、比对测试要求和测试报告模板,明确测试时间。

测试报告和相关资料由各实验室保密管理,各比对实验室名称均以编号形式出现。

2 比对结果统计

各实验室比对结果统计情况见表2。

本次比对采用稳健(Robust)统计技术,以各实验室的测试结果为基础,计算Z值,根据Z值可对测试结果得出“满意”“可疑”“离群”的判断。该技术能有效减少极端结果对平均值和标准偏差的影响,计算的统计量如下。

•结果总数(N):统计分析中某项测试结果的总数。

•中位值:一组按大小顺序排列数值的中间值,

作者简介:王成(1982—),男,山东梁山县人,中橡集团炭黑工业研究设计院工程师,学士,主要从事炭黑质量检测和改进工作。

表2 2015年炭黑和白炭黑测试实验室间比对数据

实验室编号	炭黑着色强度		炭黑氮吸附比表面积		白炭黑氮吸附比表面积	
	测定值/%	Z值	测定值 $\times 10^3 /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	Z值	测定值/ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	Z值
1	98.7	0.9	74.8	-0.2	未测	
2	99.4	1.9	75.2	0.6	未测	
3	98.0	0.0	74.5	-0.8	未测	
4	98.7	0.9	75.2	0.6	未测	
5	98.5	0.7	75.6	1.3	未测	
6	98.0	0.0	75.1	0.4	未测	
7	97.7	-0.4	74.4	-1.0	未测	
8	98.0	0.0	74.9	0.0	未测	
9	未测		71.7	-6.2	未测	
10	96.7	-1.8	74.9	0.0	未测	
11	97.4	-0.8	75.3	0.8	未测	
12	97.3	-0.9	75.2	0.6	未测	
13	97.9	-0.1	75.3	0.8	未测	
14	97.4	-0.8	75.2	0.6	未测	
15	98.4	0.5	74.6	-0.6	未测	
16	96.7	-1.8	74.9	0.0	未测	
17	98.4	0.5	75.0	0.2	未测	
18	99.1	1.5	74.9	0.0	未测	
19	99.0	1.3	75.3	0.8	未测	
20	102.8	6.5	76.5	3.1	未测	
21	97.9	-0.1	74.7	-0.4	未测	
22	98.2	0.3	75.3	0.8	未测	
23	97.1	-1.2	未测		未测	
24	100.0	2.7	未测		未测	
25	97.9	-0.1	74.9	0.0	未测	
26	99.6	2.2	74.5	-0.8	未测	
27	100.0	2.7	74.6	-0.6	未测	
28	97.7	-0.4	74.1	-1.5	未测	
29	98.8	1.1	75.2	0.6	未测	
30	98.2	0.3	74.4	-1.0	未测	
31	97.8	-0.3	73.8	-2.1	未测	
32	97.6	-0.5	75.4	1.0	未测	
33	98.4	0.5	74.5	-0.8	未测	
34	96.8	-1.6	74.4	-1.0	未测	
35	98.1	0.1	74.5	-0.8	未测	
36	97.7	-0.4	75.6	1.3	120.0	1.2
37	97.9	-0.1	74.4	-1.0	116.3	-0.8
38	98.7	0.9	73.7	-2.3	121.1	1.8
39	未测		未测		117.8	0.0
40	未测		未测		117.5	-0.2
41	未测		未测		117.6	-0.1
42	未测		未测		116.8	-0.5
43	未测		未测		117.9	0.1
44	未测		未测		128.0	5.5
45	96.9	-1.5	74.8	-0.2	119.8	1.1

用 $\bar{X}$ 表示。若 N 为奇数, $\bar{X}$ 取第 $(N+1)/2$ 排序的数值;若 N 为偶数, $\bar{X}$ 取两个中间值的平均值。

•标准化四分位距(NIQR):一组按大小顺序排列的数据,上四分位值(Q_3)与下四分位值(Q_1)

的差值为四分位间距(IQR),IQR乘以因子0.7413得NIQR。

•稳健变异系数(Robust CV值):NIQR除以中位值。

- 极大值:一组测试结果的最大值。
- 极小值:一组测试结果的最小值。
- 变动范围:极大值与极小值的差值。
- 实验室间Z值:

$$Z = (X_i - \bar{X}) / NIQR$$

2.1 离散程度的判断

Z值的大小代表某实验室的测试结果(X_i)与中位值($\bar{X}$)的偏离程度,其前面的“+”或“-”代表与中位值的偏离方向。Z值通常反映的是实验室测试结果的系统误差,正的Z值表明这个实验室的测试结果高于中位值,负的Z值表明这个实验室的测试结果低于中位值,越接近于零的Z值表明该实验室的结果越接近中位值。各实验室测试结果的相对离散程度判断规则如下:

- $|Z| \leq 2$,表明该实验室测试结果与其他实验室测试结果比较吻合,为满意结果;
- $2 < |Z| < 3$,表明该实验室测试结果为可疑结果,应引起实验室的注意,并建议实验室对测试程序进行核实;

• $|Z| \geq 3$,表明该实验室测试结果离群,为不满意结果,实验室必须调查原因并制定纠正措施。
各比对项目统计量的计算结果见表3。

表3 各比对项目统计量计算结果

统计量	炭黑着色强度/%	炭黑氮吸附比表面积 $\times 10^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	白炭黑氮吸附比表面积 $/ (\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$
数据个数	38	37	10
中位值	98.0	74.9	117.8
Q_1	97.7	74.5	117.5
Q_3	98.7	75.2	120.0
NIQR	0.741 30	0.518 91	1.853 25
Robust CV值	0.007 564	0.006 928	0.015 732
极大值	102.8	76.5	128.0
极小值	96.7	71.7	116.3
变动范围	6.1	4.8	11.7
平均值	98.2	74.8	119.3
标准偏差	1.126 3	0.742 7	3.419 8

2.2 数据统计处理

实验室测试结果的分布如图1~3所示。
实验室测试水平汇总如表4~6所示。
实验室统计结果Z值分布如图4~6所示。

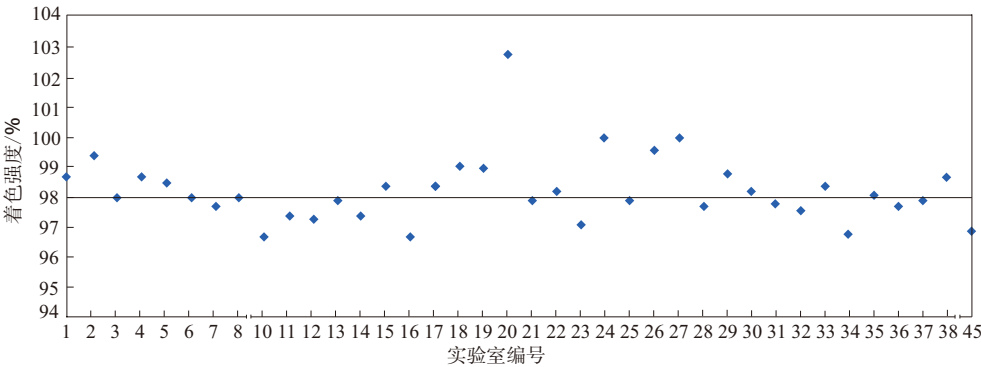


图1 炭黑着色强度测定值分布

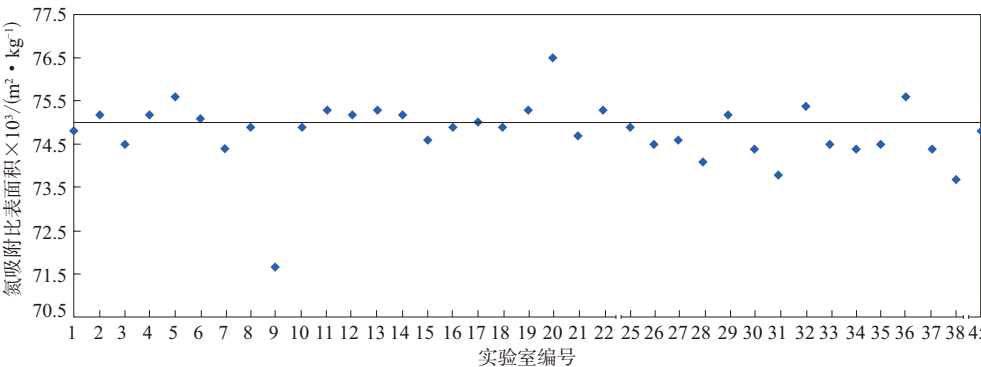


图2 炭黑氮吸附比表面积测定值分布

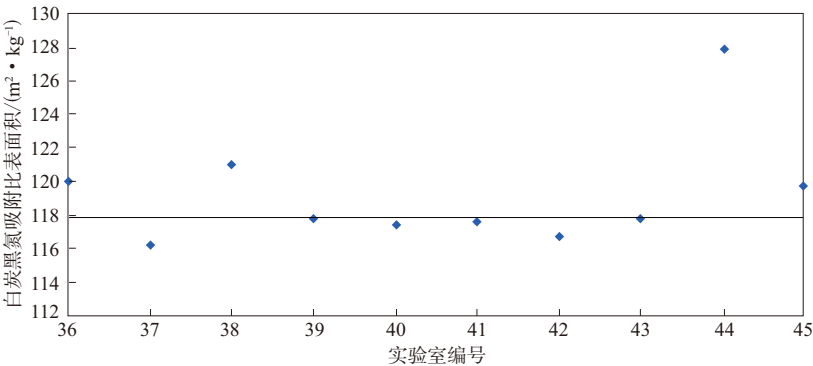


图3 白炭黑氮吸附比表面积测定值分布

表4 炭黑着色强度测试水平汇总

Z值范围	实验室编号	实验室数量	占比对实验室比例/%
$ Z \leq 2$	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 25, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 45	34	89.5
$2 < Z < 3$	24, 26, 27	3	7.9
$ Z \geq 3$	20	1	2.6

表5 炭黑氮吸附比表面积测试水平汇总

Z值范围	实验室编号	实验室数量	占比对实验室比例/%
$ Z \leq 2$	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 45	33	89.2
$2 < Z < 3$	31, 38	2	5.4
$ Z \geq 3$	9, 20	2	5.4

表6 白炭黑氮吸附比表面积测试水平汇总

Z值范围	实验室编号	实验室数量	占比对实验室比例/%
$ Z \leq 2$	36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 45	9	90
$2 < Z < 3$	无	0	0
$ Z \geq 3$	44	1	10

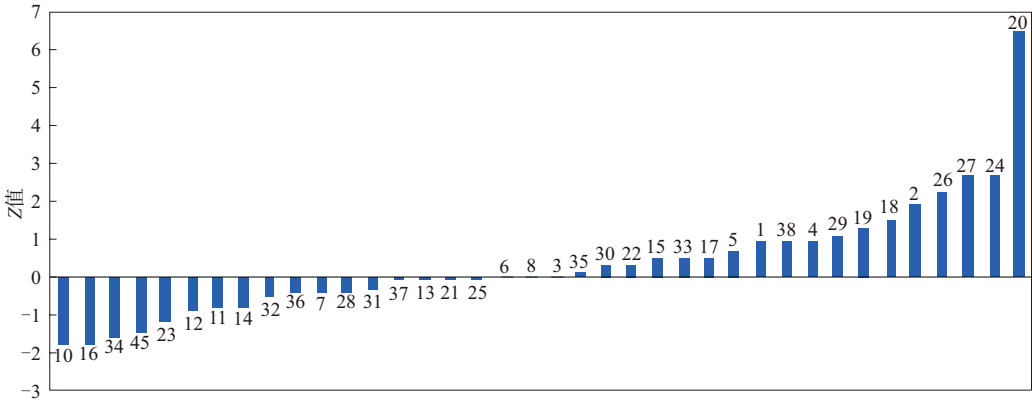
3 测试技术分析及改进措施

3.1 技术分析

3.1.1 炭黑着色强度

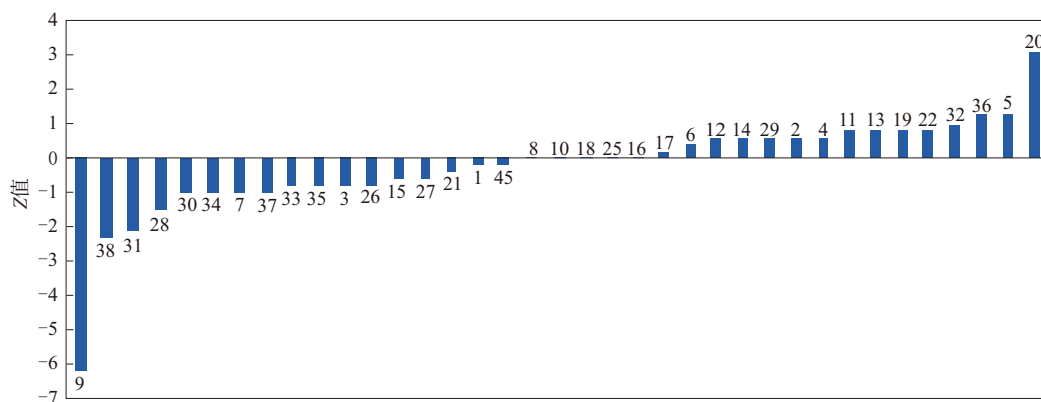
炭黑着色强度测试过程中人为因素影响较大的环节有称量、研磨、制片和试片停放。由于炭黑用量较小(0.100 0g),称量误差对着色强度测试结果影响较大;研磨过程中炭黑与氧化锌在环氧化豆油中分散均匀程度影响结果的准确度和重复性,需进行精细研磨并尽可能使墨浆损失最小。制片是将墨浆涂覆在玻璃上制成薄膜,薄膜的平整和光洁程度对反射光有影响,进而影响反射率的一致性。

炭黑着色强度测试的主要设备为平磨仪和黑度反射仪。平磨仪要求两板间压强足够大,平板平整光滑、无划痕。本次比对采用国产PM240-2和PM240-D型、美国M143TC型平磨仪,这些平磨仪均能达到标准要求,按规定操作,炭黑分散效果较好。黑度反射仪要求信号稳定,操作方便,本次比对采用国产B和FHD-1型、德国527型、美国miniscan和HUNTER LAB MSEZ型黑度反射仪。



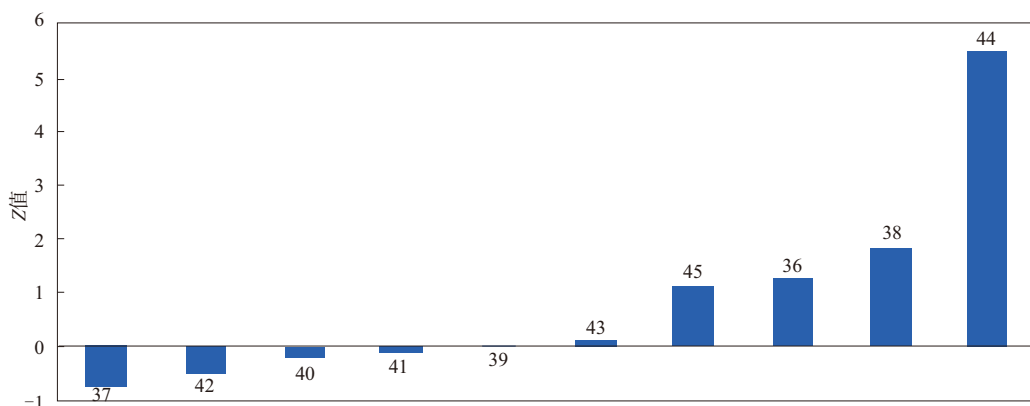
图中序号为实验室编号。

图4 炭黑着色强度统计结果Z值分布



注同图4。

图5 炭黑氮吸附比表面积Z值分布



注同图4。

图6 白炭黑氮吸附比表面积Z值分布

氧化锌和环氧化豆油为试验所用试剂,氧化锌的生产工艺及批次不同,其粒径、比表面积、蓬松状态和重金属含量存在的差异造成炭黑对氧化锌的遮盖效果不同,导致炭黑着色强度测试结果差异较大,本次比对所用氧化锌为组织方统一提供,以消除其影响;环氧化豆油是一种润湿剂和分散剂,其质量好坏也对测试结果有一定影响。

从图1和4及表4可以看出,本次炭黑着色强度测试比对实验室的测试结果具有较好的一致性,但存在1个离群结果,其值远偏离中位值。由于本次比对试验严格控制操作,实验室查找问题应将重点放在氧化锌的选择和黑度反射仪的校准上。

3.1.2 炭黑氮吸附比表面积

炭黑氮吸附比表面积测试过程中人为影响因素较少,仪器状态成为影响测试结果的关键。本次比对采用美国麦克公司和康塔公司及国产氮吸

附仪,这些仪器均能测定氮吸附比表面积,未发现由于仪器不同造成的测试结果离群,因此要得到准确的测试结果需操作者对仪器精细维护和调节以及严格按照规定操作。

从图2和5及表5可以看出,本次炭黑氮吸附比表面积比对实验室的测试结果存在2个离群结果,这是实验室氮吸附仪工作状态不太正常造成的。

3.1.3 白炭黑氮吸附比表面积

根据GB/T 10722—2014的要求,白炭黑氮吸附比表面积测试过程规定了相对压强和称样量范围,测试结果的影响因素减少。本次白炭黑氮吸附比表面积比对采用的测试仪器与炭黑氮吸附比表面积测试仪器相同。

从图3和6及表6可以看出,本次白炭黑氮吸附比表面积比对实验室测试结果仍存在1个离群结果,其值偏离中位值较远,这可能是实验室氮吸附

仪工作状态及测试条件有偏离,需查找相应问题并用标准物质进行校准。

3.1.4 再现性评价

根据各实验室测试结果统计出特性参数,根据标准偏差计算再现性,结果分别见表7和8。

表7 比对结果特性参数统计

特性参数	炭黑着色强度/%	炭黑氮吸附比表面积 $\times 10^3/(\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$	白炭黑氮吸附比表面积 $/(\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$
中位值	98.0	74.9	117.8
平均值	98.2	74.8	119.3
极大值	102.8	76.5	128.0
极小值	96.7	71.7	116.3
极差	6.1	4.8	11.7

表8 比对结果再现性统计

项 目	炭黑着色强度	炭黑氮吸附比表面积	白炭黑氮吸附比表面积
再现性(测试)/%	3.38	2.23	10.26
再现性(规定)/%	<5.73	<3.18	<3.18

从表7和8可以看出,炭黑着色强度和炭黑氮吸附比表面积的再现性在标准规定的范围内,白炭黑氮吸附比表面积的再现性超出了标准规定,若将白炭黑氮吸附比表面积最远偏离数据 $[128.0(\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})]$ 不纳入本次统计,白炭黑氮吸附比表面积比对结果的再现性为4.80%,仍大于标准规定,这表明白炭黑氮吸附比表面积测试过程中的影响因素较多,需各实验室加强测试过程中各因素的控制,改善结果的一致性。

3.2 改进措施

3.2.1 着色强度测试

(1)对着色强度测试结果影响较大的因素为氧化锌和黑度反射仪,选用合适的氧化锌对测试结果非常重要。一般采用SRB8系列标准炭黑对氧化锌进行评价,以SRB8系列标准炭黑的着色强度测试值在文献值范围内判定氧化锌可用。黑度反射仪要根据GB/T 3780.6—2007中8.4节的要求定

期进行校准,若不满足,需做设备校准曲线。可采用某一标准炭黑进行跟踪试验的方法来跟踪结果的稳定性,以便快速掌握材料、设备的状态。

(2)研磨过程中粉料的润湿调合应尽可能充分,墨浆收集要细致,损失尽可能少。墨浆的流动性以适中为宜,流动性过大或过小均容易导致反射率不稳定。

(3)黑度反射仪应配置稳压器,防止因电压波动对反射率的影响。

(4)测试过程室内光照不应过强且要求稳定。

3.2.2 炭黑和白炭黑氮吸附比表面积测试

(1)根据仪器说明书,充分掌握氮吸附仪原理、构造,各部件的用途及注意事项。

(2)称样量严格按照GB/T 10722—2014中8.1.3节的要求执行。

(3)白炭黑测试时最好采用氦气确定样品管剩余空间的体积。

(4)白炭黑最好采用大肚样品管进行测试。

(5)对于国产氮吸附仪,注意标样的选取,应选取与试样比表面积相近的标样。

(6)定期用标准炭黑进行测试,以确认氮吸附仪测试系统的状态。

4 结语

对于测试结果为可疑和不满意的实验室,应找出关键影响因子(如人、仪器、试剂、操作、环境等因素),即控制一或两个因子不变,通过改变其他因子并利用正交试验等手段逐步找出关键影响因子,并进行修正,提高实验室测试结果的准确性。国家炭黑质量监督检验中心可在适当的时机,组织有需要的实验室进行技术交流,统一认识,规范操作,改善行业整体测试数据的再现性。

收稿日期:2015-10-30

Analysis of Interlaboratory Comparison Test Result of Carbon Black and Silica in 2015

WANG Cheng, DAI Chuanyin

(China Rubber Group Carbon Black Research & Design Institute, Zigong 643000, China)

Abstract: The interlaboratory comparison test results of carbon black and silica in 2015 were analyzed.

The tests included coloring strength of carbon black, nitrogen adsorption specific surface area of carbon black and silica. The testing results of coloring strength of carbon black and nitrogen adsorption specific surface area of silica showed one outlier result, respectively, and testing results of nitrogen adsorption specific surface area of carbon black showed two outlier results. The laboratories presenting the outlier results needed to improve the testing quality by calibration and correction of instruments, testing reagents and testing parameters.

Key words: carbon black; silica; interlaboratory comparison; coloring strength; nitrogen adsorption specific surface area

“一次法混炼新技术与应用” 通过科技成果鉴定

中图分类号:TQ33 文献标志码:D

我国橡胶轮胎行业多年的高速发展,在创造了橡胶消耗量、轮胎产销量世界第一业绩的同时,招致国际贸易保护频发,技术壁垒不断升级。轮胎结构性产能过剩、能源和资源消耗过大使行业遭遇了前所未有的困境。转型升级、结构调整势在必行,而创新是必由之路。2016年3月5日在山东枣庄通过科技成果鉴定的山东丰源轮胎制造股份有限公司“一次法混炼新技术与应用”项目,将带来炼胶技术的一次革命,推动橡胶工业向高品质方向发展。

据了解,该项目自2013年11月启动,至2016年1月开发成功。在项目开发和实施过程中,由5家单位密切合作,其中,山东丰源轮胎制造股份有限公司作为项目牵头、落地和实施单位;特拓(青岛)轮胎技术有限公司发挥技术引领作用;北京万向新元科技股份有限公司发挥在自动化、环保等方面的优势;大连橡胶塑料机械股份有限公司发挥大型橡胶机械制造的特长;青岛中海嘉新材料有限公司提供研发的新型材料。经过山东丰源轮胎实际生产运行验证,该项目生产线运转平稳,性能可靠,各项技术性能指标均达到设计要求。

该项目主要创新点有:开发了高压大功率变频驱动高速密炼机、全自动开炼机、打卷式混炼胶在线称量校核系统和低温升滤胶系统,生产线优化整合、无缝连接,形成了新一代一次法混炼新技术系统,技术成熟、稳定;创新应用了全水冷大功率电机和隔离房式除尘系统,生产环境更加安静、清洁;通过核心设备的专门研发和控制系统的智

能化,实现了工艺过程的实时监控以及胶料生产全线自动化;率先应用了符合相关环保标准的环保固体操作油,称量更加简便、准确,胶料性能良好,同时减少油料输送和称量系统等辅助设备的投入。

鉴定会由中国化工学会主持召开。与会专家一致认为,该项目具有炼胶质量好、自动化程度和生产效率高、能耗低、环境友好的特点,形成了配方、工艺与装备及产品应用的成套技术,创新性显著,达到了国际先进水平,建议在橡胶行业中推广应用。

据悉,我国轮胎行业“十三五”发展规划纲要已将“一次法炼胶”列为科技成果产业化项目第一位。此次“一次法混炼新技术与应用”科技成果的鉴定也引起了业界各方面的广泛关注,鉴定会后接着召开了成果推介会。推介会由中国化工学会新材料专业委员会、中国橡胶工业协会轮胎分会、山东省橡胶行业协会主办,山东丰源轮胎、特拓(青岛)、北京万向新元、大连橡塑机械、青岛中海嘉等公司协办。出席会议的有主要轮胎、橡胶机械、原材料生产企业,以中橡科技为首的防扎漏气安全轮胎营销商,与橡胶专业密切相关的青岛科技大学、北京化工大学、华南理工大学,相关的轮胎工程设计单位,以及中国国际广播电台和《轮胎工业》《中国橡胶》《中国化工报》等媒体单位共67家单位100多人。

推介会上,参与项目研制的5家单位详细介绍了相关研发内容,同时山东丰源轮胎发起创立《中国炼胶新技术创新联盟》倡议书,呼吁全国橡胶轮胎生产企业打破技术壁垒,共享共赢,加速炼胶技术升级换代,为橡胶轮胎“强国梦”添柴加薪。

(黄丽萍)