

ICS 83.080.20
G 32

团 体 标 准

T/ FSI 049-2020

气相二氧化硅表面硅羟基含量测试方法

Determination of silanol content on the surface of fumed silica

2020-04-30 发布

2020-05-30 实施

中国氟硅有机材料工业协会 发 布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国氟硅有机材料工业协会提出。

本标准由中国氟硅有机材料工业协会标准化委员会归口。

本标准起草单位：广州汇富研究院有限公司、山东东岳有机硅材料股份有限公司、广州吉必盛科技实业有限公司、浙江衢州建橙有机硅有限公司、宜昌汇富硅材料有限公司、中蓝晨光化工研究设计院有限公司、北京市理化分析测试中心、中蓝晨光成都检测技术有限公司。

本标准起草人：段先健、白云、伊港、张瞳、文贞玉、王静、罗晓霞、刘伟丽、刘芳铭、石科飞、邱钦标、杜海晶。

本标准版权归中国氟硅有机材料工业协会。

本标准由中国氟硅有机材料工业协会标准化委员会解释。

本标准为首次制定

气相二氧化硅表面硅羟基含量的测试方法

注意：使用本部分的人员应熟悉常规实验室操作，本部分未涉及任何使用中的安全问题，使用者有责任建立恰当的安全和健康措施，并保证符合国家规定。

1 范围

本标准规定了气相二氧化硅（俗称气相法白炭黑）表面硅羟基测试方法，包括原理、药品、试剂、仪器的相关规定。

本标准适用于气相二氧化硅表面硅羟基含量的测试，其中酸碱滴定法适用于亲水型气相二氧化硅表面硅羟基含量的测试。反应气相色谱法适用于亲水型和疏水性气相二氧化硅表面硅羟基含量的测试。

本标准不适用于样品中含有能与格氏试剂反应的物质的气相二氧化硅表面硅羟基含量的测试。

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，仅所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 601-2016 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 5211.3 颜料在105℃挥发物的测定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

气相二氧化硅 fumed silica

由卤硅烷在高温火焰中水解而生成的非晶质二氧化硅，表面含有硅羟基。

硅羟基含量是单位质量测试样品的硅羟基（Si-OH）的数量，以羟基质量与样品的质量百分数（wt%）表示。

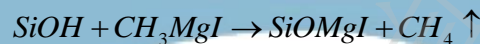
4 原理

4.1 酸碱滴定法

酸碱滴定法测试原理基于二氧化硅表面的硅羟基是路易斯酸，因此可以进行离子交换反应。通过这种离子交换机理采用酸碱滴定法可确定二氧化硅的硅羟基数量，再经计算得到二氧化硅表面硅羟基的含量。

4.2 反应气相色谱法

反应气相色谱法测试原理基于格氏试剂与活性氢发生反应，释放出甲烷气，因此可以通过测定反应所产生甲烷气体的量确定气相二氧化硅表面硅羟基的数量。反应产生的甲烷气的量与气相二氧化硅表面硅羟基含量成正比，采用气相色谱法，根据甲烷气色谱峰的面积，可以定量出反应产生的甲烷气的质量，从而计算出硅羟基的含量。反应式见下式。



5 试验方法

5.1 酸碱滴定法

5.1.1 标准试验条件

实验室标准试验条件为：温度（25±1℃）。

5.1.2 试剂

除另有规定外，本标准所用试剂的级别应在分析纯（含分析纯）以上，实验用水应符合 GB/T6682 中三级水及以上的规格。

5.1.2.1 盐酸标准溶液： $c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$ ，按GB/T 601-2016第4章第2条配制与标定。

5.1.2.2 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=0.1\text{mol/L}$ ，按GB/T 601-2016第4章第1条配制与标定。

5.1.2.3 标准缓冲溶液：pH分别为4.00、6.86和9.18。

5.1.2.4 NaCl溶液：称取400gNaCl于2L烧杯中，加入1.75L水溶解，用盐酸溶液调节溶液pH值为3.0±0.1，将溶液移入2L容量瓶，待溶液温度达到25℃时，将水加至容量瓶刻度，混合均匀后待用。

5.1.3 仪器

5.1.3.1 分析天平：0.1mg。

5.1.3.2 电子天平：0.01g。

5.1.3.3 全自动电位滴定仪。

5.1.3.4 pH计（带电极）。

5.1.3.5 滴定管：50ml（碱式）。

5.1.3.6 烧杯：250ml，2L。

5.1.3.7 磁力搅拌器。

5.1.3.8 量筒：250ml。

5.1.3.9 容量瓶：2L。

5.1.3.10 称量瓶：70mm×35mm。

5.1.3.11 烘箱，控温精度±2℃。

5.1.4 样品准备

称取约2.0g二氧化硅样品于干燥的称量瓶中，开盖置于105℃±2℃烘箱干燥2h，合盖后放入干燥器中冷却待用，12h内使用。

5.1.5 试验步骤

5.1.5.1 空白试验

5.1.5.1.1 仪器校准：分别用 pH 为 4.00，6.86 和 9.18 的缓冲溶液校准 pH 计或全自动电位滴定仪。

5.1.5.1.2 空白样品制备：用 250ml 量筒量取 150ml NaCl (5.1.2.4) 溶液，加入 250ml 烧杯中，在烧杯中加入搅拌子，在磁力搅拌器上搅拌 1min 后恒温至 (25±0.5)℃；

5.1.5.1.3 空白滴定可采用如下任一种方式：

——手动滴定法：将标定好的pH计电极浸入NaCl溶液(5.1.5.1.2)中，用NaOH溶液(5.1.2.2)以20秒每滴的速度进行滴定，溶液pH值到4.0±0.1时，记录滴定管刻度 $V_{4.0}$ ；继续滴定至pH到9.0±0.1，溶液pH达到8.0后降低滴定速度，以半滴加入，pH值10s内数值变化低于0.02时，记录滴定管刻度 $V_{9.0}$ ，计算溶液pH值从4.0至9.0期间所消耗的NaOH溶液体积 $V_B = V_{9.0} - V_{4.0}$ 。

——全自动电位滴定仪法：设定滴定速度30-240ul/min，采用全自动电位滴定仪，用NaOH溶液(5.1.2.2)滴定NaCl溶液(5.1.5.1.2)至pH值到4.0±0.1；继续滴定使溶液pH值升到9.0±0.1，通过程序设置记录并计算溶液pH值从4.0至9.0期间所消耗的NaOH溶液体积 V_B 。

若空白溶液的起始pH值大于4.0，可用盐酸标准溶液(5.1.2.1)调节空白溶液至pH值低于4.0。

5.1.5.2 样品滴定

5.1.5.2.1 样品溶液：用分析天平称取经处理后的样品(5.1.4)约1.5g(精确到1mg)于250mL烧杯中，加入氯化钠溶液(5.1.2.4)150mL，放入搅拌子在磁力搅拌器上搅拌均匀，恒温至25±0.5℃后待滴定。

5.1.5.2.2 样品滴定：按5.1.5.1.3的手动程序以每秒3-4滴的速度滴定上述样品溶液，在pH值到终点附近，放慢滴定速度，记录并计算溶液pH值从4.0至9.0所消耗的NaOH溶液体积 V_{pH4-9} 。或按5.1.5.1.3的全自动滴定程序以60-4800ul/min的滴定速度用全自动滴定仪滴定上述样品溶液，并记录溶液pH值从4.0至9.0期间所消耗的NaOH溶液体积 V_{pH4-9} ；

若空白溶液的起始pH值大于4.0，可用盐酸标准溶液(5.1.2.1)调节空白溶液至pH值低于4.0。

5.1.6 试验数据处理

含量以气相二氧化硅表面硅羟基的质量分数 α_{OH} 计，按式(1)计算，以百分数表示(%)：

$$\alpha_{OH} = \frac{C \times (V_{pH4-9} - V_B) \times 17.007}{m \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

α_{OH} —— 硅羟基含量，质量百分比（%）

C —— NaOH溶液（5.1.2.2）浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_{pH4-9} —— pH值从4.0升到9.0所消耗的NaOH的体积，单位为毫升（mL）；

V_B —— 空白试验测定数值，单位为毫升（mL）；

m —— 样品的质量，单位为克（g）；

17.007 —— 羟基的摩尔质量。

计算两次测定结果的平均值，报告结果按GB/T 8170 规定修约到小数点后两位。手动法两次平行测试结果的相对标准偏差（RSD）不大于5%；全自动电位滴定法，两次平行测试结果相对标准偏差（RSD）不大于5%。

5.2 反应气相色谱法

5.2.1 试剂

5.2.1.1 甲苯：色谱，甲苯纯度 $\geq 99.9\%$ 。

5.2.1.2 格式试剂：3.0M 甲基碘化镁（ CH_3MgI ）乙醚溶液。

5.2.1.3 标准物质：甲烷气体，纯度 $\geq 99.9\%$ 。

5.2.1.4 高纯氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.2.1.5 氢化钙：分析纯。

5.2.2 仪器

5.2.2.1 气相色谱仪：配有氢火焰离子化检测器（FID）的气相色谱仪，整机的灵敏度和稳定性符合GB/T9722 的要求。

5.2.2.2 顶空系统：全自动平衡顶空分析装置，系统应能保持样品瓶处于稳定温度（约 $40 \pm 1^\circ C$ ），并且能将样品瓶顶部代表性气体准确地导入配有毛细管柱的气相色谱仪中。

5.2.2.3 柱温箱：温度范围 $40^\circ C \sim 300^\circ C$ ，控温精度 $\pm 1^\circ C$ 。

5.2.2.4 色谱柱：玻璃或熔融石英制成，采用分子筛涂覆的多孔层开放管柱或等达到等同分离效果的色谱柱。

5.2.2.5 样品瓶：顶空系统配套的玻璃样品瓶，采用涂有聚四氟乙烯的橡胶隔垫和金属盖密封。推荐采用22 mL的玻璃样品瓶。

5.2.2.6 分析天平：精确至0.1 mg。

5.2.2.7 气体收集袋：用于制备甲烷气体标准样品，建议采用带一个阀门的适当的容量（如500mL或1L）的PTFE袋。使用前用5.2.1.4中高纯氮气清洗并排空。

5.2.2.8 注射器：适当规格的注射器（例如：1mL, 2.5mL, 5mL, 10mL, 100mL）用于量取反应溶液、甲烷气体或反应产生的气体。所有与反应溶液接触的注射器部件均应由耐反应溶液且不会化学改变的材料（例如玻璃、PP、PTFE、不锈钢）制成。用于手动取样的气体注射器应设有锁定阀，以避免气体泄漏。

5.2.3 试验步骤

5.2.3.1 样品处理

5.2.3.1.1 样品干燥减量测试：按照 GB/T 5211.3 测试样品的干燥减量。于 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥称量瓶和瓶盖 2h，取出放干燥器中冷却后，准确称量称量瓶和瓶盖质量 m_1 ，准确至 1mg；在称量瓶底部均匀铺放 2g 左右样品，盖上瓶盖，准确称量质量 m_2 ，准确至 1mg；将称量瓶和样品在 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中开盖干燥 2h；盖上瓶盖，放干燥器中冷却后，准确称取质量 m_3 ，准确至 1mg。

5.2.3.1.2 甲苯除水：实验前将氢化钙加入甲苯中除去其中的痕量水分，待用。

5.2.3.1.3 反应溶液配制：用 5.2.3.1.2 中甲苯将 5.2.1.2 中格氏试剂稀释 10 倍。反应溶液应按体积比现用现配。可使用容量瓶或其他清洁玻璃容器（如顶空瓶）配制，在最短的时间内用注射器完成所有样品瓶的注射。

5.2.3.1.4 标准物质配制：采用甲烷气体（5.2.1.3）作为标准物质，使用注射器（5.2.2.8）和气体收集袋（5.2.2.7）以及适量的稀释气体（5.2.1.4）制备至少 5 种不同浓度的工作标准气体。将 10mL 工作标准气体注入含有 2.0mL 甲苯（5.2.3.1.2）的密封样品瓶制备标准样品，参考表 1。

表1 标准样品制备示例

标准样品	纯的甲烷气体 mL	稀释气体 (4.5)mL	气体收集袋 mL	向标准样品瓶中注入 工作标准气体体积 mL	标准样品瓶中甲烷 的质量 mg
1	10	490	1000	10	0.131
2	25	475	1000	10	0.328
3	50	450	1000	10	0.656
4	150	350	1000	10	1.968
5	250	250	1000	10	3.280
6	500	0	1000	10	6.560

注 1：常温状态（ 25°C , $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）甲烷的密度按 0.6560 g/L 计。

5.2.3.1.5 样品制备

样品制备前，应先将样品瓶和瓶盖在烘箱中于 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥 2h，取出放干燥器中冷却待用。

在样品瓶中首先加入约 100mg 样品，准确称取样品质量 m_0 ，准确至 1mg。在烘箱中于 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 下干燥 2h 后，戴上手套取出，立即盖上样品瓶盖，然后移至干燥器中冷却待用。

5.2.3.2 空白试验

应在每批次样品测试前做空白试验。将 2.0mL 反应溶液（5.2.3.1.3）注射到密封的样品瓶中（5.2.3.1.1）制备空白样品，与待测样品同样处理和测试。

溶剂中痕量的水和空气中的水蒸气将导致空白样品中产生一定量的甲烷气体。平行测定三份空白样品，确认甲烷峰面积一致，并记录峰面积的平均值 S_0 。

当三次甲烷峰面积相差较大时（RSD>5%），应查找实验过程中出现的问题。继续添加空白试验。

5.2.3.3 反应试验

准确地将2.0mL反应溶液（5.2.3.1.3）注入样品瓶中（5.2.3.1.5），轻摇使样品粉末分散均匀。将制备好的样品瓶放在顶空系统的样品盘上，等待进样分析。

5.2.3.4 气相色谱分析

5.2.3.4.1 顶空系统条件

样品加热温度：40℃；
进样针（定量环）和传输线温度：50℃和60℃；
进样量：1.0mL；
样品瓶平衡时间：15min；

5.2.3.4.2 推荐气相色谱条件

色谱柱：5.2.2.4；
柱箱温度：50℃保持10min；
检测器（FID）温度：200℃；
载气：5.2.1.4；
载气流速：1.6mL/min；
分流比：25:1；

5.2.3.4.3 定性分析

根据保留时间定性鉴别。比较相同实验条件下样品谱图中物质峰的保留时间与标准样品谱图中甲烷峰的保留时间，差值应在±0.05min范围内。

5.2.3.4.4 标准曲线

按5.2.3.1.4中配制系列标准样品，将样品瓶放在顶空进样系统的样品盘上。根据甲烷含量从低到高的顺序依次进样。按5.2.3.4.1和5.2.3.4.2的实验条件测试。

使用所获得的一系列测量值来建立如下的线性回归方程式（1）：

$$S = am + b \dots\dots\dots (1)$$

式中：

S —— 甲烷峰面积，单位取决于仪器所用的表达方式；

a —— 直线斜率；

m —— 样品瓶中的甲烷质量，单位为毫克（mg）；

b —— 纵坐标的截距。

5.2.3.4.5 样品测试

按照与标准曲线相同的方法（5.2.3.4.4）测试5.2.3.3中所制备的样品，根据保留时间对甲烷定性分析，记录色谱图中甲烷的峰面积 S 。

5.2.3.5 结果计算

5.2.3.5.1 样品干燥减量的计算

样品干燥减量的计算按公式（2）计算：

$$w\% = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

m_1 ——称量瓶质量，单位为克（g）；

m_2 ——称量瓶质量，单位为克（g）；

m_3 ——称量瓶质量，单位为克（g）。

5.2.3.5.2 样品瓶中反应产生的甲烷的量

根据标准曲线，外标法计算甲烷含量。瓶中样品反应产生的甲烷质量 m_{CH_4} 按公式（3）计算：

$$m_{CH_4} = \frac{S - S_0}{a} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m_{CH_4} ——甲烷质量，单位为毫克（mg）；

S ——待测样品谱图中甲烷峰面积，单位取决于仪器所用的表达方式；

S_0 ——溶剂空白谱图中甲烷峰面积，单位取决于仪器所用的表达方式；

a 和 b 见公式（1）。

5.2.3.5.3 样品质量修正

干燥后的样品质量 m 按式（4）计算

$$m = m_0 \times (1 - w\%) \quad (4)$$

式中：

m ——干燥后的样品质量，单位为克（g）；

m_0 ——干燥前样品的质量，单位为克（g）；

$w\%$ ——样品在干燥温度下的干燥减量。

5.2.3.5.4 硅羟基含量的计算

根据公式（4）计算气相二氧化硅表面硅羟基含量。

$$\alpha_{OH} = \frac{m_{CH_4}}{m} \times 1.0601 \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中：

α_{OH} ——硅羟基含量，质量分数，以百分数表示（%）；

m_{CH_4} ——样品反应产生的甲烷质量，单位为毫克（mg）；

m ——干燥后样品的质量，单位为毫克（mg）；

1.0601（羟基和甲烷摩尔质量的比值）。

计算两次测试结果的平均值，保留两位有效数字。两次平行测试结果相对标准偏差（RSD）不大于5%。

6 方法检测限

按空白实验标准偏差的3倍作为方法的检测下限（定性检测下限），空白实验标准偏差的10倍作为方法的定量检测下限。

手动酸碱滴定法的定性检测下限为0.1%；定量检测下限为0.3%；

全自动酸碱滴定法的定性检测下限为0.05%，定量检测下限为0.15%。

反应气相色谱法的定性检测下限0.06%，定量检测下限为0.20%。

7 测试报告

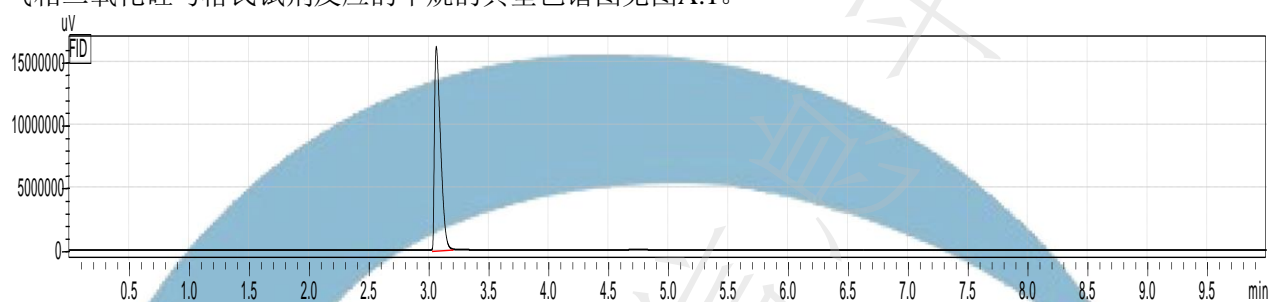
测试报告应至少包括下列内容：

- a) 试验方法，应注明是参照本标准（xxxx）中的手动酸碱滴定法、全自动酸碱滴定法或反应气相色谱法；
- b) 所检测产品的特征；
- c) 检测结果；
- d) 试验日期；
- e) 本标准中未规定或可选的任何细节以及可能影响结果的任何因素。

附录 A
(资料性附录)

气相二氧化硅与格氏试剂反应的甲烷的典型色谱图

气相二氧化硅与格氏试剂反应的甲烷的典型色谱图见图A.1。



图A.1 气相二氧化硅与格氏试剂反应的甲烷的气相色谱图
(峰 1: 甲烷)

中国氟硅有机材料工业协会

团 体 标 准

气相二氧化硅表面羟基含量测试方法

T/FSI 049-2020

中国氟硅有机材料工业协会

北京朝阳区北三环东路 19 号蓝星大厦 6 层

(100029)

网址: <http://www.sif.org.cn> 联系电话: (010) 64443598

邮箱: cafsi@sif.org.cn

开本: 880×1230 1/16 印张 0.5 字数: 5.2 千字

2020 年 5 月第一版 2020 年 5 月第一次印刷

氟硅协会内部发行, 供会员使用

如有印装差错 由氟硅协会调换

版权所有 侵权必究

举报电话: (010) 6444359