



中华人民共和国国家标准

GB/T 23656—2009

橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅 比表面积测定 CTAB 法

Rubber compounding ingredients—Silica, precipitated,
hydrated—Determination of CTAB surface area

(ISO 5794-1:2005, Rubber compounding ingredients—Silica,
precipitated, hydrated—Part 1: Non-rubber tests, NEQ)

2009-04-24 发布

2009-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

数码防伪

前 言

本标准与 ISO 5794-1:2005《橡胶配合剂——沉淀水合二氧化硅——第 1 部分:非橡胶试验》(英文版)的一致性程度为非等效。

本标准与 ISO 5794-1:2005 的主要差异如下:

- 增加了“前言”及“警告”语,以符合标准编写格式要求;
- 增加了规范性引用文件,以适应我国引用标准的规定(本标准的第 2 章);
- 删除“ $c(\text{H}_3\text{BO}_3)=0.05\text{ mol/dm}^3$ ”,该浓度为初始加入的硼酸浓度,无实际意义(ISO 5794-1:2005 的 G3.1;本标准的 4.1);
- 删除 20 cm^3 ,因为仪器不同,容积也不一样[ISO 5794-1:2005 的 G4.1b);本标准的 5.1b)];
- 增加了“可使用国产 TBY-10 炭黑比表面积测定仪”的说明,以方便标准使用者(本标准的 5.1 注);
- 增加了“磁力搅拌棒”材质的规定,以避免测试误差(本标准的 5.4 注);
- 将“微孔滤膜”所规定的“直径 47 mm”,修改为“滤膜直径应与过滤装置相匹配”,以增加可操作性(ISO 5794-1:2005 的 G4.5;本标准的 5.5);
- 增加了“吸附”所使用的仪器,以增加可操作性(本标准的 5.6,5.7);
- 将试样筒“容积 30 cm^3 ”,修改为“容积 40 cm^3 ”,由于所加 CTAB 溶液为 30 cm^3 ,相应“容积 30 cm^3 ”的试样筒则不匹配(ISO 5794-1:2005 的 G4.7;本标准的 5.8);
- 增加了“可使用国产 TBY-50 超声波电磁分散仪”(本标准 5.6 的注);
- 增加了“转速在 $1\,000\text{ r/min}$ 以上,可调”,以增加可操作性(ISO 5794-1:2005 的 G4.8;本标准的 5.9);
- 以“锥形瓶”替代“玻璃瓶”,且进行了规格的明确规定,以方便标准使用者(ISO 5794-1:2005 的 G4.12;本标准的 5.13);
- 删除了“滴定烧杯”、“复合玻璃甘汞电极”、“pH 计”,由于我国已普遍使用自动滴定仪,仅“手工滴定”需要该部分仪器(ISO 5794-1:2005 的 G4.16、G4.17、G4.18);
- 增加了“采样的规定”,以增加可操作性(本标准的第 6 章);
- 增加了“试验条件”,因为环境因素对该试验的测试结果影响显著(本标准的第 7 章);
- 修改了“称样量的要求”,与精密度的规定一致(ISO 5794-1 的表 G1;本标准的表 1);
- 增加沉淀水合二氧化硅的分类及“注 2:沉淀水合二氧化硅的分类见 HG/T 3061”,方便标准使用者(本标准的表 1);
- 增加了用“超声波电磁分散仪”吸附方式,该方法在我国已广泛使用(本标准的 8.2.1.2);
- 修改过滤过程弃去最初 5 cm^3 为 10 cm^3 ,因为滤液收集过程会影响测试精度(ISO 5794-1:2005 的 G6.3.4.2;本标准的 8.3.3.2);
- 将过滤压力 0.7 MPa 修改为 $(0.1\pm 0.05)\text{ MPa}$,以确保滴状过滤(ISO 5794-1:2005 的 G6.3.4.2;本标准的 8.3.3.2);
- 增加了“二氧化硅的滤液如果透滤,试样应废弃,不能重新过滤”,以提高测试精度(本标准的 8.3.3.2 注);
- 删除了“选择滴定参数以便在开始阶段能快速加入磺基丁二酸钠二辛酯(OT)(常为 $10\text{ cm}^3/\text{min}$ 或 $170\text{ mm}^3/\text{s}$),而在滴定曲线的斜率接近终点时又以慢速加入 OT(常为 $0.4\text{ cm}^3/\text{min}$ 或 $7\text{ mm}^3/\text{s}$)”,由于自动滴定仪参数已设置好,无须调节(ISO 5794-1:2005 的 G6.4.1);

- 吸取 5 cm³ 的溶液替代 10 cm³ 来滴定,由于目前我国广泛使用的设备——炭黑比表面积测定仪或电位滴定仪,测定池规格仅适用于 5 cm³ 的溶液(ISO 5794-1:2005 的 G6.4.2;本标准的 8.4.2);
- 加入 50 cm³ 的水修改为 25 cm³,以适应测定池规格(ISO 5794-1:2005 的 G6.4.3;本标准的 8.4.3);
- 删除了手工调节振荡频率的描述“调整搅拌速度保证有效混合且不产生泡沫”,由于滴定仪参数已设置好,无须调节(ISO 5794-1:2005 的 G6.4.4);
- 将“标准溶液”更名为“空白测试”,以符合 8.5.1~8.5.5 的内容描述(ISO 5794-1:2005 的 G6.5;本标准的 8.5);
- 将加入 55 cm³ 的水修改为 27.5 cm³,以适应测定池规格(ISO 5794-1:2005 的 G6.5.3;本标准的 8.5.3);
- 吸取 2.5 cm³ 的 CTAB 溶液替代 5 cm³,以适应测定池规格(ISO 5794-1:2005 的 G6.5.1, G6.5.2;本标准的 8.5.1、8.5.2);
- 增加了空白测试结果的重复性要求,以提高试验结果精密度(本标准的 8.5.5);
- 增加了沉淀水合二氧化硅加热减量的测定,以增加可操作性(本标准的 8.6);
- 增加了测试结果的取值方法,为了结果取值的规范化(本标准的 9.2);
- 增加了“试验报告”内容,以符合标准版式(本标准的第 11 章)。

为了方便使用,本标准还做了下列编辑性的修改:

- 采用国际单位制单位;
- 用小数点“.”代替作为小数点的符号“,”。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会炭黑分技术委员会(SAC/TC 35/S C5)归口。

本标准起草单位:中橡集团炭黑工业研究设计院、通化双龙化工股份有限公司、青州市博奥炭黑有限责任公司。

本标准主要起草人:聂素青、王志文、白英杰、刘健。

橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅 比表面积测定 CTAB 法

警告:使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)测定比表面积的方法。

本标准适用于沉淀水合二氧化硅。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 8170 数值修约规则

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

HG/T 3061 橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅(HG/T 3061—1999, neq ISO 5794-1:1994, Rubber compounding ingredients—Silica, precipitated, hydrated)

HG/T 3065 橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅加热减量的测定(HG/T 3065—1999, eqv ISO 787/2:1981, General methods of test for pigments and extenders—Part 2: Determination of matter volatile at 105 °C)

3 原理

将十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶液加入待测的沉淀水合二氧化硅试样,通过机械振荡或超声电磁分散达到吸附平衡,试样吸附 CTAB 形成悬浮液,该悬浮液经离心分离或加压过滤,用浊度滴定方法测定未被试样吸附的 CTAB 的量,计算干燥试样的比表面积。

4 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.1 缓冲溶液, pH=9.6:在装有 500 cm³ 水的 1 000 cm³ 容量瓶内加入 3.101 g 硼酸和 3.708 g 氯酸钾,再用滴定管加入 1 mol/dm³ 的氢氧化钠溶液 36.85 cm³。待固体完全溶解后,加水于容量瓶中至 1 000 cm³,然后用磁力搅拌器均化。

4.2 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶液, $c(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})=0.015\text{ mol/dm}^3$:在装有 350 cm³ 缓冲溶液(4.1)和大约 500 cm³ 水的 1 000 cm³ 容量瓶内,溶解 5.50 g CTAB(纯度>99%)。注满水至刻度,把溶液温热至(27~37) °C 以促进溶解。使用前将溶液冷却至(25±2) °C 之间。

注:不得将溶液储存在低于 22 °C 的环境中或冷至 22 °C 以下,否则会导致 CTAB 缓慢结晶析出。

4.3 磺基丁二酸钠二辛酯(OT)标准滴定溶液, $c(\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S})=0.00389\text{ mol/dm}^3$:将 1.730 g OT 溶解在 1 000 cm³ 的水中,用磁搅拌器剧烈地搅拌 48 h。放置 12 d 后再标定使用。

注 1:溶液应盖严密封,且放在阴凉的地方,因为 OT 溶液易发生缓慢的生物分解,溶液存放最多不能超过 2 个月。

注 2:OT 一旦启封,应放在干燥器中保存。

5 仪器

5.1 自动滴定仪：带有 a) 光电检测器或测量 550 nm 波长的光透射率的光度计和 b) 滴定管。

注：可使用国产 TBY-10 炭黑比表面积测定仪。

5.2 分析天平，精度为 0.1 mg。

5.3 磁力搅拌器。

5.4 磁力搅拌棒。

注：其表面有聚四氟乙烯或碳氮化合物的耐化学腐蚀涂层，直径 6.4 mm 或 4.8 mm，长度适用于 50 cm³ 或 100 cm³ 烧杯、玻璃瓶或其他玻璃容器。

5.5 微孔滤膜，孔径 0.1 μm，滤膜直径应与过滤装置相匹配。

5.6 超声波电磁分散仪：电磁分散，输出功率 2×20 W；超声分散，2×20 W。

注：可使用国产 TBY-50 超声波电磁分散仪。

5.7 振荡机，振荡频率为 240 r/min，振幅不低于 2.0 cm。

5.8 加压过滤装置（见图 1），能与加压空气或压缩氮气瓶相连接，其样品过滤筒，容积 40 cm³，不锈钢材质，可承受（0~0.7）MPa 压力。

注：国产 TBY-20 加压过滤器符合本标准要求。

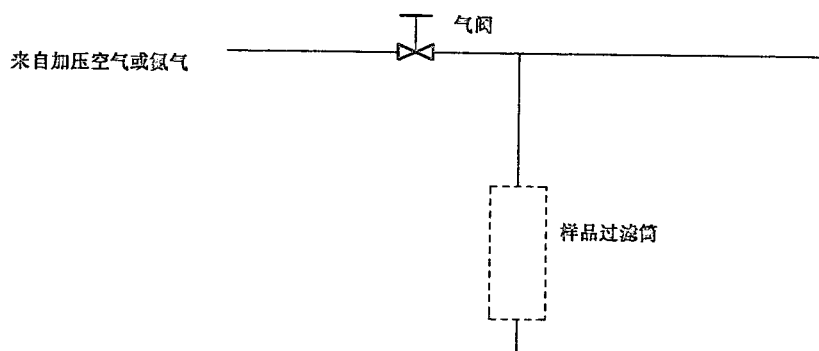


图 1 加压过滤装置示意图

5.9 离心机，转速在 1 000 r/min 以上，可调。

5.10 离心管。

5.11 注射器。

5.12 注射器滤器：微孔尺寸最好 0.45 μm。

5.13 锥形瓶，容积分别为 250 cm³、50 cm³，具塞。

5.14 单标线移液管，容量 5 cm³、10 cm³、30 cm³，GB/T 12808 A 级。

5.15 恒温干燥箱，重力对流型，温度可以控制在（105±1）℃。

5.16 容量瓶：1 000 cm³。

5.17 研钵和研杵。

5.18 150 μm 实验筛和底部接受盘。

6 采样

6.1 按 HG/T 3061 的规定进行采样。

6.2 采集的样品应置于密闭的容器中。造粒样品用研钵和研杵轻轻研碎，然后过 150 μm 实验筛。试样测试前不需预先干燥，但应做加热减量测定（见 8.6）。

7 试验条件

试验应在环境温度 $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下进行。

8 分析步骤

8.1 按表1的要求称取双份试样(6.2),精确至0.1 mg,按不同振荡方法分别置于具塞250 cm³(8.2.1.1)或50 cm³(8.2.1.2)锥形瓶(5.13)中并记录其质量。

表1 称样量的要求

沉淀水合二氧化硅的分类	CTAB 吸附比表面积范围/(m ² /g)	样品质量/g
F	≤ 70	1.000 0
E	71~105	0.600 0
D	106~135	0.450 0
C	136~160	0.350 0
B	161~190	0.300 0
A	≥ 191	0.270 0

注1: 适当的试样量也可由 $53/S_{\text{est}}(\text{g})$ 来确定,此处 S_{est} 为CTAB吸附比表面积估计值;
注2: 沉淀水合二氧化硅的分类见HG/T 3061。

8.2 吸附

8.2.1 准确加入30 cm³ CTAB溶液(4.2)于锥形瓶(8.1)中。以下按8.2.1.1或8.2.1.2要求进行操作,形成悬浮液。

注: 加入溶液时注意防止溶液起泡。

8.2.1.1 塞好瓶塞,放在振荡机(5.7)上振荡35 min。确保该悬浮液温度保持在 $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 。

8.2.1.2 加磁力搅拌棒(5.4)后塞紧瓶塞,放在超声波电磁分散仪(5.6)中,浸泡深度至少50 mm,保持水浴温度 $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$,在水浴中超声1 min,然后磁力搅拌1 min,再重复两次,总计时间6 min。

8.3 分离:为了使悬浮液固液分离,可采用离心机(8.3.1)、注射器(8.3.2)或膜过滤器(8.3.3)中任一方法处理,分离后保留清液用于滴定(8.4)。

8.3.1 用离心机分离

8.3.1.1 将装有二氧化硅与CTAB溶液的悬浮液移入离心管放入离心机,启动离心机。

注: 离心条件可定为以产生一个不浑浊的上层清液为准。离心过程中溶液温度应在 $(25\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 下进行。

8.3.1.2 自清液中取试液用于滴定。

8.3.2 用注射器分离

8.3.2.1 将20 cm³ 二氧化硅和CTAB溶液的悬浮液注入合适的注射器。

8.3.2.2 把注射器滤器安装到注射器(5.11)上,加压过滤后分离。

8.3.2.3 从滤液中取出试液以供滴定。

8.3.3 使用膜过滤器分离

8.3.3.1 将干滤膜放入加压过滤装置的滤筒中,按加压过滤装置滤筒的安装要求进行安装。

8.3.3.2 擦干锥形瓶外部的水滴,将炭黑试样和CTAB溶液的混合液全部倒入滤筒中,拧紧上盖,安装到加压过滤装置上,接通压缩气,调节气体压力在 $(0.1\pm 0.05)\text{MPa}$,以滤出液体成快速滴状为宜。弃去最初流出的约10 cm³ 滤液,把在滤筒下端出液口出现泡沫前流出的全部滤液收集在50 cm³ 锥形瓶(5.13)中,加盖,摇晃收集的滤液确保滤液均匀。

注: 二氧化硅的滤液如果透滤,试样应废弃,不能重新过滤。

8.3.3.3 从滤液中取出试液以供滴定。

8.4 滴定

8.4.1 按仪器说明书要求安装调试自动滴定仪(5.1),排净滴定仪所有管线及接口处的气泡。

8.4.2 准确移取 5 cm³ 滤液(8.3.1.2、8.3.2.3 和 8.3.3.3 之一),至洁净的石英杯[其温度应保持在 (25±2)℃]中,小心操作避免产生过多泡沫。

8.4.3 加入 25 cm³ 的水及磁力搅拌棒。

8.4.4 将石英杯置于仪器测定槽中(手不应接触石英杯的透光面)。

8.4.5 按“滴定”键,滴定自动开始,数字显示器同时显示滴定体积(cm³),待到达终点时仪器自动停止滴定,记录消耗的 OT 标准滴定溶液体积 V,精确至 0.01 cm³。

8.4.6 重复 8.4.2~8.4.5 的操作,做平行滴定测试。

8.5 空白测试

8.5.1 每次检测 2.5 cm³ CTAB 溶液(4.2)消耗 OT 标准滴定溶液的体积(空白值)。

8.5.2 吸取 2.5 cm³ 的 CTAB 溶液加入滴定杯中。

8.5.3 加入 27.5 cm³ 的水及磁力搅拌棒。

8.5.4 重复 8.5.1~8.5.3 的操作,做平行空白测试。

8.5.5 空白体积对样品的测试结果很关键,应测试三次(测试结果参照本标准重复性要求),取其平均值参与第 9 章中的计算。

8.6 称取沉淀水合二氧化硅试样(6.2)2 g,精确至 0.1 mg,按 HG/T 3065 的规定,测定试样的加热减量(X,%)。

9 结果计算

9.1 沉淀水合二氧化硅 CTAB 比表面积 S 以单位质量试样占有的表面积计,数值以平方米每克(m²/g)表示,按式(1)计算(公式推导过程参见附录 A)。

$$S = \frac{4\,774 \times (2V_0 - V)}{m \times V_0 \times (100 - X)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V_0 ——空白 CTAB 溶液(8.5.5)消耗 OT 标准滴定溶液的体积的数值,单位为立方厘米(cm³);

V ——试样 CTAB 溶液(8.4.2)消耗 OT 标准滴定溶液的体积的数值,单位为立方厘米(cm³);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

X ——沉淀水合二氧化硅试样加热减量的数值(%)。

9.2 计算结果表示到小数点后一位。如有多次测量结果,取其平均值。计算结果按 GB/T 8170 规定进行数值修约。

10 精密度

10.1 重复性——两次平行测试结果之差:B 类不超过其平均值的 3.16%;F 类不超过其平均值的 5.73%。

10.2 再现性——两次测试结果之差:B 类不超过其平均值的 3.99%;F 类不超过其平均值的 7.19%。

11 试验报告

试验报告包括以下内容:

- a) 试样的名称及标识;
- b) 本试验依据的标准;

- c) 空白 CTAB 溶液消耗 OT 溶液的体积 V_0 ;
- d) 试样质量;
- e) 滴定试样所消耗的 OT 溶液的体积;
- f) 试验结果(均值或中位数值、测试次数);
- g) 与规定的分析步骤的差异;
- h) 在试验中观察到的异常现象;
- i) 试验日期。

附录 A

(资料性附录)

式(1)计算结果推导过程

A.1 由于假定 CTAB 溶液浓度恰好是 0.015 mol/dm^3 , OT 标准滴定溶液的浓度是通过滴定 5 cm^3 CTAB 溶液测定的(见 8.5)。

$$c_{\text{OT}} = \frac{0.015\text{ mol/dm}^3 \times 5\text{ cm}^3}{V_0} \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

V_0 ——CTAB 溶液空白滴定所消耗 OT 平均体积的数值,单位为立方厘米(cm^3);

c_{OT} ——OT 标准滴定溶液的浓度的数值,单位为摩尔每立方分米(mol/dm^3)。

A.2 每克二氧化硅吸附 CTAB 的量, N_{ad} , 以 mol/g 表示, 用式(A.2)计算:

$$N_{\text{ad}} = (2V_0 - V) \times c_{\text{OT}} \times \frac{1}{m} \times \frac{V_i}{V_t} \quad \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中:

V_0 ——CTAB 溶液空白滴定所消耗 OT 平均体积的数值,单位为立方厘米(cm^3);

V ——滴定 10 cm^3 滤液消耗标准滴定溶液 OT 的体积的数值,单位为立方厘米(cm^3);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

V_i ——加入二氧化硅的 CTAB(溶液)的体积的数值,单位为立方厘米(cm^3);

V_t ——滴定时所消耗 CTAB 滤液的体积的数值(此处为 10 cm^3)。

A.3 假定吸附一个 CTAB 分子(占据)的分子面积 A_{CTAB} 为 0.35 nm^2 , 则以 m^2/g 表示的比表面积 S' 为:

$$S' = \frac{N_{\text{ad}} \times 0.35 \times 10^{-18} \times N_A}{1\,000} \quad \dots\dots\dots (\text{A.3})$$

式中:

N_A ——阿伏加德罗常数, $6.022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ 。

A.4 按 HG/T 3065 规定干燥后的二氧化硅的 CTAB 表面积 S 用式(A.4)计算:

$$S = \frac{S' \times 100}{100 - X} \quad \dots\dots\dots (\text{A.4})$$

式中:

S ——干燥二氧化硅的 CTAB 比表面积,单位为平方米每克(m^2/g);

X ——二氧化硅的加热减量, %。

A.5 合并上述等式:

$$S = \frac{(2V_0 - V) \times c_{\text{OT}} \times A_{\text{CTAB}} \times N_A \times V_i \times 100}{m \times (100 - X) \times V_t \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots (\text{A.5})$$

$$S = \frac{(2V_0 - V) \times 0.015\text{ mol/dm}^3 \times 5\text{ cm}^3 \times (0.35 \times 10^{-18}) \times 6.022 \times 10^{23} \times 30 \times 100}{V_0 \times m \times (100 - X) \times 10 \times 1\,000} \quad \dots\dots (\text{A.6})$$

$$S = \frac{(2V_0 - V) \times 4\,774}{V_0 \times m \times (100 - X)} \quad \dots\dots\dots (\text{A.7})$$

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅
比面积的测定 CTAB 法
GB/T 23656—2009

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

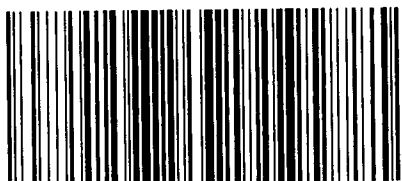
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字
2009年7月第一版 2009年7月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-38150 定价 16.00 元



GB/T 23656-2009

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533