



中华人民共和国国家标准

GB/T 23656—2016
代替 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—Determination of surface area for silica,
precipitated, hydrated—CTAB method

(ISO 5794-1:2010, Rubber compounding ingredients—
Silica, precipitated, hydrated—Part 1: Non-rubber test, NEQ)

2016-10-13 发布

2017-05-01 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

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 23656—2009《橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅比表面积的测定 CTAB 法》，与 GB/T 23656—2009 相比，主要技术变化如下：

——修改了“称样量的要求”(见表 1, 2009 年版的表 1)。

本标准参考 ISO 5794-1:2010《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)的附录 G 起草，与 ISO 5794-1:2010 的一致性程度为非等效。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会(SAC/TC 35)归口。

本标准起草单位：金能科技股份有限公司、中橡集团炭黑工业研究设计院、安徽佳通轮胎投资有限公司、株洲兴隆新材料股份有限公司、福建省三明正元化工有限公司、福建正盛无机材料股份有限公司。

本标准主要起草人：张慧、聂素青、王真、刘健、周敏、万火平、谭玉泉。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 23656—2009。

橡胶配合剂 沉淀水合二氧化硅 比表面积的测定 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)测定沉淀水合二氧化硅比表面积的方法。
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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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—2009,ISO 5794-1:2005,MOD)

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—2008,ISO 787-2:1981,MOD)

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

4.1 缓冲溶液,pH 值为 9.6:在装有 500 mL 水的 1 000 mL 容量瓶内加入 3.101 g 硼酸和 3.708 g 氯化钾,再用滴定管加入 1 mol/L 的氢氧化钠溶液 36.85 mL。待固体完全溶解后,加水于容量瓶中至 1 000 mL,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, $c(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN})=0.015\text{ mol/L}$:在装有 350 mL 缓冲溶液和大约 500 mL 水的 1 000 mL 容量瓶内,溶解 5.50 g CTAB(纯度 $>99\%$)。加水至刻度,把溶液温热至 $27\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以促进溶解。使用前将溶液冷却至 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

不宜将溶液储存在低于 $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境中或冷至 $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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)溶液, $c(\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S})=0.003\text{ 89 mol/L}$:将 1.730 g OT 溶解在 1 000 mL 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。

溶液盖严密封,且放在阴凉的地方,因为 OT 溶液易发生缓慢的生物分解,溶液存放不宜超过 2 个月。

OT 一旦启封,宜放在干燥器中保存。

4.4 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。

5 仪器

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

5.2 分析天平:分度值为 0.1 mg。

5.3 磁力搅拌器。

5.4 磁力搅拌棒:其表面有聚四氟乙烯或碳氟化合物的耐化学腐蚀涂覆层,直径约 5.5 mm,长度为锥形瓶底径的 60%左右。

5.5 微孔滤膜:孔径 $\leq 0.15\ \mu\text{m}$,滤膜直径应与过滤装置相匹配。

5.6 超声波电磁分散仪:电磁分散输出功率为 $(2\times 20)\text{W}$,超声分散输出功率为 $(2\times 20)\text{W}$ 。

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;带有容积为 40 mL 样品过滤筒,不锈钢材质,可承受 0.7 MPa 压力。

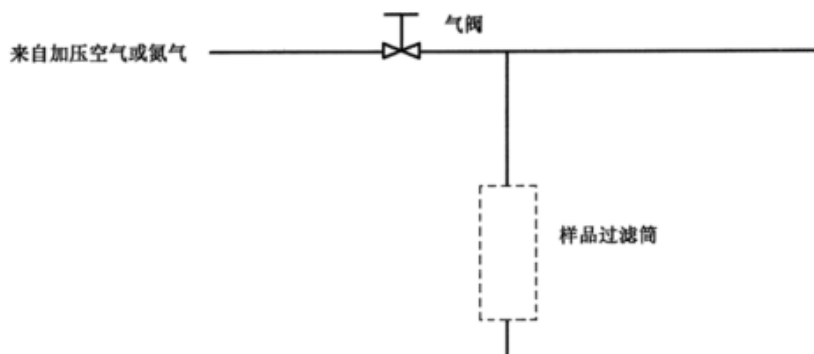


图 1 加压过滤装置示意图

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 $0.45\ \mu\text{m}$ 。

5.13 锥形瓶:容积分别为 250 mL、50 mL,具塞。

5.14 单标线移液管:容量 5 mL、10 mL、30 mL,符合 GB/T 12808 中 A 级规定。

5.15 恒温干燥箱:重力对流型,温度可以控制在 $105\ ^\circ\text{C}\pm 2\ ^\circ\text{C}$ 。

5.16 容量瓶:1 000 mL。

5.17 研钵和研杵。

5.18 $150\ \mu\text{m}$ 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 采集的样品需置于密闭的容器中。造粒样品用研钵和研杵轻轻研碎,然后过 $150\ \mu\text{m}$ 实验筛。试样测试前不需预先干燥,测试 CTAB 比表面积的同时应做加热减量的测定(见 8.6)。

7 实验条件

试验应在环境温度(25±2)℃下进行。

8 分析步骤

8.1 称样

按表 1 的要求称取双份试样(见 6.2),精确到 0.1 mg,按不同振荡方法分别置于具塞 250 mL[见 8.2a)]或 50 mL[见 8.2b)]锥形瓶中,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
E、D、C	71~161	0.450
B、A	≥ 161	0.300
适当的试样量也可由 $53/S_{\text{est}}$ (克)来确定,此处 S_{est} 为 CTAB 吸附比表面积估计值;沉淀水合二氧化硅的分类见 HG/T 3061。		

8.2 吸附

准确加入 30 mL 的 CTAB 溶液(见 4.2)于锥形瓶(见 8.1)中,加入溶液时注意防止溶液起泡。按 a)或 b)要求进行操作,形成悬浮液:

- 塞好瓶塞,放在振荡机上振荡 35 min。确保该悬浮液温度保持在 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 加磁力搅拌棒后塞紧瓶塞,放在超声波电磁分散仪中,浸泡深度至少 50 mm,保持水浴温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,在水浴中超声 1 min,然后磁力搅拌 1 min,再重复 3 次,总计时间 8 min。

8.3 分离

为了使悬浮液固液分离,可采用下列离心机 a)、注射器 b)或膜过滤器 c)中任一方法分离,分离后保留清液用于滴定(见 8.4):

- 用离心机分离:
 - 将悬浮液(见 8.2)移入离心管,并放入离心机,启动离心机。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 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行。
 - 从清液中取试液用于滴定。
- 用注射器分离:
 - 将 20 mL 悬浮液(见 8.2)注入合适的注射器。
 - 把注射器滤器安装到注射器上,加压过滤后。
 - 从滤液中取出试液用于滴定。
- 用膜过滤器分离:
 - 将干滤膜放入滤筒滤膜座中,按仪器说明书要求组合滤膜座与筒体。
 - 擦干锥形瓶外部的水滴,将悬浮液(见 8.2)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 $0.1\text{ MPa} \pm 0.05\text{ MPa}$,以滤出液体成快速滴状为宜。弃去最初流出的约 10 mL 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 mL 锥形瓶中,加盖,摇晃收集的滤液确保滤液均匀。试样的滤液如果透滤,试样应废弃,不能重新过滤。

3) 从滤液中取出试液用于滴定。

8.4 滴定

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

8.4.2 准确移取 5 mL 滤液(见 8.3),至洁净的石英杯(其温度应保持在 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$)中,小心操作避免产生过多泡沫。

8.4.3 加入 25 mL 的水及磁力搅拌棒。

8.4.4 将石英杯置于仪器测定槽中(手不能接触石英杯的透光面)。

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

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 每次检测样品时,均应同时检测 2.5 mL CTAB 溶液(见 4.2)消耗 OT 溶液的量(空白值)。

8.5.2 吸取 2.5 mL 的 CTAB 溶液加入石英杯中。

8.5.3 加入 27.5 mL 的水及磁力搅拌棒,按 8.4.4~8.4.5 操作。

8.5.4 重复 8.5.2~8.5.3 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 加热减量的测定

称取沉淀水合二氧化硅试样(见 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_{CTAB} 以单位质量试样拥有的表面积计,数值以平方米每克 (m^2/g)表示,按式(1)计算(参见附录 A)。

$$S_{\text{CTAB}} = \frac{4\,774(2V_0 - V)}{mV_0(100 - X)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V_0 ——滴定 2.5 mL 空白 CTAB 溶液(见 8.5.5)消耗 OT 溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——滴定 5 mL 试样 CTAB 溶液(见 8.4.2)消耗 OT 溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

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($\%$);

4 774——公式推导过程中产生的系数。

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 选取表面积不同的 B 类和 F 类二氧化硅样品测定精密度数据。实测时每天测试 2 次,连续测试 10 天。接着每周测试 1 次,连续测试 8 周。采用一般统计方法计算精密度数据。

10.2 重复性——在重复性条件下获得的两次独立测定结果之差:

B 类不超过其平均值的 3.16%;

F 类不超过其平均值的 5.73%。

10.3 再现性——在再现性条件下获得的两次独立测定结果之差:

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

试验报告应至少包括下列内容:

- a) 试样的名称及标识;
- b) 本标准编号;
- 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,包括各单次试验结果和它们的平均值,按第 9 章的规定计算;
- 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 c_{CTAB} 恰好是 0.015 mol/L , OT 标准滴定溶液的浓度是通过滴定 5 mL 的 CTAB 溶液 (见 4.2)测定的 (见 8.5)。

$$c_{\text{OT}} = \frac{c_{\text{CTAB}} \times V_{\text{CTAB}}}{V_0} \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

c_{OT} ——OT 标准滴定溶液的浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

c_{CTAB} ——CTAB 溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L) ($c_{\text{CTAB}} = 0.015 \text{ mol/L}$);

V_{CTAB} ——空白 CTAB 溶液体积的数值,单位为毫升(mL) ($V_{\text{CTAB}} = 5$);

V_0 ——CTAB 溶液空白滴定所消耗 OT 平均体积的数值,单位为毫升(mL)。

A.2 每克试样吸附 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:

N_{ad} ——每克试样吸附 CTAB 的量的数值,单位为摩尔每克(mol/g);

V_0 ——CTAB 溶液空白滴定所消耗 OT 平均体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——滴定 10 mL 滤液消耗标准滴定溶液 OT 的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

V_i ——加入试样中 CTAB 溶液体积的数值,单位为毫升(mL) ($V_i = 30$);

V_t ——吸取试样滤液 CTAB 的体积的数值,单位为毫升(mL) ($V_t = 10$)。

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'_{CTAB} 按式(A.3)为:

$$S'_{\text{CTAB}} = \frac{N_{\text{ad}} \times A_{\text{CTAB}} \times N_A}{1\,000} \quad \dots\dots\dots (\text{A.3})$$

式中:

S'_{CTAB} ——每克试样比表面积的数值,单位为平方米每克(m^2/g);

A_{CTAB} ——一个 CTAB 分子(占据)的分子面积的数值,单位为平方米(m^2) ($A_{\text{CTAB}} = 0.35 \times 10^{-18}$);

N_A —— 6.022×10^{23} 。

A.4 按 HG/T 3065 规定干燥后的试样的 CTAB 表面积 S_{CTAB} 用式(A.4)计算:

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

式中:

S_{CTAB} ——干燥试样的 CTAB 比表面积的数值,单位为平方米每克(m^2/g);

X ——试样的加热减量, %。

A.5 合并上述等式见式(A.5)~式(A.6):

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

$$S_{\text{CTAB}} = \frac{(2V_0 - V) \times 0.015 \times 1 \times 5 \times (0.35 \times 10^{-18}) \times 6.022 \times 10^{23} \times 30 \times 100}{V_0 \times m \times (100 - X) \times 10 \times 1\,000} \dots\dots (\text{A.6})$$

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