

---

---

**Détermination de la teneur en  
groupes silanol à la surface de la silice  
pyrogénée — Méthode par analyse  
chromatographique en phase gazeuse  
des gaz de réaction**

*Determination of the silanol group content on the surface of fumed  
silica — Reaction gas chromatographic method*

**iTeh STANDARDS**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 23157:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/99bc49c4-20c6-47dd-88bf-61f7b0ba635b/iso-23157-2021>



iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

ISO 23157:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/99bc49c4-20c6-47dd-88bf-61f7b0ba635b/iso-23157-2021>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2021

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8  
CH-1214 Vernier, Genève  
Tél.: +41 22 749 01 11  
E-mail: [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web: [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

<b>Avant-propos</b> .....	<b>v</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>vi</b>
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Termes et définitions</b> .....	<b>1</b>
<b>4</b> <b>Principe</b> .....	<b>1</b>
<b>5</b> <b>Réactifs</b> .....	<b>2</b>
5.1    Généralités .....	2
5.2    Toluène .....	2
5.3    Réactif de Grignard .....	2
5.4    Solution de réaction .....	2
5.5    Gaz vecteur et gaz de dilution .....	2
5.6    Gaz auxiliaires .....	2
5.7    Substance d'étalonnage .....	3
<b>6</b> <b>Appareillage</b> .....	<b>3</b>
6.1    Chromatographe en phase gazeuse .....	3
6.2    Système d'espace de tête .....	3
6.3    Étuve .....	3
6.4    Colonne capillaire .....	4
6.5    Flacons pour échantillons .....	4
6.6    Balance analytique .....	4
6.7    Sacs de prélèvement de gaz .....	4
6.8    Seringue .....	4
<b>7</b> <b>Prétraitement de l'échantillon et réaction</b> .....	<b>4</b>
7.1    Prétraitement de l'échantillon .....	4
7.1.1    Détermination des matières volatiles à 105 °C dans la silice pyrogénée .....	4
7.1.2    Préparation de l'échantillon pour essai .....	5
7.2    Essai à blanc .....	5
7.3    Réaction .....	5
7.4    Analyse .....	5
7.4.1    Configuration du système d'espace de tête .....	5
7.4.2    Configuration de la chromatographie en phase gazeuse .....	5
7.4.3    Identification .....	6
7.4.4    Étalonnage .....	6
7.4.5    Mesurage .....	6
<b>8</b> <b>Calculs</b> .....	<b>7</b>
8.1    Calcul de la quantité de méthane produite dans les flacons .....	7
8.2    Calcul de la teneur en groupes silanol .....	7
8.2.1    Calcul de la teneur en silice pyrogénée volatile à 105 °C .....	7
8.2.2    Calcul de la teneur en groupes silanol à la surface de la silice pyrogénée .....	7
<b>9</b> <b>Expression des résultats</b> .....	<b>8</b>
<b>10</b> <b>Fidélité</b> .....	<b>8</b>
10.1    Généralités .....	8
10.2    Limite de répétabilité, <i>r</i> .....	8
10.3    Limite de reproductibilité, <i>R</i> .....	8
<b>11</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	<b>8</b>
<b>Annexe A (informative) Chromatogramme représentatif du méthane</b> .....	<b>9</b>
<b>Annexe B (informative) Informations relatives à la fidélité</b> .....	<b>10</b>

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

ISO 23157:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/99bc49c4-20c6-47dd-88bf-61f7b0ba635b/iso-23157-2021>

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier, de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir [www.iso.org/directives](http://www.iso.org/directives)).

L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir [www.iso.org/brevets](http://www.iso.org/brevets)).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir [www.iso.org/avant-propos](http://www.iso.org/avant-propos).

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 256, *Pigments, colorants et matières de charge*.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse [www.iso.org/fr/members.html](http://www.iso.org/fr/members.html).

## Introduction

La silice pyrogénée (dioxyde de silicium pyrogéné) présente une concentration relativement élevée en groupes silanol, formés pendant l'hydrolyse dans une flamme à haute température et durant le processus de refroidissement qui suit. En raison de cette propriété particulière, la silice pyrogénée est couramment utilisée comme charge renforçante, épaississant ainsi qu'agent thixotropant et anti-coulures dans de nombreux domaines industriels, par exemple le caoutchouc silicone, les matériaux de revêtement, les adhésifs et les produits d'étanchéité.

La détermination de la teneur en groupes silanol à la surface de la silice pyrogénée est essentielle pour les fabricants et les utilisateurs afin de mettre au point des silices pyrogénées à surface modifiée hautement performantes et d'améliorer les produits existants. Elle facilite en outre la communication entre les parties intéressées.

Dans la pratique, les méthodes de titrage, de thermogravimétrie (TG), de spectroscopie infrarouge (IR) et d'analyse chromatographique en phase gazeuse des gaz de réaction peuvent être choisies pour la détermination de la teneur en groupes silanol à la surface de la silice pyrogénée. Parmi elles, la méthode par analyse chromatographique en phase gazeuse des gaz de réaction est privilégiée par les utilisateurs, car elle a l'avantage de présenter une sensibilité plus élevée et une meilleure reproductibilité.

Le présent document fournit un mode opératoire détaillé sur la manière de réaliser l'essai de détermination de la teneur en groupes silanol à la surface de la silice pyrogénée au moyen de la méthode par analyse chromatographique en phase gazeuse des gaz de réaction.

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

ISO 23157:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/99bc49c4-20c6-47dd-88bf-61f7b0ba635b/iso-23157-2021>

# Détermination de la teneur en groupes silanol à la surface de la silice pyrogénée — Méthode par analyse chromatographique en phase gazeuse des gaz de réaction

**AVERTISSEMENT DE SÉCURITÉ** — Il convient que l'utilisateur du présent document connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Le présent document n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il relève de la responsabilité de l'utilisateur d'établir des pratiques de santé et de sécurité appropriées et de déterminer l'applicabilité de toute disposition réglementaire nationale.

**IMPORTANT** — Il est absolument essentiel que les essais réalisés conformément au présent document soient exécutés par un personnel ayant reçu une formation adéquate.

## 1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode de détermination de la teneur en groupes silanol à la surface de la silice pyrogénée en recourant à l'analyse chromatographique en phase gazeuse des gaz de réaction.

## 2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 18451-1, *Pigments, colorants et matières de charge — Terminologie — Partie 1: Termes généraux*

## 3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et les définitions de l'ISO 18451-1 ainsi que les suivants s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes :

- ISO Online browsing platform : disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia : disponible à l'adresse <https://www.electropedia.org/>

### 3.1

#### **silice pyrogénée**

silice amorphe obtenue par hydrolyse d'halogénures de silicium dans une flamme à haute température

[SOURCE: : ISO 18473-3:2018, 3.1]

### 3.2

#### **groupe silanol**

groupe hydroxyle à la surface de la silice pyrogénée

## 4 Principe

Une réaction entre une quantité appropriée d'échantillon de silice pyrogénée séchée et du réactif de Grignard dispersé dans du toluène est provoquée à l'intérieur d'un flacon de réaction hermétique afin

de produire du méthane, qui est injecté dans un chromatographe en phase gazeuse pour être séparé et ensuite détecté au moyen d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La quantité de méthane produite est directement proportionnelle à la teneur en groupes silanol à la surface de la silice pyrogénée et est quantifiée à partir des surfaces de pic en utilisant la méthode de l'étalonnage externe. La teneur en groupes silanol dans l'échantillon est ensuite calculée selon l'équation de réaction ci-après :



## 5 Réactifs

### 5.1 Généralités

Au cours de l'analyse, n'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue. D'autres qualités peuvent également être utilisées, à condition de s'assurer au préalable que le réactif est d'une pureté suffisamment élevée pour que son utilisation ne nuise pas à l'exactitude de la détermination.

Des informations sur les principaux réactifs sont présentées dans le [Tableau 1](#).

**Tableau 1 — Informations sur les principaux réactifs**

Réactif	N° CAS <sup>a</sup>
Toluène	108-88-3
Iodure de méthylmagnésium <sup>b</sup>	917-64-6
Méthane	74-82-8
Éther diéthylique	60-29-7
<sup>a</sup> Numéro de registre du Service des résumés analytiques de chimie.	
<sup>b</sup> Dissous dans de l'éther diéthylique.	

### 5.2 Toluène

Le toluène (AR, pureté ≥ 99,9 %, voir [Tableau 1](#)) est utilisé comme agent de dispersion pour favoriser le contact et la réaction entre l'échantillon de silice pyrogénée et le réactif de Grignard. Les traces d'eau sont éliminées avec de l'hydroxyde de calcium avant utilisation.

### 5.3 Réactif de Grignard

Le réactif de Grignard est une solution d'iodure de méthylmagnésium à 3,0 mol/l (voir [Tableau 1](#)), qui réagit avec le groupe hydroxyle pour produire du méthane.

### 5.4 Solution de réaction

Diluer le réactif de Grignard (5.3) au dixième avec du toluène (5.2) (rapport volumique) pour obtenir la solution de réaction. La solution de réaction doit être utilisée immédiatement après dilution. Une fiole jaugée ou un autre récipient en verre propre peut être utilisé pour la dilution. S'assurer que les échantillons à soumettre à essai et les substances d'étalonnage réagissent avec la même solution de réaction. Procéder immédiatement à l'injection avec une seringue.

### 5.5 Gaz vecteur et gaz de dilution

Utiliser de l'azote de pureté égale ou supérieure à 99,999 %. De l'hélium de haute pureté peut également être utilisé.

### 5.6 Gaz auxiliaires

Utiliser de l'hydrogène de haute pureté et de l'air pour le détecteur à ionisation de flamme.

Des filtres appropriés doivent être installés dans les tuyaux de raccordement du chromatographe en phase gazeuse pour adsorber les impuretés résiduelles.

## 5.7 Substance d'étalonnage

Utiliser du méthane (voir [Tableau 1](#), pureté  $\geq 99,9$  %) pour l'étalonnage. Un chromatogramme représentatif du méthane est présenté à l'[Annexe A](#).

À l'aide d'un sac de prélèvement de gaz ([6.7](#)) de 1 000 ml, d'une seringue ([6.8](#)) et de gaz de dilution, diluer le méthane en au moins cinq concentrations différentes. Injecter ensuite 10 ml de méthane gazeux dilué dans un flacon hermétiquement fermé contenant 2,0 ml de toluène pour obtenir cinq substances d'étalonnage présentant des masses de méthane différentes (voir [Tableau 2](#)).

**Tableau 2 — Exemples pour les cinq substances d'étalonnage**

Substance d'étalonnage	Méthane	Gaz de dilution	Masse de méthane dans le flacon
	ml	ml	mg
1	10	490	0,143 5
2	25	475	0,358 2
3	50	450	0,716 5
4	150	350	2,150
5	250	250	3,583
6	500	0	7,168

NOTE La masse volumique du méthane à 25 °C et  $1,013 25 \times 10^5$  Pa est de 0,716 8 g/l.

## 6 Appareillage

### 6.1 Chromatographe en phase gazeuse

L'appareillage doit être installé et utilisé conformément aux instructions du fabricant. Toutes les parties de l'instrument qui entrent en contact avec l'échantillon ou les réactifs doivent être constituées d'un matériau inerte par rapport à ceux-ci et ne doivent pas les affecter sur le plan chimique.

L'appareillage doit être équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), d'un enregistreur, d'un intégrateur électronique et d'un système de traitement des données.

### 6.2 Système d'espace de tête

Un analyseur d'espace de tête à l'équilibre entièrement automatisé, disponible dans le commerce, est utilisé ; il doit être conforme aux spécifications ci-après.

Le système doit permettre de maintenir les flacons à une température constante de  $(40 \pm 1)$  °C.

Le système doit permettre de transférer avec exactitude une partie représentative du gaz de l'espace de tête dans un chromatographe en phase gazeuse équipé de colonnes capillaires.

### 6.3 Étuve

L'étuve doit pouvoir être chauffée à une température comprise entre 40 °C et 300 °C par voie isotherme et sous contrôle programmé de la température. Les écarts de température à l'intérieur de l'étuve ne doivent pas dépasser 1 °C. La température finale du programme de température ne doit pas être supérieure à la température maximale de fonctionnement de la colonne.

## 6.4 Colonne capillaire

La colonne doit être en verre ou en silice fondue. Il a été constaté que les colonnes tubulaires ouvertes à couche poreuse, revêtues de tamis moléculaire d'épaisseur de film appropriée, et de diamètre interne maximal de 0,32 mm, donnent de bons résultats en matière de séparation des pics. Il est nécessaire d'utiliser une phase stationnaire et une longueur de colonne appropriées pour répondre aux exigences relatives à la séparation. D'autres types de colonnes répondant aux exigences de l'essai peuvent également être utilisés.

Des exemples figurent en [7.4.2](#).

## 6.5 Flacons pour échantillons

Des flacons en verre munis d'un septum (par exemple, une membrane en caoutchouc recouverte de polytétrafluoroéthylène [PTFE]) et d'un bouchon métallique, compatibles avec le système d'espace de tête raccordé au chromatographe en phase gazeuse, sont utilisés comme récipients pour les réactions. Il est recommandé d'utiliser des flacons en verre de 22 ml.

## 6.6 Balance analytique

Permettant de peser avec une exactitude de 0,1 mg.

## 6.7 Sacs de prélèvement de gaz

Les sacs de prélèvement de gaz sont utilisés pour préparer les substances d'étalonnage. Il est recommandé d'utiliser des sacs en PTFE de volume approprié (par exemple, 500 ml ou 1 000 ml), munis d'une valve. Purger les sacs de prélèvement de gaz avec du gaz de dilution ([5.5](#)). Égoutter les sacs avant utilisation.

## 6.8 Seringue

Une seringue de taille appropriée (par exemple, 1 ml, 2,5 ml, 5 ml, 10 ml ou 100 ml) est utilisée pour mesurer et transférer la solution de réaction, le méthane gazeux et la substance d'étalonnage.

Toutes les parties de la seringue qui entrent en contact avec la solution de réaction doivent être constituées d'un matériau inerte par rapport à celle-ci et qui ne l'affectera pas sur le plan chimique (par exemple, verre, polypropylène [PP], PTFE ou acier inoxydable). La seringue à gaz pour l'échantillonnage manuel doit être munie d'une valve de verrouillage pour éviter les fuites de gaz.

## 7 Prétraitement de l'échantillon et réaction

### 7.1 Prétraitement de l'échantillon

#### 7.1.1 Détermination des matières volatiles à 105 °C dans la silice pyrogénée

Après en avoir retiré le bouchon en verre rodé, chauffer le vase à peser (forme basse, à large ouverture) dans l'étuve à 105 °C pendant 2 h. Laisser refroidir dans le dessiccateur, remettre le bouchon et peser à 1 mg près.

Étaler (10 ± 1) g ( $m_0$ ) de silice pyrogénée en une couche uniforme au fond du vase à peser, reboucher et peser à 1 mg près.

Chauffer le vase à peser et son contenu, le bouchon étant retiré, dans l'étuve à 105 °C pendant 2 h. Laisser refroidir dans le dessiccateur, reboucher et peser à 1 mg près. Répéter ce mode opératoire jusqu'à ce que l'écart entre deux pesées successives ne dépasse pas 5 mg. Enregistrer la masse la plus faible ( $m_1$ ).

Si les résultats de ces deux déterminations diffèrent de plus de 10 % de la valeur la plus élevée, répéter l'ensemble du mode opératoire.