

液态聚硅氧烷中氯离子含量的测定

离子色谱法

编 制 说 明

(征求意见稿)

中石化(北京)化工研究院有限公司

2025年11月

目录

一 工作简况	3
(一) 任务来源	3
(二) 产品及行业概况	4
(三) 主要工作过程	5
(四) 主要起草单位和工作组成员及其所做工作	6
二 标准编制原则和主要内容及其确定依据	6
(一) 标准编制原则	7
(二) 采标情况说明	7
三 主要技术内容的确定	8
(一) 溶剂的选择	8
(二) 样品量/溶剂比例的确定	9
(三) 萃取剂比例的确定	11
(四) 萃取方式的确定	11
(五) 萃取时间的确定	12
(六) 检出限及定量限	13
(七) 加标回收测试	14
四 精密度验证试验	14
(一) 参与实验室间协同实验的实验室原则	14
(二) 验证试验方案	15
(三) 验证试验结果的统计分析及讨论	15
五 标准中涉及专利的说明	18
六 产业化情况和预期达到的效益等情况	18
七 标准水平分析	19
八 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性	19
九 重大分歧意见的处理经过和依据	19
十 贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过度办法、实施日期等）	19
十一 废止现行相关标准的建议	19
十二 其它应予说明的事项。	19

液态聚硅氧烷中氯离子含量的测定 离子色谱法

编 制 说 明

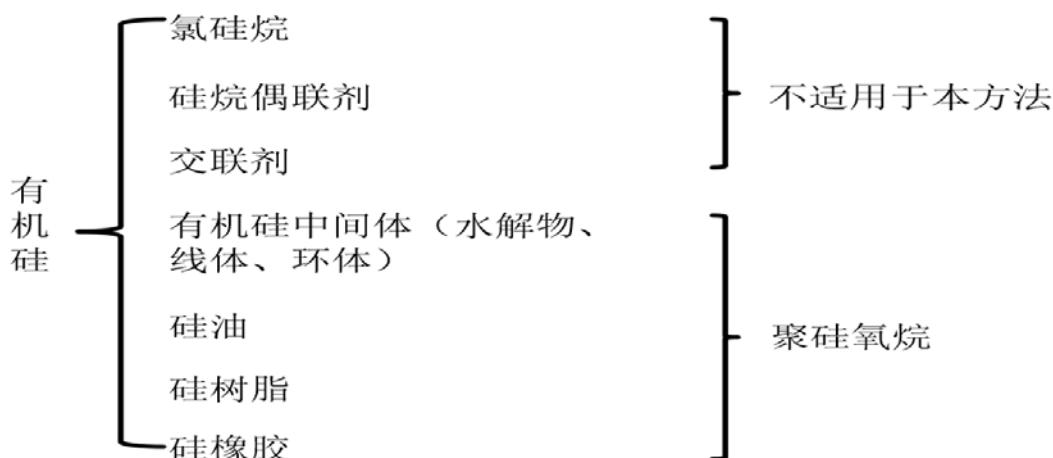
一 工作简况

(一) 任务来源

根据国家标准化管理委员会下达的 2024 年标准制修订计划要求,《液态有机硅中氯离子含量的测定 离子色谱法》(计划号: 20243187-T-606)国家标准的制定工作由江西蓝星星火有机硅有限公司牵头起草,项目周期为 18 个月,完成期限为 2026 年 4 月 26 日。该项目的技术归口单位为全国化学标准化技术委员会,执行单位为全国化学标准化技术委员会有机化工分技术委员会,主管部门为中国石油和化学工业联合会。

此次制定工作,由江西蓝星星火有机硅有限公司牵头,深圳市森日有机硅材料股份有限公司、唐山三友集团有限公司、杭州崇耀科技发展有限公司、浙江佳汇新材料有限公司、云南能投硅材科技发展有限公司、内蒙古恒星化学有限公司、金万正(广东)新材料有限公司、广东皓明有机硅材料有限公司、中石化(北京)化工研究院有限公司、江西晨光新材料股份有限公司、安徽皖仪科技股份有限公司、东莞市佳迪新材料有限公司、广州慧谷新材料科技股份有限公司、浙江三元电子科技有限公司、湖北兴瑞硅材料有限公司、杭州师范大学、北京国化新材料技术研究院有限公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司等单位共同起草。

在标准研制过程中,起草组经调研发现,“有机硅”通常作为行业术语,涵盖所有含硅-碳键的化合物,其范围包括硅烷偶联剂、交联剂、氯硅烷、有机硅中间体(水解物、线性体、DMC环体)、硅油、硅树脂、硅橡胶等。“有机硅”范围太大,有些产品不适用本方法,导致该标准的适用范围难以精准界定。为确保标准的科学性、严谨性和实用性,拟将标准名称修改为《液态聚硅氧烷中氯离子含量的测定 离子色谱法》。有机硅的范围示意图见图1。



“聚硅氧烷”的范围和术语的来源: 参照《有机硅产品合成工艺及应用》(来

国桥、幸松民 等编著）、T/FSI 171-2024《有机硅产品 分类与命名》等标准和文献，“聚硅氧烷”（或称硅氧烷）专指由硅（Si）原子和氧（O）原子交替组成骨架（-Si-O-Si-O-）的高分子化合物，其侧链通常为甲基（-CH₃），但也可以是苯基、乙烯基、氨基、氨基等，其通式表示如下：[R_nSiO_{(4-n)/2}]_m，产品品种类主要包括有机硅中间体（水解物、线性体、DMC 环体）、硅油、硅树脂、硅橡胶等。

本标准适用于上述“聚硅氧烷”类产品中氯离子的测定。本文件拟以《液态聚硅氧烷中氯离子含量的测定 离子色谱法》的标准名称征求意见，并综合考虑征求意见和行业协商的结果作为最终的标准名称。

（二）产品及行业概况

液态聚硅氧烷是指由基本结构单元 Si – O – Si 链节构成，侧链通过硅原子与其它有机基团相连的低分子液态聚合物，其结构通式为 [R_nSiO_{(4-n)/2}]_m，其中R为有机基（主要为甲基），n为硅原子上连接的有机基数（1-3），m为聚合度（≥2）。

液态聚硅氧烷产品通常都具有耐高低温、耐候、电气绝缘、疏水等性能，不仅广泛应用于纺织、电子、日化、建筑、汽车等传统领域，近年来新能源、5G、特高压等新兴产业的高速发展也为聚硅氧烷产业创造了巨大的市场空间。由于液态聚硅氧烷主要以氯硅烷为原料合成，因此二甲基二氯硅烷水解物、线性体、二甲基硅氧烷环体硅橡胶等下游聚硅氧烷产品中会存在一定量的氯离子残留。然而氯离子的残留，可能影响液态聚硅氧烷产品生产 - 加工 - 使用的每一个环节。例如，原材料中的氯离子会影响酸碱催化剂的活性进而影响硅橡胶等产品合成时的聚合反应速率，同时增加设备被腐蚀的风险；产品中氯离子的存在，会造成产品发黄，影响产品外观，还可能引起液态聚硅氧烷中 Si – O – Si 键的断裂，从而造成聚合物粘度下降，缩短原料的储存期，降低产品的性能以及器件的使用寿命。

随着液态聚硅氧烷产品应用领域的不断扩大，其性能指标也需要适应多领域的严苛要求，例如半导体芯片的保护涂覆材料，要求乙烯基硅油氯离子含量在 0.1 ppm 以下。因此，有必要建立准确、可靠的方法对液态聚硅氧烷中微量的氯离子含量进行准确的测定，以采取相应的措施对生产工艺加以控制，提升液态聚硅氧烷产品质量，扩大产品的应用领域。

随着中国经济转型加快推进，液态聚硅氧烷下游应用领域逐步拓宽，预计未来较长时间我国液态聚硅氧烷消费量将继续保持增长态势。近年来，全球聚硅氧烷产能向我国转移趋势明显，我国已成为聚硅氧烷生产与出口大国。2024 年，中国共有甲基单体生产企业 12 家，合计有机硅单体产能 687 万吨/年，产能增长主要来自埃肯、兴发、三友、鲁西和中天的扩产项目，以及兴发、能投、恒业成和恒星技改扩产的产能。折合为聚硅氧烷后，2024 年，中国聚硅氧烷产能为 319.2 万吨/年，产量 253.3 万吨，分别同比增长 24.1% 和 21.4%。2024 年中国甲基单体生产企业聚硅氧烷产能、产量统计见表 1。

表 1 2024 年中国聚硅氧烷企业生产情况

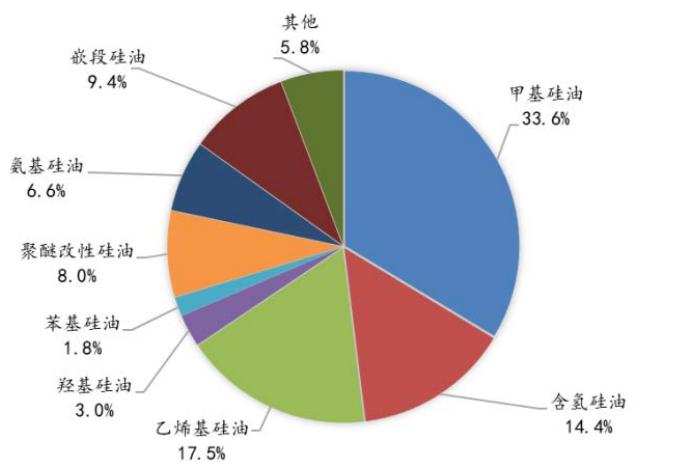
单位：万吨/年，万吨

序号	生产企业	聚硅氧烷产能	聚硅氧烷产量	备注
1	合盛硅业	80.1	78.8	
2	东岳硅材	32.9	30.4	
3	埃肯	33.6	24.0	新增单体 20 万吨/年
4	新安化工	25.4	24.0	
5	兴发集团	28.2	18.8	新增和技改提升单体 24 万吨/年
6	陶氏（张家港）	22.5	17.0	
7	三友硅业	18.8	15.5	新增单体 20 万吨/年
8	云能硅材	13.8	14.3	技改扩产单体 10 万吨/年
9	恒业成	14.1	11.0	技改扩产单体 5 万吨/年
10	恒星科技	13.8	10.0	技改扩产单体 10 万吨/年
11	鲁西化工	22.5	6.0	新增单体 40 万吨/年
12	浙江中天	13.5	3.5	新增单体 20 万吨/年
合计		319.2	253.3	

数据来源：ACMI/SAGSI

中国硅油生产企业主要分布在华东、华南地区，产能超过 5000 吨/年的企业大约 50 家，不同类型硅油产品中，产能规模以甲基硅油为最大，其次是乙烯基硅油、含氢硅油、嵌段硅油以及聚醚改性硅油，2024 年上述产品产能占比分别为 33.6%、17.5%、14.4%、9.5% 及 8.1%。

2024 年，国内硅油行业依旧深陷产能扩张的大环境中。据 SAGSI 统计，2024 年中国硅油总产能为 151.4 万吨/年（实物量），产量 81.4 万吨，开工率约为 53.8%，因新增产能较多，导致整体开工率下滑。



数据来源：ACMI/SAGSI

图1 2024年中国不同类型硅油占比

（三）主要工作过程

1、起草阶段

2024 年 2 月至 2025 年 1 月，通过收集查阅液态聚硅氧烷中氯离子含量测定的相关标准和文献资料，以及电话、邮件、走访等形式调研了国内液态聚硅氧烷产品的主要生产企业和下游用户，广泛听取各方意见和建议，充分掌握国内液态聚硅氧烷的生产技术现状以及市场需求，并组建了由江西蓝星星火有机

硅有限公司牵头，深圳市森日有机硅材料股份有限公司、唐山三友集团有限公司、杭州崇耀科技发展有限公司、浙江佳汇新材料有限公司、云南能投硅材料科技发展有限公司、内蒙古恒星化学有限公司、金万正（广东）新材料有限公司、广东皓明有机硅材料有限公司、中石化（北京）化工研究院有限公司、江西晨光新材料股份有限公司、安徽皖仪科技股份有限公司、东莞市佳迪新材料有限公司、广州慧谷新材料科技股份有限公司、浙江三元电子科技有限公司、湖北兴瑞硅材料有限公司、杭州师范大学、北京国化新材料技术研究院有限公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司等单位共同组建了包含生产、销售、使用、科研等方面的标准制定工作组。

2025年2月至9月，江西蓝星星火有机硅有限公司积极开展方法开发与验证工作，通过分析试验现象及实验数据，确定了不同聚硅氧烷样品前处理的最佳方式；通过色谱出峰情况，确定了离子色谱色谱柱以及色谱条件的选择，并初步完成该企业实验室内的重复性试验。按照标准制定需要，2024年9月5日召开《液态聚硅氧烷中氯离子含量的测定—离子色谱法》第一次线上标准讨论会，该标准所有参编单位均参加会议，会上就标准文本内容以及标准草案意见征集情况进行讨论，并初步确定精密度验证试验方案，由江西蓝星星火有机硅有限公司将验证试验所需试样统一邮寄至各参编单位，同时成立精密度验证试验小组，积极开展标准制定工作。

2025年9月至11月，精密度验证试验小组积极开展标准验证工作。期间，各企业积极沟通验证试验过程中的问题与试验现象，通过收集、汇总及分析实验数据，确定了本标准文件的精密度，并与各家沟通一致，完成了标准文本和编制说明的征求意见稿。

（四）主要起草单位和工作组成员及其所做工作

此次制标工作，得到了近20家液态聚硅氧烷生产、使用和检测单位的配合与协助。

江西蓝星星火有机硅有限公司、唐山三友集团有限公司、云南能投硅材料科技发展有限公司、杭州师范大学、浙江中天东方氟硅材料股份有限公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司、安徽皖仪科技股份有限公司、江西晨光新材料股份有限公司等单位参与了精密度实验。

江西蓝星星火有机硅有限公司及北京国化新材料技术研究院有限公司撰写了标准草案和编制说明，江西蓝星星火有机硅有限公司、深圳市森日有机硅材料股份有限公司、唐山三友集团有限公司、杭州崇耀科技发展有限公司、浙江佳汇新材料有限公司、云南能投硅材料科技发展有限公司、内蒙古恒星化学有限公司、金万正（广东）新材料有限公司、广东皓明有机硅材料有限公司、中石化（北京）化工研究院有限公司、江西晨光新材料股份有限公司、安徽皖仪科技股份有限公司、东莞市佳迪新材料有限公司、广州慧谷新材料科技股份有限公司、浙江三元电子科技有限公司、湖北兴瑞硅材料有限公司、杭州师范大学、北京国化新材料技术研究院有限公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司等单位对标准文本和编制说明提出了意见并进行修改和完善，北京国化新材料技术研究院有限公司对各家实验数据进行了分析和整理，完成了标准的征求意见稿。

二 标准编制原则和主要内容及其确定依据

(一) 标准编制原则

本次标准制定工作严格按照 GB/T 1.1 - 2020《标准化工作导则第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》以及 GB/T 20001.4 - 2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》等规定和要求起草，并遵循以下基本原则。

- 第一、标准技术要求尽可能与国际市场接轨；
- 第二、符合国内生产现状；
- 第三、切合国内市场对产品质量的需求；
- 第四、所选用分析检测方法方便有效，有利于贸易往来。

(二) 采标情况说明

本标准在编制的过程中，GB/T 3723《工业用化学产品采样安全通则》、GB/T 6680《液体化工产品采样通则》、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》以及GB/T 36240《离子色谱仪》等文件中的内容通过标准正文中规范性的引用而构成本文件必不可少的条款。其中引用GB/T 3723《工业用化学产品采样安全通则》的目的是确保采样过程中人员、设备和环境的安全，该标准要求采样人员在进行任何操作前，必须充分了解物料的化学品安全技术说明书，识别其物理危害和健康危害，防止发生中毒、火灾、爆炸等事故以及相对应的工程控制措施、行政管理措施和个体防护装备，最大限度地保护采样人员的健康与安全，同时防止对周围环境和设备造成污染和破坏，是所有采样工作的基础和底线。而GB/T 6680《液体化工产品采样通则》则可以确保采集的样品能够真实、准确地代表整批物料的特性，为后续的检验、质量判定提供可靠依据。该标准规定了如何根据物料的容器类型、状态和采样目的，科学地选择采样点和采样方法，并推荐合适的采样工具及清洗方法，是获得可靠数据的核心技术保障。标准文件规定试验用水需符合GB/T 6682《分析实验室用水规格和试验方法》一级水的要求，其核心目的是为了确保实验用水的质量符合规定要求，从而保证分析测试结果的准确性、可靠性和可重复性。为了统一和规范数据处理方式，确保数值修约、极限数值的表示及其符合性判定的科学性、一致性和公平性，避免因规则不统一而引发争议，因此本标准引用文件GB/T 8170《数值修约规则与极限数值的表示和判定》。引用GB/T 36240《离子色谱仪》的主要目的是为了规范实际检测中用到的离子色谱仪需满足的技术要求，确保仪器的性能、质量和可靠性符合统一的国家标准，为后续检测数据的准确性提供支持。

目前，国内暂无测定液态聚硅氧烷中氯离子含量的国家及行业标准，大部分企业参照GB/T 20436-2006《二甲基硅氧烷混合环体》中 4.6 节“酸含量的测定”规定的方法对产品中氯离子含量进行测定，此方法采用水洗滴定法，方法耗时、误差较大且其灵敏度达不到目前产品低氯的要求。

行业内各厂家都急需一个灵敏度高的方法来监测产品中氯离子的含量，以更好地控制产品质量，提升产品性能。目前，氯离子含量测定的常规方法包括银量法、电极电位法、滴定法、比浊法、离子选择电极法以及电位滴定法等，但是这些方法的检测范围及精密度已不能满足当前的生产需求。本文件采用的离子色谱法，操作简便，测试结果精确度高，能够准确测定液态聚硅氧烷中氯离子的含量，可规范和指导液态聚硅氧烷产品的产品质量，提升液态聚硅氧烷

企业的生产工艺技术水平，引领行业高质量发展。目前该方法已经在有机硅上下游企业广泛使用，并得到大家的一致认可。本标准与常规氯离子测定方法的比较见表 2。

表 2 本文件与常规氯离子测定方法对比

方法名称	氯离子检测范围(mg/L)
比浊法	>1
电极电位法	>1
滴定法	>1
电位滴定法	>3.45
银量法	5 - 500
离子选择电极法	9 - 1000
本文件离子色谱法	0.01

三 主要技术内容的确定

(一) 溶剂的选择

选择用于溶解聚硅氧烷样品的合适溶剂，是确保后续分析测试成功的关键前提。其核心考量在于溶解度、兼容性与干扰性。理想的溶剂应能高效、均匀地分散或溶解样品，将待测目标物完全释放到溶液中，以确保样品的代表性和均一性。更重要的是，该溶剂必须与所采用的分析方法高度兼容，它自身不应含有氯离子，并且在分析过程中不会与氯离子发生反应、形成沉淀或产生信号干扰，以免造成假阳性或假阴性结果。同时，还需兼顾溶剂的挥发性、粘度和毒性，以确保实验操作的安全、便捷与高效。因此，科学地筛选溶剂是保证数据准确可靠、避免实验失败和经济浪费的重要基础。

本文件选用的溶剂应与液态聚硅氧烷具有良好的互溶性，但不应与水相容。根据相似相溶原理，选择非极性或者弱极性溶剂戊烷、石油醚、己烷、庚烷等进行对比，结果见表 3。

表 3 溶剂对比结果

溶剂	极性	样品溶解性	水不相溶性	备注
正戊烷	0	√	√	
石油醚	0.01	√	√	混合物，杂质多
正己烷	0.06	√	√	
庚烷	0.2	√	√	
甲苯	2.4	√	√	毒性大
异丙醇	4.3	×	×	
氯仿	4.4	√	√	毒性大
丙酮	5.4	×	×	
甲醇	6.6	×	×	

由表中结果可知，戊烷、石油醚、己烷、庚烷均可满足要求，综合考虑溶剂的成本、安全性及干扰问题，最终选择正己烷为溶剂。

(二) 样品量/溶剂比例的确定

确定液态聚硅氧烷的样品量与溶剂比例，是保障氯离子含量测试结果准确性与经济效益的关键。适当的比例不仅能确保样品溶液浓度处于仪器最佳线性范围，有效规避基质干扰，降低操作误差，从源头保证数据的精确可靠。从经济角度看，优化后的比例能显著降低试剂的单次测试成本，提升检测效率与通量，更重要的是能避免因检测结果失准而导致的产品误判风险，从而杜绝了质量事故、客户投诉或资源浪费等潜在经济损失，因此，样品量与溶剂比例的优化，既是技术上的必要措施，也是实现经济合理性的重要保障。

1、硅油（ $350 \text{ mm}^2/\text{s}$ ）：采用不同比例的正己烷溶剂与样品进行混合，手动摇晃后，均能溶解。

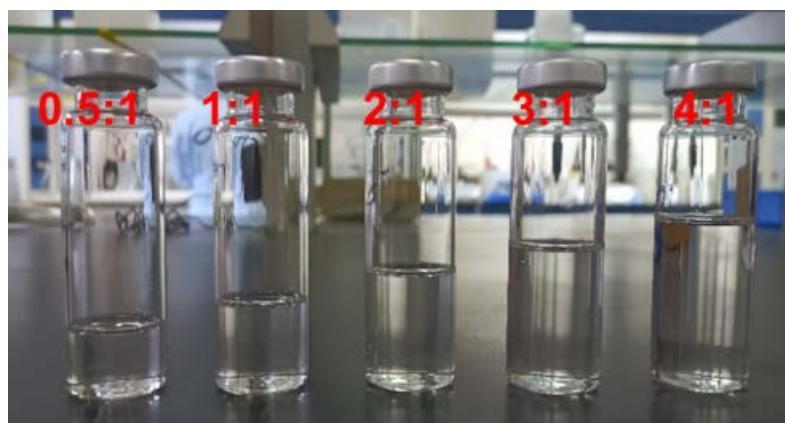


图 2 硅油($350 \text{ mm}^2/\text{s}$)不同比例溶剂溶解结果对比

2、硅油（ $6000 \text{ mm}^2/\text{s}$ ）：采用不同比例的正己烷溶剂与样品进行混合，手动摇晃或在涡旋混匀器混匀 1 min，均能溶解。

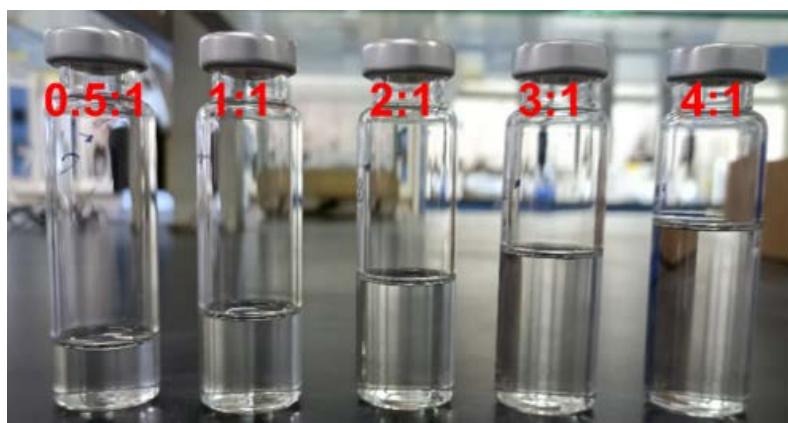


图 3 硅油($6000 \text{ mm}^2/\text{s}$)不同比例溶剂溶解结果对比

3、硅油（ $13500 \text{ mm}^2/\text{s}$ ）：采用不同比例的正己烷溶剂与样品进行混合，在涡旋混匀器混匀 1 min，均能溶解，但溶剂与样品比例为 0.5:1 时，样品溶液粘度较大。

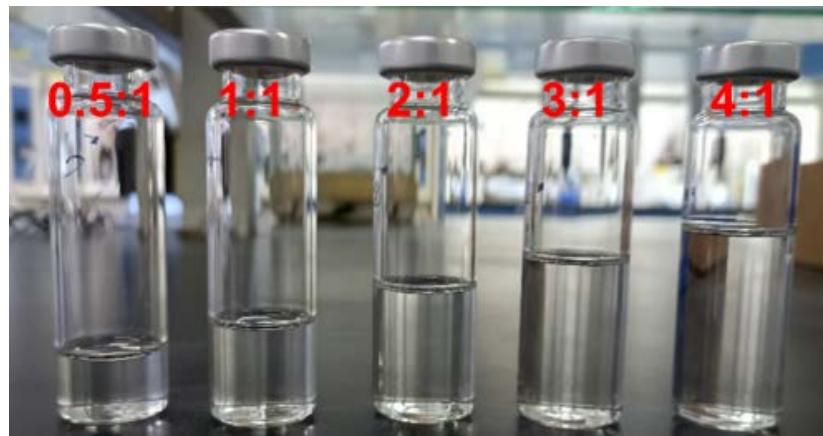


图 4 硅油($13500 \text{ mm}^2/\text{s}$)不同比例溶剂溶解结果对比

4、硅油 ($330000 \text{ mm}^2/\text{s}$)：采用不同比例的正己烷溶剂与样品进行混合，在涡旋混匀器混匀 1 min ，溶剂与样品比例为 $1.5:1$ 和 $3:1$ 时，样品溶解性较差。



图 5 硅油($330000 \text{ mm}^2/\text{s}$)不同比例溶剂溶解结果对比

5、在相同萃取条件下，在同一样品中加入不同比例的正己烷溶剂，结果见表 4。

表 4 不同溶剂比例分析结果对比

溶剂与样品比	硅氧烷1# ($30 \text{ mm}^2/\text{s}$)	硅氧烷2# ($100 \text{ mm}^2/\text{s}$)	硅氧烷3# ($350 \text{ mm}^2/\text{s}$)	硅氧烷4# ($10000 \text{ mm}^2/\text{s}$)	硅氧烷5# ($330000 \text{ mm}^2/\text{s}$)
	$\text{Cl}^-/(\mu\text{g}/\text{kg})$	$\text{Cl}^-/(\mu\text{g}/\text{kg})$	$\text{Cl}^-/(\mu\text{g}/\text{kg})$	$\text{Cl}^-/(\mu\text{g}/\text{kg})$	$\text{Cl}^-/(\mu\text{g}/\text{kg})$
1:1	251	1031	265	140	/
2:1	242	1074	270	139	/
3:1	248	1146	253	151	/
4:1	239	1097	255	141	101
5:1	240	1146	269	154	109
平均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	244	1099	262	145	105
RSD/%	2.15	4.47	3.02	4.75	5.39

由表中结果可见，在保证溶剂完全溶解样品且具有较好流动性的情况下，加入不同比例的溶剂，测试结果比较接近，其相对标准偏差小于 6% ，可满足分析测试要求。

综上实验，① 粘度低于 $10000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的样品，加入不同比例的正己烷溶剂都

能快速溶解，分析结果也一致；②粘度高于 $10000\text{ mm}^2/\text{s}$ 的样品，正己烷溶剂与样品的比例需要为4:1及以上。

(三) 萃取剂比例的确定

选择以水作为萃取剂，从正己烷溶液中萃取出氯离子，主要是基于氯离子在有机相(正己烷)和水相中溶解度的差异。由于氯离子在正己烷中的溶解度极低，而在水中的溶解度相对较高，因此利用这一特性差异可实现有效分离。

在相同萃取条件下，以正己烷为溶剂，水为萃取剂，配置水/正己烷的不同比例进行萃取实验，待静置两相分离后，移取下层水相进入离子色谱中进行检测，结果见表5。

表5 不同萃取剂比例分析结果对比

水与正己烷 体积比	硅氧烷1# ($30\text{ mm}^2/\text{s}$)	硅氧烷3# ($350\text{ mm}^2/\text{s}$)	硅氧烷5# ($330000\text{ mm}^2/\text{s}$)
	Cl ⁻ /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Cl ⁻ /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Cl ⁻ /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
0.1:1	115	262	100
0.5:1	118	279	113
1:1	120	274	110
2:1	121	281	101
3:1	125	269	105
4:1	124	271	104
5:1	123	267	103
平均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	121	272	105
RSD/%	2.92	2.46	4.51

由以上结果可见，采用不同比例的水萃取样品，其分析结果接近，相对标准偏差不大于5%，可满足分析测试要求。

(四) 萃取方式的确定

为确定最佳的萃取方式对样品进行前处理，分别采用超声、振荡和磁力搅拌三种萃取方式，并对不同的样品进行测试，结果见表6。

表6 不同萃取方式结果对比

萃取方式	处理后	分离结果	试验现象说明
超声			样品易发生乳化，且难以进行破乳化和两相分离。

振荡			样品溶液与水接触不充分，但两相容易分离。
磁力搅拌			样品溶液与水充分接触，且两相容易分离

表 7 振荡萃取与磁力搅拌萃取检测结果对比

名称	Cl/($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
	振荡	磁力搅拌	理论值
硅氧烷-1#	251	472	500
硅氧烷-2#	573	896	900
硅氧烷-3#	412	1020	1000

由以上结果可见，采用超声萃取时，样品易发生乳化现象，且乳化程度不一，难以进行破乳化和两相分离，因此不适用于离子色谱检测；采用振荡萃取时，样品中氯离子含量实测结果明显偏低，说明此方法未能有效萃取出样品中的氯离子；而采用磁力搅拌方式萃取时，样品溶液可以与水充分接触，静置后两相容易分离，只需收集水相即可用于后续检测工作，有利于后续操作，且该方法无需特殊设备，步骤简洁，完美兼顾了试验的简单性与可操作性，同时该方法的检测数据与样品氯离子实际含量较为接近，故本文件最终采用磁力搅拌的萃取方式。

(五) 萃取时间的确定

萃取时间的选择是液液萃取过程中的一个关键优化参数，其目标是在保证萃取完全与追求操作效率之间找到最佳平衡。时间过短，则传质过程不充分，可能导致目标物在两相间未达到分配平衡，致使萃取率偏低，结果失真；时间过长，虽可能提高萃取率，但会显著降低实验效率。确定最佳萃取时间通常需通过预实验进行验证：在固定其他条件（如溶剂比例、振荡频率）下，设置一系列不同的振荡时间（如5、10、20、30分钟），分别测定其氯离子含量。当氯离子含量随时间的延长不再出现显著提高时，所对应的最短时间即可确定为最佳萃取时间。因此，一个科学确定的萃取时间，是确保数据准确可靠且实验流程高效可行的基石。

表 8 不同萃取时间分析结果对比

萃取时间/min	Cl ⁻ /(μg/kg)		
	样品 A	样品 B	样品 C
5	1271.2	811.6	180.8
10	1322.4	863.3	192.4
20	1480.1	891.4	199.6
30	1574.6	924.6	200.5
40	1590.1	928.2	205.5
50	1620.0	941.1	209.6
60	1643.3	965.4	211.3
90	1639.2	960.5	210.1

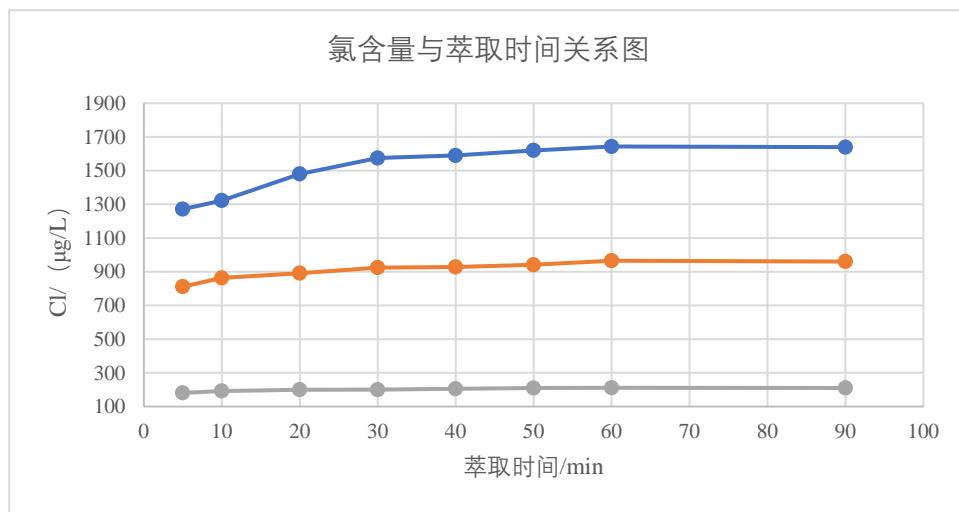


图 6 不同萃取时间分析结果对比

由以上结果可见，样品中氯离子含量随着萃取时间增加而不断增加，但当萃取时间由 30 min 增加至 60 min 时，氯离子含量增幅很少（约 5%），因此基本可以判断在 30 min 时萃取接近完成。考虑到在实际生产中的检测效率，满足测试需求，故本文件确定样品萃取时间为 30 min。

（六）检出限及定量限

1、仪器检出限及定量限

配制不同浓度的氯离子标准溶液进行仪器检出限和定量限测试，当信号(S)与噪声(N)的比值为 3 时，此信号对应的浓度为待测物浓度的仪器检出限。当信号(S)与噪声(N)的比值为 10 时，此信号对应的浓度为待测物浓度的仪器定量限。分析实验数据可知，仪器检出限 0.31 μg/L，定量限为 1.02 μg/L，数据见表 9。

表 9 仪器检出限及定量限

浓度/(μg/L)	峰高	LOD/(μg/L)	LOQ/(μg/L)
10.0	0.0196	0.31	1.02
20.0	0.0439	0.27	0.91
50.0	0.1339	0.22	0.75
100.0	0.2696	0.22	0.74

2、方法检出限

以高纯四甲基环四硅氧烷（D4）为溶剂，将已知氯离子含量的硅氧烷（氯离子：500 μg/kg）样品稀释成10 μg/kg、15 μg/kg和20 μg/kg的样品，采用本文件所述方法进行测试，结果如下表。

表10 标准样品测试结果

样品名称	氯离子含量/ (μg/kg)		偏差/ (μg/kg)
	配制值	测试值	
标准样品 A	10	11.1	1.1
标准样品 B	15	16.2	1.2
标准样品 C	20	19.2	0.8

由以上测试结果可知，当采用本文件所述方法对氯离子含量为10 μg/kg标准样品A进行测试时，得到了明确的定量结果（11.1 μg/kg），且偏差处于合理范围（1.1 μg/kg）。这直接证明该方法能够在10 μg/kg的浓度水平下有效检出氯离子；同时，实验中未对低于10 μg/kg浓度的样品开展测试，结合检出限的判定逻辑，可明确该方法的检出限为10 μg/kg。

（七）加标回收测试

在样品中加入已知浓度的氯离子标准溶液，测试其回收率，结果见表11。

表 11 加标回收试验结果

编号	样品名称	含量/(μg/L)	样品/g	氯标样/g	Cl ⁻ /μg			回收率/%
					本底值	加入值	测定值	
1#	样品 A	31.5	10.0063	0.0201	0.315	0.101	0.412	96.32
2#	样品 A	31.5	10.0199	0.0414	0.316	0.207	0.532	104.53
3#	样品 A	31.5	10.0305	0.0609	0.316	0.305	0.605	94.92
4#	样品 B	112.1	5.1712	0.0642	0.580	0.321	0.89	96.67
5#	样品 B	112.1	5.0532	0.1265	0.566	0.633	1.208	101.43
6#	样品 B	112.1	5.0109	0.2432	0.562	1.216	1.863	107.01
7#	样品 C	641.7	2.5828	0.1534	1.657	0.767	2.418	99.17
8#	样品 C	641.7	2.4742	0.3321	1.588	1.661	3.228	98.78
9#	样品 C	641.7	2.1600	0.5024	1.386	2.512	3.928	101.19

由以上数据显示，样品加标回收率在90% ~ 110%之间，可以满足分析测试要求。

四 精密度验证试验

（一）参与实验室间协同实验的实验室原则

1、协同实验开始前，试验所需仪器设备及标准方法中规定的其他条件均已在实验室备齐，且仪器设备已完成校准；

- 2、实验室将严格遵照执行规定的时间要求；
- 3、实验室将严格按照标准试验方法开展试验；
- 4、试验将由一名合格的操作员完成。

(二) 验证试验方案

1、由江西蓝星星火有机硅有限公司将试验所需样品邮寄至各参与验证精密度试验的实验室，各实验室收到样品后，将样品置于标准实验室中，待样品稳定后用于测试；

2、各实验室自行准备优级纯无水碳酸钠、优级纯氢氧化钠、光谱纯正己烷以及氯离子标准储备液等试验用品，并按照标准文本所述内容开展精密度验证试验；

3、每个样品平行测定 3 组数据，并计算标准测试方法的重复性限标准差与再现性限标准差。

(三) 验证试验结果的统计分析及讨论

本次共计 8 个实验室参与精密度协作试验，对获得的试验数据采用 GB/T 6379-2004 (ISO 5725) 《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）》第 2 部分《确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》进行统计分析，经科克伦 (Cochran) 检验法检验后，用数理统计方法，计算并确定标准测试方法的重复性限标准差和再现性限标准差。

1、原始数据

样品测试原始数据见表 12。

表 12 样品测试原始数据

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
1	51.4	80.8	415.8	831.1
	49.6	82.1	412.8	822.6
	40.0	87.9	413.6	827.3
2	43.0	76.5	419.1 *	825.6
	50.6	82.5	416.9 *	819.6
	54.9	79.3	409.3 *	821.3
3	51.7	83.2	408.9	830.5
	53.2	79.5	415.2	825.6
	50.3	78.3	412.3	827.1
4	36.0	81.5	415.8	819.8*
	42.0	85.4	416.9	825.6*
	53.9	79.5	410.9	812.3*
5	51.4	78.9	408.5	824.5
	52.6	76.9	412.3	820.1
	53.7	81.0	409.5	818.9
6	51.0	83.2	413.2	823.6
	48.5	81.4	415.3	821.0
	43.0	78.9	412.5	819.5
7	46.1	79.6	412.0	814.6
	46.1	75.2	409.8	816.2
	54.3	81.6	408.9	812.2
8	46.3	82.4	415.6	818.3
	53.7	79.8	413.2	815.6

实验室 i	水平 j			
	1	2	3	4
	51.0	80.1	415.6	813.5

2、单元平均值

按式 (1) 计算单元平均值:

$$\bar{y}_{ij} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk} \quad (1)$$

式中:

n_{ij} 是第 i 个实验室在水平 j 这个单元的测试结果数;

y_{ijk} 是该单元第 k 个测试结果($k=1,2,\dots,n$)。

按照此式依次计算单元平均值，单元平均值应比原始数据表格中的测试结果有效数字多一位。计算结果列于下表。

表 13 样品测试单元平均值

实验室 i	水平 j							
	1		2		3		4	
	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}	\bar{y}_{ij}	n_{ij}
1	47.00	3	83.60	3	414.07	3	827.00	3
2	49.50	3	79.43	3	415.10	3	822.17	3
3	51.73	3	80.33	3	412.13	3	827.73	3
4	43.97	3	82.13	3	414.53	3	819.23	3
5	52.57	3	78.93	3	410.10	3	821.17	3
6	47.50	3	81.17	3	413.67	3	821.37	3
7	48.83	3	78.80	3	410.23	3	814.33	3
8	50.33	3	80.77	3	414.80	3	815.80	3

3、单元离散度

按照下式计算单元内标准差:

$$s_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij}-1} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2} \quad (2)$$

上式等价于

$$s_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij}-1} \left\{ \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk})^2 - \frac{1}{n_{ij}} (\sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk})^2 \right\}} \quad (3)$$

在使用上述公式计算时，应注意在计算过程中保留足够的有效数位数，每个中间值需要保留的位数应是原始数据的两倍。计算结果列于下表。

表 14 样品测试单元离散度

实验室 i	水平 j							
	1		2		3		4	
	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}
1	6.129	3	3.780	3	1.553	3	4.258	3
2	6.026	3	3.002	3	5.142	3	3.092	3
3	1.450	3	2.554	3	3.153	3	2.511	3
4	9.111	3	3.001	3	3.194	3	6.668	3
5	1.150	3	2.050	3	1.970	3	2.948	3
6	4.093	3	2.159	3	1.457	3	2.074	3
7	4.734	3	3.274	3	1.595	3	2.013	3
8	3.745	3	1.422	3	1.386	3	2.406	3

4、一致性和离群值的检查

给定 p 个由相同的 n 次重复测试结果计算的标准偏差 s_i 。柯克伦检验统计量 C 定义为

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2} \quad (4)$$

其中 s_{\max} 是这组标准差中的最大值。

- a)如果检验统计量小于或等于 5% 临界值，则接受被检验项目为正确值；
- b)如果检验统计量大于 5% 临界值，但小于或等于 1% 临界值，则称被检验的项目称为歧离值，且用单星号(*)标出；
- c)如果检验统计量大于 1% 临界值，则被检验项目称为统计离群值，且用双星号(**)标出。

$n=4$, $p=8$, 柯克伦检验 5% 的临界值为 0.438; 1% 的临界值为 0.521。

对于水平 1, 实验室 4 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 213.5011; \text{ 检验统计量值} = 0.3888$$

对于水平 2, 实验室 1 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 60.4343; \text{ 检验统计量值} = 0.2364$$

对于水平 3, 实验室 2 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 59.4638; \text{ 检验统计量值} = 0.4446$$

对于水平 4, 实验室 4 的 s 最大:

$$\sum s^2 = 101.2916; \text{ 检验统计量值} = 0.4390$$

本次验证试验数据中水平 3 及水平 4 中的某一单元可视为歧离值，没有离群值。该歧离值仍然参与后续计算。

5、总平均值 \hat{m} , 重复性方差 S_{rj} 和再现性方差 S_{Rj} 的计算

对于水平 j , 总平均值的估计为:

$$\hat{m} = \bar{y}_j = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} \bar{y}_{ij}}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \quad (5)$$

对每个水平计算重复性方差、实验室间方差和再现性方差。

重复性方差:

$$S_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1) s_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij}-1)} \quad (6)$$

实验室间方差:

$$S_{Lj}^2 = \frac{s_{dj}^2 - S_{rj}^2}{\bar{n}_j} \quad (7)$$

其中:

$$s_{dj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij} - \bar{\bar{y}}_j)^2 = \frac{1}{p-1} [\sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij})^2 - (\bar{\bar{y}}_j)^2 \sum_{i=1}^p n_{ij}]$$

$$\bar{n}_j = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

由于受到误差影响，当计算结果 s_{Lj}^2 出现负值时，应将该值设置为零。

再现性方差：

$$s_{Rj}^2 = s_{rj}^2 + s_{Lj}^2 \quad (8)$$

将计算结果依次列于下表中：

表 15 总平均值 \hat{m} ，重复性方差 s_{rj} 和再现性方差 s_{Rj} 的计算结果

水平j	Pj	\hat{m}	s_{rj}	s_{Rj}
1	8	48.93	5.1660	5.1660
2	8	80.65	2.7485	2.7485
3	8	413.08	2.7263	2.7980
4	8	821.10	3.5583	5.5613

离子色谱法测定液态聚硅氧烷中氯离子含量的精密度：

重复性标准差： $s_{rj}=3.5498$

再现性标准差： $s_{Rj}=4.0684$

五 标准中涉及专利的说明

经过查阅和广泛征求意见，本文件不涉及国内外专利及知识产权问题。

六 产业化情况和预期达到的效益等情况

2024 年，中国聚硅氧烷上游产能大幅新增 62.1 万吨/年至 319.2 万吨/年，同比增长 24.2%，是本轮扩产潮的顶峰，其中产量为 253.3 万吨，同比增长 21.4%；消费量为 219.1 万吨，同比增长 18.4%。目前，龙头企业规模效应愈发显著，通过全流程成本管控强化盈利韧性，依托现金流精细化管理抵御市场波动，加速下游产品矩阵布局实现产业链价值延伸，以及聚焦特种产品研发提升差异化竞争力，使得企业在行业中占据先机。本标准的制定将规范统一的检测方法为生产工艺的改进和优化提供了可靠的评价依据，企业可以通过精准的检测数据追溯氯离子来源，进而有针对性地改进水解、精馏等工艺环节，降低杂质含量。同时统一的检测方法为贸易双方提供了共同认可的检验依据，可以有效减少因检测方法不一致或产品质量问题引发的商业纠纷，降低交易成本，保障公平贸易，而且符合国家标准的产品更容易获得下游客户的认可，增强市场信任度，有利于企业打造品牌形象，开拓高端市场，获取更大的经济效益。因此本标准的制定将被视为推动行业规范化与市场导向的重要里程碑，有助于提升我国液态聚硅氧烷产业的整体技术水平和质量水平，进而提升我国液态聚硅

氧烷产品的国际竞争力，帮助企业在全球市场上抢占更大份额。总之，《液态聚硅氧烷中氯离子含量的测定—离子色谱法》国家标准的制定和实施，将通过提升产品质量、推动技术创新、降低交易成本、增强市场信任、规范行业秩序等方面，为液态聚硅氧烷产业链带来全方位的积极效益。这不仅对单个企业有利，更是推动整个产业迈向高端化、绿色化、国际化的重要一步，为新兴产业的发展提供了坚实支撑。

七 标准水平分析

《液态聚硅氧烷中氯离子含量的测定—离子色谱法》国家标准是在综合考虑国内各主要生产企业实际情况的基础上，经过试验方法的开发研究和验证后制定而成，预计该标准将达到国内先进水平。该标准在技术内容上科学规范，采用灵敏度高、准确性好的离子色谱法，并详细规定了从采样、样品处理到仪器分析的全过程操作及结果计算与修约，确保了方法的可操作性和结果的可靠性。标准高度重视安全与环保要求，并通过充分的方法验证确保了其技术先进性与严谨性。该标准的实施将统一行业检测方法，为产品质量控制、生产工艺优化、高端市场开拓以及减少贸易纠纷提供权威技术依据，对提升整个液态硅氧烷产业链的技术水平和国际竞争力具有显著效益。

八 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

拟制定的标准与有关的现行法律、法规和强制性国家标准是协调一致的，不存在矛盾。

九 重大分歧意见的处理经过和依据

本次制定标准过程中未出现重大分歧意见，对于标准内容的制定部分，起草单位和其他各相关单位均通过函电、会议等方式达成了一致意见。

十 贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过度办法、实施日期等）

建议本标准批准发布后即实施。

十一 废止现行相关标准的建议

无。

十二 其它应予说明的事项。

无。