

三氟化硼单乙胺纯度的测定

北京航空材料研究所 施宗灿

本文叙述了对重量法测定三氟化硼单乙胺纯度所做的改进, 缩短了分析时间, 并考虑了不挥发杂质的影响, 提高了准确度。

The improvement for determination of purity of Boron trifluoride ethylamine by the weight way has been made in present investigation. With this improvement the time for analysis has shortened, the effect of unvolatile impurities has been concerned and the accuracy of analysis has been improved.

三氟化硼单乙胺是一种用于热固性树脂的半潜伏性固化剂。目前, 对其纯度的分析尚无快速简便的方法。用非水滴定法测定其中的乙胺并不适宜, 因为受到三氟化硼干扰。用氧瓶分解法分解样品再以容量法或离子选择电极法测定其中的氟或硼也不适宜, 因为不能达到所要求的准确度。若用常量法的硫弹分解样品, 以容量法测定硼, 则手续繁杂, 亦未必可取。Walters和Miller曾提出在带塞的烧瓶中称取5g氟化钠和2g三氟化硼乙醚, 加热回流除去有机物使络合物中的三氟化硼结合成氟硼酸盐而留在氟化钠中, 以重量法测定三氟化硼乙醚含量的方法^[1]。有人参照这一方向, 采用使样品与氟化钠共混, 在110℃使三氟化硼单乙胺分解, 氟化钠吸收三氟化硼生成氟硼酸钠而称重的重量法^[2]。据称, 三氟化硼含量平行偏差可在0.5%以内。但分析周期长, 仅恒重就需一星期左右。我们在此法的基础上作了一些改进, 使分析标准偏差达到< 0.1%, 分析周期由180小时左右缩短为20小时左右。同时考虑了不挥发杂质对分析结果的影响, 提高了准确度。

一、条件试验

1. 样品量的选定 从缩短时间及节约材料考虑, 将样品量定为0.5~1.0g, 氟化钠1.5~3.0g, 即将样品量和试剂量减为1/4~1/2, 结果仍能得到满意的准确度, 见表1。

2. 样品和氟化钠的比例 按理论值计算, 此比例为1:0.37。为使分解产物得以完全吸收, 吸收剂一般应为理论值的6~8倍。据试验, 其比值在1:2.3~3.3均能得到满意的结果, 见表1。

3. 反应温度的选择 样品和氟化钠加水混匀后, 蒸干。试验表明, 此时其含量几乎没有什么变化。说明化学反应尚未发生。含量的减少(标志着反应的发生)依赖于一定的温度。据试验, 在110℃反应进行极慢, 以美国样品进行试验需178小时方达恒重。为加速反应, 将温度升至140℃, 经20小时即达恒重。温度再升至160~180℃, 恒重时间可缩短至10~16小时, 但在180℃时所得结果稍低, 故取160℃为宜。各次试验见表1。

表1 美国样品在不同条件下的分析结果

序号	温度 ℃	时间 h	样品量 g	样品 NaF	分析结果 BF ₃ , %	平均值 BF ₃ , %	标准 偏差 %	离散 度 %
1	110	178	1.3062	1:3.0	59.45	59.43	0.08	0.13
2			1.7412	1:3.0	59.4			
3	140	20	1.2894	1:2.7	59.41			
4			0.9014	1:3.1	59.52			
5			0.6880	1:2.3	59.40			
6			0.9224	1:3.1	59.35			
7	140	2	0.5086	1:3.0	59.56	59.26		
8	+160	11	0.4770	1:3.2	59.48			
9	150	8	0.5588	1:2.7	59.32			
10	+160	8	1.0762	1:2.5	59.32			
11	140	2	0.5790	1:3.3	59.26			
12	+180	8	0.7033	1:2.5	59.26			

注: 表中7、8二项均为在140℃烘2小时后再在160℃烘11小时。下同。

二、不挥发杂质的测定试验

基于本法的原理是将三氟化硼吸收为氟硼酸钠而测其增重的重量法,因此如果样品中有不挥发杂质,亦将作为三氟化硼被测定,导致结果带来正的误差。为消除这一误差,应进行不挥发杂质的测定,并从结果中扣除。

为尽量接近三氟化硼单乙胺的测定条件,曾试图在较低温度下进行不挥发杂质的测定。将样品在180℃使其挥发,但挥发极慢。后升温至250℃,也需数小时,且残渣呈黑色,说明样品被炭化。考虑到样品中的不挥发杂质主要为无机物,故最后定为在电炉上炭化后再在600℃灼烧。从测定结果看,美国样品4次,天津样品2次,灼烧残渣均在0.10%以下,可忽略不计。

三、分析结果的评定

由于未能找到作为基准的三氟化硼单乙胺,只能以美国未标纯度的工业品进行试验。10个结果的平均值为59.43%,标准偏差为0.08%,离散度为0.13%,全部结果与平均值的偏差均在标准偏差的2倍以内,说明结果的准确度是令人满意的。将59.43%的三氟化硼含量换算为三氟化硼单乙胺含量,则为98.95%,这是符合一般质量较高的工业品的正常情况的。用此法对天津样品进行了测定,三氟化硼含量平均值为57.82%,符合出厂标准(>55%),标准偏差为0.09%,离散度为0.16%。因此,可认为此试验方法是可靠的。

四、以玻璃烧杯或塑料杯代替铂器皿的试验

为避免使用昂贵的铂器皿,试验了用玻璃烧杯或塑料杯代替。

1.使用玻璃烧杯的试验 使用玻璃烧杯做了12次试验,均得到偏高的结果。见表2。平均值比用铂坩埚高0.61%,标准偏差大4倍。

表2 使用玻璃烧杯的试验结果(美国样品)

分析结果 $\text{BF}_3\%$	平均 \bar{x}	标准 偏差 s_x	离散 度 σ
60.65 60.16 60.39 60.20 60.21 59.91 59.76 59.70 59.62 60.37 59.77 59.76	60.04	0.33	0.55

2.使用塑料杯(聚丙烯)的试验 使用塑料杯时,不易恒重,实验后的空杯比实验前减少数毫克,得到偏低的结果,且离散度较大。见表3。

表3 使用塑料杯的试验结果

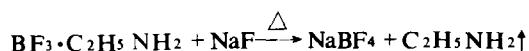
样 别	分析结果 $\text{BF}_3\%$	平均 值 \bar{x}	标准 偏差 s_x	离散 度 σ
美 国	58.20 58.74 58.13 58.39			
	58.42 59.40 58.48	58.64	0.34	0.58
	58.70 59.10 58.77 58.75 58.58 58.68			
天 津	55.86 54.86 56.03 55.65 54.94 56.04			
	56.14 55.57 56.11 55.78	55.70	0.46	0.83

若按实验后的空杯重量计,结果有所提高,但离散度仍较大。美国样品平均值为59.10%,标准偏差0.26%,离散度0.44%。天津样品平均值56.14%,标准偏差0.45%,离散度0.80%。

由上可知,使用玻璃杯或塑料杯时,结果的准确度和精密度都不高。有条件时仍应使用铂器皿。无条件时,使用玻璃杯或塑料杯可得出参考性数据。使用塑料杯时不易恒重,较为费时,且结果离散度大,而以使用玻璃烧杯较好,从结果中减去经验校正值得(0.60%)可得到较为准确的结果。

五、三氟化硼单乙胺纯度测定方法

1.原理 三氟化硼单乙胺与过量氟化钠在一定温度下反应生成氟硼酸钠与乙胺。乙胺逸去,三氟化硼被氟化钠吸收。用重量法即可求出三氟化硼单乙胺的百分含量。其化学反应式如下:



2.试剂 氟化钠:分析纯,在500℃灼烧至恒重,保存于称量瓶中,置于干燥器内备用。

3.操作步骤 用减量法迅速称取试样0.5~1g,氟化钠1.5~3.0g(控制试样与氟化钠之比为1:2.5~3.0)于已在160℃恒重过的50ml铂坩埚中,称量均需准确至0.1mg。往铂坩埚中加纯水10ml,用玻璃棒压碎样块并搅拌,用洗瓶将玻璃棒洗出。将铂坩埚置于红外干燥箱内,加热蒸发至干。再移至电热干燥箱内在140℃保持2小时,将温度升至160±2℃保持4小时。取出置于干燥器内冷却30分钟,称量。再于160℃烘2小时,直至恒重(两次称量之差不超过0.2mg)。(下接第28页)

(1) 销子和试样孔被清洗过的与加润滑剂的相比, 挤压断裂强度和挤压屈服强度均有提高。以2024-T3铝合金为例, 几种润滑剂相比较, 黄油降低挤压屈服强度和断裂强度最明显。与丙酮超声波清洗过(边距比为2.0)的相比, 挤压屈服强度降低11.7%, 挤压断裂强度下降3.4%。

(2) 由于人手经常分泌油质, 因此, 当用手模拟销孔或者销子表面时, 人手分泌物(汗水)相当于润滑其表面, 因此对试验结果产生较大影响。2024-T3铝合金板实验结果证明: 人手摸过和经过丙酮超声波清洗的相比较, 当 $e/D=2.0$ 时, 挤压屈服强度降低9.8%, 挤压断裂强度降低1.9%。

由此可见, 润滑剂对挤压屈服强度影响比对挤压断裂强度影响大。丙酮超声波清洗效果最好, 所得到的挤压性能最高。

4. 边距比的影响

边距比对2024-T3铝合金板的挤压断裂强度影响比挤压屈服强度大。以丙酮超声波清洗为例, 边距比为2.0比边距比为1.5的挤压断裂强度和挤压屈服强度分别提高19.9%和16.6%。

试样销孔与销子之间接触面上的摩擦以及边距比对挤压性能有如此显著的影响, 因此必须加以控制。也就是说, 在销型承载挤压试验标准方法中, 对清洗剂 and 边距比应作出规定。

四、对试验机和引伸计的要求

和其他标准一样, 销型承载试验标准对其试验装置也提出较严格要求。按美国ASTME4标准规定, 试验机载荷示值误差为 $\pm 1\%$ 。用来测量变形的引伸

计应符合ASTME83-67“引伸计的校验和分级”所提出的B₂级或更高级的要求。支撑销子的夹具应与试样销孔同心而将销子定位。销子上的载荷使材料销孔变形时, 应不阻止试样减薄。根据以上要求, 由夹具、变形测量传感器、拉伸机、动态应变仪以及X-Y记录仪组成一套完整的测试系统, 实现自动绘制载荷-变形曲线的目的。

五、结束语

以上介绍充分说明, 建立金属材料销型承载试验方法、必须具备一定的实验条件。换句话说, 对影响销型承载挤压试验条件应加以规定。例如, 清洗试件和工夹具、边距比、试验机及引伸计精度等, 这些条件要通过标准化使其一致。只有这样, 同一材料, 在相同条件下, 不同实验室之间测试结果才能一致; 不同材料或者同一材料不同状态, 所测结果才能比较。

参考文献

- [1] MIL-HDBK-5D: "Metallic Materials and Elements for Flight Vehicle Structures", U. S. Government Printing Office, Washington D. C. 1984.
- [2] Stickley, G. W. and Moore, A. A. Materials Research & Standards, 1962.9, P. 747-751.
- [3] ASTM E 238-84.
- [4] 牛春勾编著, “实用飞机结构设计”上册, 国防工业出版社, 1983. 4.
- [5] 导弹结构强度计算手册, 国防工业出版社, 1978. 9.

(上接第30页)

4. 计算 三氟化硼单乙胺纯度按下式计算

$$C = \left(\frac{W_2 - W_1 - W_0}{G} \times 100\% - N\% \right) \times 1.664,$$

式中 C——三氟化硼单乙胺纯度, %;

W_2 ——反应混合物+坩埚重量, g;

W_1 ——氟化钠重量, g;

W_0 ——空坩埚重量, g;

G——样品重量, g;

N——不挥发杂质百分含量;

1.664——将三氟化硼换算为三氟化硼单乙胺的系数。

5. 注意事项 ①将铂坩埚置于红外干燥箱内干燥时应注意掌握适宜的温度, 以免内容物溅失; ②初次分析某一厂家的产品或对产品不挥发杂质有怀疑时, 应测定不挥发杂质含量。方法如下: 用减量法迅速称取试样2~3 g于已在600℃恒重的铂坩埚中, 先放

于通风橱中在电炉上加热至停止冒烟, 再移入高温炉内在600℃灼烧30分钟, 取出冷却, 称量, 再灼烧30分钟, 直至恒重。不挥发杂质按下式计算:

$$N = \frac{G_2 - G_1}{G} \times 100\%,$$

式中 G_2 ——不挥发残渣+坩埚重量, g;

G_1 ——空坩埚重量, g;

G——试样重量, g。

六、结 语

按本法测定三氟化硼单乙胺纯度, 精度高, 手续简便, 比原法大大缩短分析时间, 适用于成品出厂、质量检验及材料入库验收检验。

参考文献

- [1] Booth and Martin: Boron Trifluoride and Its Derivatives (1949), P. 248.
- [2] 天津化学工业局企业标准: 三氟化硼单乙胺。

1988年第5期