

果如表 2 所示:

由表 2 说明反应温度较高时, 反应速度增加较快, 不易控制, 且易发生断链氧化, 因而酸价升高得也快; 而反应温度控制在 115~120°C, 反应 12~18 小时, 变化不大, 酸价在 100~110 之间, 18 小时后才发生断链氧化。所以, 反应最好控制在 115~120°C 和 12~13 小时为宜。

我们对在 115~120°C 下反应 12 小时后的产物进行皂化、再酸化之后, 测定熔点为 48~52°C, 由此可得知高级脂肪酸的碳原子数为 16~24, 说明在此条件下, 基本上没有发生大的分子链断裂, 是较好的氧化条件。

### 结 语

1. 试验的最佳条件在 140~160°C 使

反应激化 1 小时后, 再在 115~120°C 下反应 12~13 小时, 酸价可达到 100~110, 氧化率在 90% 以上。

2. 氧化剂的用量为石蜡的 0.2%, 乳化剂的用量为石蜡的 0.3~0.4%, 水的用量为石蜡的 25%。

3. 与所见资料方法相比, 反应时间可缩短一半, 酸价可提高 20~30, 生产效率提高一倍, 且氧化时分子一般不发生断链, 氧化产物的分子量较高, 符合制取高级脂肪酸的要求。

4. 本法工艺简单, 反应稳定安全, 操作方便, 有利于扩大生产。

致谢: 石蜡样品由兰州化学工业公司提供, 谨致谢意。

## 酸碱滴定法测定钕-铁-硼合金中硼

鄢国强(上海材料研究所)

钕-铁-硼合金是八十年代初期开发出来的一类新型高性能永磁材料, 在电机、电信、数据技术、测量及控制装置、声学装置等方面得到了广泛应用。倪德桢等<sup>[1]</sup>报道了钕-铁-硼合金中钕和硼的等离子光谱测定方法, 上海冶金研究所采用氟硼酸根离子选择电极电位法测定钕-铁-硼合金中硼。然而, 前者设备昂贵, 后者误差较大。本文应用经典的酸碱滴定法测定钕-铁-硼合金中硼, 各项条件试验及实样分析结果表明, 本法测定钕-铁-硼合金中硼, 方法简便、快速, 结果准确、可靠。

### 方法原理

试样用盐酸溶解, 硝酸氧化, 强碱分离钕、铁等元素。在酸性溶液中煮沸驱除二氧化碳, 将溶液调节至中性。加入甘油使硼酸形成络合酸, 以酚酞为指示剂, 用氢氧化钠标准溶液滴定。

### 实验部分

#### 1. 试剂

对硝基酚溶液: 0.2%;

酚酞乙醇溶液: 1%;

氢氧化钠标准溶液: 0.1 摩尔/升, 称取 4 克氢氧化钠溶于 250 毫升水中, 加 1 毫升氯化钡溶液(10%), 煮沸 1~2 分钟, 稍冷, 用水稀释至 1000 毫升, 摇匀, 静置, 用塑料漏斗倾析法过滤到塑料瓶中, 摇匀, 用基准苯二甲酸氢钾按常法标定;

盐酸标准溶液: 0.1 摩尔/升, 按常法配制并标定。

### 2. 分析方法

准确称取 0.5 克试样, 置于 400 毫升聚四氟乙烯烧杯中, 加入 15 毫升盐酸溶液(1+1), 低温加热溶解, 试样完全溶解后, 滴加 5 滴浓硝酸; 煮沸 2~3 分钟, 取下冷却, 用水吹洗杯壁, 加入 25 毫升氢氧化钠溶液(40%), 加热, 煮沸 2~3 分钟, 冷却, 于 100 毫升量瓶中用水稀释至刻度, 摇匀, 立即倒入到原烧杯中, 静置, 待沉淀物沉降后, 用快速滤纸于塑料漏斗中干过滤于另一塑料烧杯中, 用移液管分取滤液 75 毫升于预先置有 30 毫升盐酸溶液(1+1)的 300 毫升烧杯中, 煮沸, 将试液浓缩为 80~100 毫升, 冷却, 加 2 滴对硝基酚溶液, 用氢氧化钠溶液(4%)调节到刚出现黄色, 用 0.1 摩尔/升 盐酸标准溶液滴定至黄色消失, 再用 0.1 摩尔/升 氢氧化钠标准溶液滴定至刚出现微黄色。加 25 毫升甘油(分析纯), 搅拌, 加 3 滴酚酞乙醇溶液, 用 0.1 摩尔/升 氢氧化钠标准溶液滴定至呈粉红色并过量 0.5 毫升, 再用 0.1 摩尔/升 盐酸标准

溶液滴定至亮黄色为终点。同时作一试剂空白。

计算公式:

$$B\% =$$

$$\frac{(C_{NaOH}V_{NaOH} - C_{HCl}V_{HCl}) \times \frac{10.81}{1600}}{W \times \frac{V_1}{V}} \times 100$$

式中:  $C_{NaOH}$ —氢氧化钠标准溶液的浓度(摩尔/升)  
 $V_{NaOH}$ —滴定试液所消耗氢氧化钠标准溶液的体积(毫升)  
 $C_{HCl}$ —盐酸标准溶液的浓度(摩尔/升)  $V_{HCl}$ —回滴时所消耗盐酸标准溶液的体积(毫升)  $W$ —称样量(克)  $V$ —试液总体积(毫升)  $V_1$ —分取试液体积(毫升) 10.81—硼的相对原子量

## 结果与讨论

### 1. 溶样酸及量的确定

文献[1]用硝酸溶解试样, 例行分析中, 相同称样量的硼铁试样, 用 50 毫升盐酸溶液(1+1)溶解, 我们试验了用 50、30、20、15、10 毫升盐酸溶液(1+1)的溶样情况, 表明均能完全溶解试样, 唯 10 毫升溶解时间较长, 因此选用 15 毫升盐酸溶液(1+1)及 5 滴浓硝酸(氧化基体铁)溶解试样, 这样既快, 又避免了使用硝酸逸出大量氮氧化物。

### 2. 干扰的消除

本法采用氢氧化钠一次沉淀分离, 消除了铁、钨基体元素及其他杂质元素的干扰, 实验结果表明, 无需再用碳酸钙沉淀, 进行二次分离。

表1 实样分析结果对照

试 样*		硼含量(%)	测定结果(%)		测定次数	绝对误差(%)	标准偏差(%)
名 称	编 号		一次分离	二次分离			
合成试样	1	0.47	0.47		2	0	
合成试样	2	1.01	1.05		2	+0.04	
钨-铁-硼	MT 139		0.75	0.76	2×2	-0.01	
钨-铁-硼	MT 150		1.29		5		0.011

\* 合成试样 1 组成为 0.1727 克纯钨、0.3299 克纯铁及 2.87 毫克硼; 合成试样 2 组成为 0.1580 克纯钨, 0.3106 克纯铁及 4.75 毫克硼; 钨-铁-硼合金系上海冶金所中试开发部采样

### 3. 甘油的用量

滴定时, 试液中甘油用量以 1:4 为最佳, 此时滴定突跃明显, 而无需反复多次加入甘油。

### 4. 实样分析

实样分析结果如表 1 所示。

综上所述, 用滴定分析法测定钛-铁-硼合金中硼, 可以简便、快速地得到较为准确的结果, 其他元素无干扰。

### 参 考 文 献

[1] 倪德楨、郭玉书, 稀土(1), 52~56(1985)。

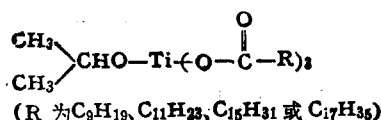
## 钛酸酯偶联剂成品中钛酸酯和脂肪酸的测定

李松兰 孙月穗 吴春龙(南开大学化学系)

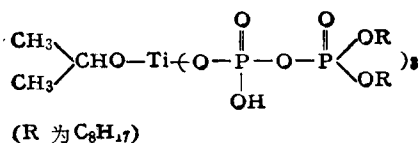
钛酸酯偶联剂是一种新型的无机物和有机物界面分子架桥剂; 近年来发展极为迅速。我们曾用色谱法和化学法对合成的单烷氧基酰氧型钛酸酯粗品进行了分离, 并鉴定了各组分的结构<sup>[1]</sup>。本文根据各类型钛酸酯的物理、化学性质, 介绍三种测定各组分含量的分析方法和计算各组分含量的通用算式, 以及未反应完脂肪酸含量的测定方法。其中, 电位滴定测定酸值法适用于各类钛酸酯, 外标法适用于除单烷氧基焦磷酸型钛酸酯以外的各类钛酸酯, 面积归一化法仅适用于单烷氧基酰氧型钛酸酯。重量法仅适用于单烷氧基焦磷酸型钛酸酯。

### 分析样品

#### 单烷氧基酰氧型钛酸酯



#### 单烷氧基焦磷酸型钛酸酯



## 实 验 部 分

### 1. 外标法求钛酸酯粗品中各组分的百分含量

用色谱法、化学法确定了合成的钛酸酯粗品中含有的三个组分<sup>[1]</sup>: 组分 I 为副产物脂肪酸异丙酯; 组分 II 为未反应完的原料脂肪酸; 组分 III 为主组分钛酸酯。

外标法是用离心薄层分析仪分离出的组分 I、II 纯品为标样, 分别配制一定浓度的标准溶液 C<sub>标</sub> 和一定浓度的样品溶液 C<sub>样</sub>, 在同一薄层板上点样、展开。

组分 I 含量的测定是待展开剂挥发完后, 碘蒸汽中显色, 用日本岛津 CS-910 双波长薄层扫描仪锯齿扫描, 以及 C-RIB 微处理机中方法 204<sup>[2]</sup> 进行测定, 即把标样中的组分 I 含量定为 100% (Q<sub>标</sub>), 求出样品溶液中组分 I 相对于标样的相对含量 (Q<sub>样</sub>)。由于配制样品溶液浓度 (C<sub>样</sub>) 和标准溶液浓度 (C<sub>标</sub>), 以及点样时取标准溶液体积 (V<sub>标</sub>) 和样品溶液体积 (V<sub>样</sub>) 不同, 可按下列式求成品中组分 I 的百分含量: