



中华人民共和国国家标准

GB/T 39708—2020

三 氟 化 硼

Boron trifluoride

2020-12-14 发布

2021-11-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本文件按照 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》的规定起草。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国气体标准化技术委员会(SAC/TC 206)归口。

本文件起草单位：东营合益化工有限公司、山东省标准化研究院、浙江省化工研究院有限公司、中昊光明化工研究设计院有限公司、中化蓝天氟材料有限公司、西南化工研究设计院有限公司、浙江省化工产品质量检验站有限公司。

本文件主要起草人：刘喜民、杨军、刘淑萍、刘春霞、鬲春利、燕秀香、孙刚强、孙福楠、王少楠、李企真、方路、史婉君。

三 氟 化 硼

1 范围

本文件规定了三氟化硼的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。
本文件适用于以硼酸、氟化氢和发烟硫酸(或三氧化硫)为主要原料制得的三氟化硼。
本文件不适用于半导体制造用的三氟化硼。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 190 危险货物包装标志
GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
GB/T 3634.2 氢气 第2部分:纯氢、高纯氢和超纯氢
GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则
GB/T 4844 纯氢、高纯氢和超纯氢
GB/T 5099.3 钢质无缝气瓶 第3部分:正火处理的钢瓶
GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
GB/T 7144 气瓶颜色标志
GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
GB/T 14193 液化气体气瓶充装规定
GB 15258 化学品安全标签编写规定
GB/T 16804 气瓶警示标签
GB/T 28727 气体分析 硫化物的测定 火焰光度气相色谱法
TSG R0006 气瓶安全技术监察规程
TSG 07 特种设备生产和充装单位许可规则

危险化学品安全管理条例(2002年1月26日中华人民共和国国务院令第344号公布,2011年2月16日国务院第144次常务会议修订通过)

特种设备安全监察条例(2009版,中华人民共和国国务院令第549号)

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

应符合表1的规定。

表 1 技术要求

项目名称	指 标
三氟化硼(BF ₃)纯度(摩尔分数)/10 ⁻²	≥99.6
空气含量(摩尔分数)/10 ⁻⁶	≤3 500
二氧化硫(SO ₂)含量(摩尔分数)/10 ⁻⁶	≤200
三氧化硫(SO ₃)含量(以 SO ₄ ²⁻ 计)(摩尔分数)/10 ⁻⁶	≤200
四氟化硅(SiF ₄)含量(摩尔分数)/10 ⁻⁶	≤100

5 试验方法

警告:本文件规定的一些试验过程可能导致危险情况,使用者应采取适当的安全和健康防护措施。

5.1 一般规定

5.1.1 试验所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。

5.1.2 试验所用标准溶液及制剂,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备。

5.2 三氟化硼纯度

三氟化硼的纯度按式(1)计算:

$$\phi = 100 - (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ϕ ——三氟化硼纯度(摩尔分数),10⁻²;

ϕ_1 ——空气含量(摩尔分数),10⁻⁶;

ϕ_2 ——二氧化硫含量(摩尔分数),10⁻⁶;

ϕ_3 ——三氧化硫含量(摩尔分数),10⁻⁶;

ϕ_4 ——四氟化硅含量(摩尔分数),10⁻⁶。

5.3 空气含量的测定

5.3.1 方法

采用带有热导检测器的气相色谱仪测定三氟化硼中的空气含量。

5.3.2 仪器

热导气相色谱仪,对三氟化硼中空气含量的检测限不大于 100×10^{-6} (摩尔分数)。

5.3.3 测定条件

5.3.3.1 载气:高纯氮,符合 GB/T 4844 的要求;或高纯氢,符合 GB/T 3634.2 的要求。流量为 40 mL/min 或参照仪器说明书。

5.3.3.2 桥电流:120 mA 或参照相应的仪器说明书。

5.3.3.3 色谱柱:长约 2 m、内径 3 mm 的聚四氟乙烯柱,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的聚苯乙烯-二乙烯基苯,或其他等效色谱柱。

5.3.3.4 气体标准样品:组分含量与被测组分含量尽量接近,平衡气与热导气相色谱仪载气一致。

5.3.3.5 其他条件:参考仪器说明书。

5.3.4 测定

仪器稳定后按仪器说明书进行测定操作。平行测定气体标准样品和样品气至少两次,直至相邻两次测定结果之差不大于测定结果平均值的 20%,取其平均值。

5.3.5 结果处理

空气含量按式(2)计算:

$$\phi_i = \frac{A_i}{A_s} \times \phi_s \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A_i ——样品中空气的峰面积;

A_s ——气体标准样品中空气的峰面积;

ϕ_s ——气体标准样品中的空气含量(摩尔分数), 10^{-6} 。

5.4 二氧化硫含量的测定

5.4.1 总则

按 GB/T 28727 规定的气相色谱法或碘量法进行,允许采用其他方法测定三氟化硼中二氧化硫含量,当测定结果有异议时,以 GB/T 28727 规定的方法为仲裁方法。

5.4.2 气相色谱法

5.4.2.1 按 GB/T 28727 的规定执行。

5.4.2.2 色谱柱:长约 60 m、内径 0.32 mm、膜厚 5 μ m、内涂聚 GASPRO(一种键合硅胶)的毛细柱,或其他等效色谱柱。

5.4.2.3 气体标准样品:组分含量应与被测组分含量相近,平衡气为氮。

5.4.2.4 其他条件:参考仪器说明书。

5.4.3 碘量法

5.4.3.1 方法和原理

二氧化硫具有还原性,能使碘(I_2)还原成碘离子(I^-)。在含有二氧化硫的溶液中加入淀粉指示液,用碘标准滴定溶液进行滴定,溶液由无色变为蓝色为滴定终点。根据滴定消耗的碘标准滴定溶液的体积计算出二氧化硫的含量。

5.4.3.2 试剂

5.4.3.2.1 碘标准滴定溶液: $c(1/2I_2)=0.01$ mol/L,现用现标定。

5.4.3.2.2 淀粉指示液:10 g/L。

5.4.3.3 仪器

5.4.3.3.1 一般实验室用容量分析仪器和器皿。

5.4.3.3.2 电子天平:最大称样量不小于 2 000 g,分度值 0.01 g。

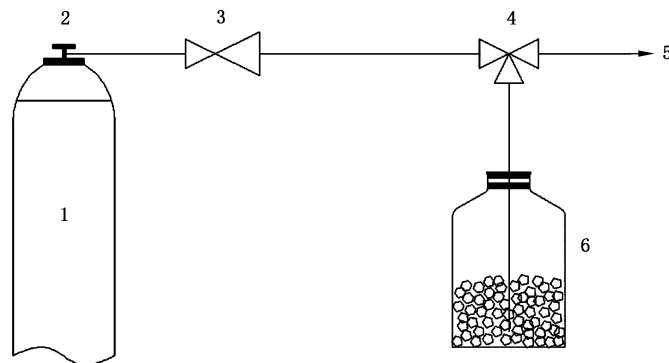
5.4.3.4 三氟化硼水溶液样品的制备

5.4.3.4.1 取一只容积为 500 mL 带盖的聚乙烯瓶,准确称量其质量(以“ m_0 ”表示)至 0.01 g。

5.4.3.4.2 称取 200 g 碎冰加入聚乙烯瓶内,准确称量其质量(以“ m_1 ”表示)至 0.01 g。

5.4.3.4.3 水溶液样品制备装置的示意图见图 1,连接管道材质为聚乙烯或聚四氟乙烯。

5.4.3.4.4 依次打开图 1 中 2、3、4 阀门,流量控制在 8 g/min~12 g/min,连续吹扫连接管道约 60 s 后,将三氟化硼样品导入聚乙烯瓶中。



标引序号说明:

- 1——充装三氟化硼的钢瓶;
- 2——钢瓶阀;
- 3——减压阀
- 4——三通阀;
- 5——尾气处理装置;
- 6——500 mL 带胶塞的聚乙烯瓶。

图 1 三氟化硼水溶液样品制备装置的示意图

5.4.3.4.5 吸收三氟化硼至瓶内碎冰的体积约为初始体积的 10% 时,依次关闭图 1 中 3、2 阀门。取下胶塞及导管,盖上瓶盖,准确称量其质量(以“ m_2 ”表示)至 0.01 g。

5.4.3.4.6 充分混合至碎冰完全融化,应立即分析。

5.4.3.4.7 1 g 样品溶液中含三氟化硼的质量按式(3)进行计算:

$$F = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_0} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

F ——1 g 样品溶液中含三氟化硼的质量,单位为克每克(g/g);

m_2 ——聚乙烯瓶、碎冰和三氟化硼的质量,单位为克(g);

m_1 ——聚乙烯瓶和碎冰的质量,单位为克(g);

m_0 ——聚乙烯瓶的质量,单位为克(g)。

5.4.3.5 分析步骤

5.4.3.5.1 取 5.4.3.4 制备的三氟化硼水溶液样品约 20 g 于 250 mL 锥形瓶中,准确称量其质量(以“ m_3 ”表示)至 0.01 g,加入 5 滴淀粉指示液。

5.4.3.5.2 用碘标准滴定溶液滴定至蓝色终点,滴定时注意搅拌,记录消耗的碘标准滴定溶液的体积 V_0 。

5.4.3.6 结果计算

二氧化硫含量按式(4)计算：

$$\phi_2 = \frac{c \times V_0 / 2}{m_3 \times F / M_0} \times 10^3 \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- c ——碘标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)；
- V₀ ——滴定消耗的碘标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)；
- m₃ ——三氟化硼水溶液样品的质量,单位为克(g)；
- M₀ ——三氟化硼的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[M₀=67.80]；
- 2 ——碘标准滴定溶液与二氧化硫物质的量转换系数。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的相对偏差应不大于 10%。

5.5 三氧化硫含量的测定

5.5.1 方法和原理

采用分光光度法,三氧化硫与水反应生成硫酸,在酸性介质中,硫酸根离子与钡离子生成硫酸钡沉淀,当硫酸根离子含量较低时,在一定时间内硫酸钡呈悬浮体,在分光光度计 420 nm 波长下测其吸光度。

5.5.2 仪器

- 5.5.2.1 一般实验室用容量分析仪器和器皿。
- 5.5.2.2 分光光度计。
- 5.5.2.3 电子天平:最大称样量不小于 200 g,分度值为 0.1 mg。

5.5.3 试剂及溶液

- 5.5.3.1 氯化钠。
- 5.5.3.2 硫酸钾。
- 5.5.3.3 氯化钡。
- 5.5.3.4 盐酸。
- 5.5.3.5 无水乙醇。
- 5.5.3.6 丙三醇。
- 5.5.3.7 稳定液:称取 15 g 氯化钠于 250 mL 的烧杯中,分别量取 60 mL 蒸馏水、6 mL 盐酸、10 mL 丙三醇、20 mL 乙醇依次加入至烧杯中,混合均匀。
- 5.5.3.8 硫酸盐(SO₄²⁻)标准溶液:0.1 mg/mL。
- 5.5.3.9 氯化钡溶液:400 g/L。称取 40 g 氯化钡,溶于水,移入 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

5.5.4 标准工作曲线的绘制

- 5.5.4.1 用移液管移取硫酸盐标准溶液 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL,分别置于 7 个 50 mL 容量瓶中,各加入稳定液 5 mL、氯化钡溶液 5 mL,用水稀释至刻度,摇匀,放置 10 min。其对应的硫酸根质量依次为 0.0 mg、0.1 mg、0.2 mg、0.4 mg、0.6 mg、0.8 mg、1.0 mg。
- 5.5.4.2 在 420 nm 波长下,用 1 cm 比色皿测量吸光度,记录吸光度值。以硫酸根质量为横坐标、相应的吸光度为纵坐标,绘制标准工作曲线。

5.5.5 三氟化硼水溶液样品的制备

按 5.4.3.4 的规定制备。

5.5.6 测定

量取约 10 mL 三氟化硼水溶液样品,准确称量其质量(以“ m_4 ”表示)至 0.01 g,置于 50 mL 容量瓶中,加入稳定液 5 mL、氯化钡溶液 5 mL,并稀释至刻度。摇匀,放置 10 min。在 420 nm 波长下,用 1 cm 比色皿测量吸光度,记录吸光度值。从标准工作曲线上查出相应的硫酸根质量。

5.5.7 结果计算

三氧化硫的含量按式(5)计算:

$$\phi_3 = \frac{m_5/M_1}{m_4 \times F/M_0} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m_5 ——从标准工作曲线上查得的硫酸根的质量,单位为毫克(mg);

M_1 ——硫酸根的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$M_1=96.06$];

m_4 ——三氟化硼水溶液样品的质量,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的相对偏差应不大于 10%。

5.6 四氟化硅含量的测定

5.6.1 方法和原理

四氟化硅与水反应生成硅酸,在适当的酸度下,硅酸根与钼酸生成黄色的硅钼酸络合物,用抗坏血酸溶液还原为硅钼蓝,在分光光度计 650 nm 波长下测其吸光度。

5.6.2 仪器

5.6.2.1 一般实验室用容量分析仪器和器皿。

5.6.2.2 分光光度计。

5.6.2.3 电子天平:最大称样量不小于 200 g,分度值为 0.1 mg。

5.6.3 试剂及溶液

5.6.3.1 硫酸溶液: $c(1/2H_2SO_4)=0.5$ mol/L 和 10 mol/L。

5.6.3.2 硅标准溶液:0.1 mg/mL。

5.6.3.3 氨水溶液:1+1。

5.6.3.4 抗坏血酸溶液:0.01 g/mL。

5.6.3.5 钼酸铵溶液:0.15 g/mL。

5.6.3.6 对硝基酚溶液:0.01 g/mL。

5.6.4 标准工作曲线的绘制

5.6.4.1 用移液管移取硅标准溶液 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL,分别置于 7 个 100 mL 容量瓶中,各加入 2 滴对硝基酚溶液,用氨水溶液调至微黄色,加入 6 mL 的 0.5 mol/L 硫酸溶液,并立即加入 3 mL 钼酸铵溶液,显色 10 min 后加入 8 mL 的 10 mol/L 硫酸,最后加入 6 mL 抗坏血酸溶液显色 30 min,并稀释至刻度。其对应的硅质量依次为:0 mg、0.05 mg、

0.10 mg、0.15 mg、0.20 mg、0.25 mg、0.30 mg。

5.6.4.2 在 650 nm 波长下,用 1 cm 比色皿测量吸光度,记录吸光度值。以硅的质量为横坐标、相应的吸光度为纵坐标,绘制标准工作曲线。

5.6.5 三氟化硼水溶液样品的制备

按 5.4.3.4 的规定制备。

5.6.6 测定

量取约 20 mL 三氟化硼水溶液样品,准确称量其质量(以“ m_6 ”表示)至 0.01 g,置于 100 mL 容量瓶中,加入 2 滴对硝基酚溶液,用氨水溶液调至微黄色,用滴定管加入 6 mL 的 0.5 mol/L 硫酸溶液,并立即加入 3 mL 钼酸铵溶液,显色 10 min 后加入 8 mL 的 10 mol/L 硫酸溶液,最后加入 6 mL 抗坏血酸溶液显色 30 min,并稀释至刻度。在 650 nm 波长下,用 1 cm 比色皿测量吸光度,记录吸光度值。从标准工作曲线上查出相应的硅的质量。

5.6.7 结果计算

四氯化硅的含量按式(6)计算:

$$\phi_4 = \frac{m_7/M_2}{m_6 \times F/M_0} \times 10^3 \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- m_7 ——从标准曲线上查得的硅的质量,单位为毫克(mg);
- M_2 ——硅的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$M_2=28.09$];
- m_6 ——三氟化硼气体水溶液样品的质量,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的相对偏差应不大于 10%。

6 检验规则

6.1 组批

三氟化硼以一次连续充装瓶数为一批,或以一贮槽、一槽车的产品量为一批。

6.2 采样

- 6.2.1 采样安全应符合 GB/T 3723 的规定。
- 6.2.2 钢瓶包装的三氟化硼应按表 2 的规定随机抽样检验。

表 2 钢瓶包装的三氟化硼抽样检查表

产品批量/瓶	1	2~8	9~15	16~25	26~50	≥51
抽样数量/瓶	1	2	3	4	5	6

6.2.3 贮槽、槽车装三氟化硼应逐一检验。

6.3 检验判定

6.3.1 测定值或其计算值的修约应按 GB/T 8170 中规定的修约值比较法进行。

6.3.2 对于钢瓶装三氟化硼,当检验结果符合本文件技术要求时,则判该批产品合格。当检验结果有任何一项指标不符合本文件技术要求时,则应自同批产品中重新加倍随机抽样检验,若检验结果符合本文件技术要求,则判除不合格的那瓶产品外,该批产品其余均合格;若仍有任何一项指标不符合本文件技术要求时,则判该批产品不合格。

6.3.3 对于贮槽、槽车装三氟化硼,当检验结果符合本文件技术要求时,则判该批产品合格。当检验结果有任何一项指标不符合本文件技术要求时,则判该批产品不合格。

6.4 尾气处理

测定时,应有三氟化硼尾气处理措施,防止污染环境。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

7.1.1 三氟化硼出厂时应有产品质量合格证,其内容至少应包括:

- 产品名称,生产厂名称,危险化学品生产许可证编号;
- 生产日期或批号;
- 充装质量(kg);
- 本文件号及三氟化硼的纯度。

7.1.2 包装容器上应涂刷“三氟化硼”字样。

7.1.3 三氟化硼的包装标志应符合 GB 190 的相关规定,钢瓶颜色标志应符合 GB/T 7144 的规定,标签应符合 GB 15258、GB/T 16804 规定的要求。

7.2 包装、运输和贮存

7.2.1 充装三氟化硼的气瓶应符合 GB/T 5099.3 的规定。

7.2.2 三氟化硼的充装及贮运应符合 TSG R0006、TSG 07、GB/T 14193、《危险化学品安全管理条例》和《特种设备安全监察条例》的相关规定。

7.2.3 钢瓶充装时三氟化硼的最大充装量按式(7)计算:

$$m_s = F_r \times V_1 \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

m_s ——钢瓶内三氟化硼的质量,单位为千克(kg);

F_r ——三氟化硼的充装系数, $F_r=0.65$ kg/L(钢瓶公称压力 12.5 MPa);

V_1 ——钢瓶标明的内容积,单位为升(L)。

7.2.4 三氟化硼应存放在阴凉、干燥、通风的库房内,不应暴晒,远离热源。