



中华人民共和国国家标准

GB/T 33336—2016

高纯工业品三氯氧磷

High purity phosphorus oxychloride of industrial use

2016-12-13 发布

2017-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本标准起草单位：贵州威顿晶磷电子材料股份有限公司、贵州省产品质量监督检验院、徐州市建平化工有限公司、铜山县宏达精细化工厂、锦西化工研究院有限公司。

本标准主要起草人：蒋飏、钟宏波、祝飘、冯永渝、陈文强、周大颖、刘涛、陈泉、程永福、龚宁、程群、邵青松、伍昌维、程化鹏、张建刚、殷浩、马西刚、李富荣。

高纯工业品三氯氧磷

警示——高纯工业品三氯氧磷在湿空气中激烈发烟,遇水猛烈反应生成磷酸,并释放出氯化氢气体,遇热时分解成磷的氯化物和高毒的氧化物薄膜。在取样、检测、搬运等过程中要注意采取防护措施。接触高纯工业品三氯氧磷时应佩戴眼镜、口罩、橡皮手套等防护用具。严禁与水接触,避免吸入蒸汽、接触皮肤及黏膜。当发生泄漏时,应用泥沙或石灰处理,如已接触皮肤,应立即用大量流动水冲洗。

1 范围

本标准规定了高纯工业品三氯氧磷的分级、要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输和贮存。

本标准适用于高纯工业品三氯氧磷。该产品主要应用于太阳能光伏电池、液晶显示器件、集成电路和超大规模集成电路芯片等的扩散源。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 191 包装储运图示标志

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 11446.1 电子级水

GB 15258 化学品安全标签编写规定

GB 50472 电子工业洁净厂房设计规范

HG/T 3606—2009 工业用三氯氧磷

3 分子式和相对分子质量

分子式: POCl_3 。

相对分子质量: 153.33(按 2013 年国际相对原子质量)。

4 分级

高纯工业品三氯氧磷分为两个等级:

——6N 级: 纯度(基于阳离子) $\geq 99.999\ 9\%$, 主要用于太阳能光伏电池扩散源。

——7N 级: 纯度(基于阳离子) $\geq 99.999\ 99\%$, 主要用于大规模集成电路(IC)、分离器件扩散源。

5 要求

5.1 外观:无色透明液体。

5.2 高纯工业品三氯氧磷应符合表 1 要求。

表 1 要求

项 目	指 标	
	6N 级	7N 级
三氯氧磷(POCl_3) $w/\%$	≥ 99.9	99.9
纯度(基于阳离子) $w/\%$	99.999 9	99.999 99
铝(Al) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 20	5
锑(Sb) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 10	3
砷(As) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 15	6
钡(Ba) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 10	1
铋(Bi) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 10	1
镉(Cd) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 10	3
钙(Ca) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 20	5
铬(Cr) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 10	1
钴(Co) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 10	1
铜(Cu) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 20	2
镓(Ga) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 1	1
金(Au) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 1	1
铁(Fe) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 30	5
铅(Pb) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 10	3
锂(Li) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 10	6
镁(Mg) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 10	5
锰(Mn) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 20	1
汞(Hg) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 10	5
镍(Ni) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 10	1
铌(Nb) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 2	1
钾(K) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 20	3
银(Ag) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 1	1
钠(Na) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 10	5
锡(Sn) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 5	1

表 1 (续)

项 目	指 标	
	6N 级	7N 级
锶(Sr) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 5	1
钛(Ti) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 5	2
钒(V) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 10	2
锌(Zn) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$	≤ 5	1
色度/APHA	≤ 5	5
颗粒($\geq 0.3 \mu\text{m}$)/(个/mL)	≤ 50	50

6 试验方法

6.1 安全提示

本试验方法中的样品及部分试剂具有毒性、腐蚀性,操作者须小心谨慎!如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。使用易燃品时,严禁明火加热。

6.2 一般规定

本标准所用试剂在没有注明其他要求时均指优级纯试剂。所用水为 GB/T 11446.1 规定的电子级水,25℃在线电导率不大于 0.005 5 mS/m。试验中所用标准滴定溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按照 GB/T 601、GB/T 603 的规定配制。电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)操作和颗粒测定均需在不低于 GB 50472 中规定的 1 000 级洁净室进行,其溶液的配制及样品的处理宜在不低于 GB 50472 中规定的 100 级环境下进行。

6.3 三氯氧磷质量分数的测定和废液处置

6.3.1 三氯氧磷质量分数的测定

按 HG/T 3606—2009 中 5.1 和 5.2 规定进行。

6.3.2 废液处置

按 HG/T 3606—2009 中附录 A 规定进行。

6.4 纯度

6.4.1 方法提要

通过扣除阳离子质量分数总和的方法,计算得出高纯工业品三氯氧磷的纯度。

6.4.2 结果计算

三氯氧磷的纯度 w_1 ,按式(1)计算:

$$w_1 = 100\% - \sum_{i=1}^n w_i \times 10^{-7} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_i ——6.5.5 中测定的各阳离子的质量分数,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$)。

6.5 阳离子质量分数的测定

6.5.1 方法提要

在电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)上采用标准加入法测定试样中的各阳离子质量分数。

6.5.2 试剂

6.5.2.1 混合标准溶液 I:1 mL 溶液含 Ag、Al、As、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、V、Zn 各 0.010 mg。

6.5.2.2 混合标准溶液 II:1 mL 溶液含 Au、Sb、Sn 各 0.010 mg。

6.5.2.3 混合标准溶液 III:1 mL 溶液含 Nb、Ti、Bi 各 0.010 mg。

6.5.2.4 单元素标准溶液 IV:1 mL 溶液含 Hg 0.010 mg。

6.5.3 仪器和设备

6.5.3.1 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

6.5.3.2 容量瓶:容积为 100 mL,材质为四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯基醚共聚物(PFA)。

6.5.3.3 烧杯:容积为 100 mL,材质为四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯基醚共聚物(PFA)。

6.5.3.4 移液枪:10 μL ~100 μL ,100 μL ~1 000 μL ,1 mL~5 mL。

6.5.3.5 超纯水净化器:带 0.2 μm 终端过滤器,在线制备电导率(25 $^{\circ}\text{C}$)不大于 0.005 5 mS/m 的超纯水。

6.5.4 分析步骤

6.5.4.1 试验溶液的制备

根据试样中所含阳离子浓度的不同,称取 1 g~5 g 试样,精确至 0.000 2 g,缓慢转移至装有约 80 mL 水的烧杯中,然后转移至 100 mL(V_3)容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

6.5.4.2 工作曲线溶液的制备

用移液枪分别移取 0.5 mL 混合标准溶液 I、混合标准溶液 II、混合标准溶液 III 和单元素标准溶液 IV,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该标准溶液现用现配,1 mL 溶液中含阳离子各 0.05 μg 。

用移液管移取六份 10 mL(V_2)试验溶液,分别置于六个 100 mL(V_1)容量瓶中,再用适合的移液枪准确移取 0.00 mL、0.025 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL 标准溶液(标准溶液加入量也可根据元素含量的不同,区别加入),分别置于上述容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.5.4.3 测定

按电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)操作规程打开仪器,待仪器处于稳定状态后,以水为空白,对工作曲线溶液进行测定,以被测各阳离子浓度为横坐标,对应的响应值为纵坐标绘制工作曲线。将曲线反向延长与横坐标相交,交点即为被测阳离子的浓度($\mu\text{g}/\text{L}$)。

本标准中所测阳离子元素的同位素相对原子质量见表 2。

表 2 离子元素的同位素相对原子质量

元素名称	相对原子质量	元素名称	相对原子质量
铝(Al)	27	锂(Li)	7
锑(Sb)	121	镁(Mg)	24
砷(As)	75	锰(Mn)	55
钡(Ba)	137	汞(Hg)	201
铋(Bi)	209	镍(Ni)	60
镉(Cd)	111	铌(Nb)	93
钙(Ca)	40	钾(K)	39
铬(Cr)	52	银(Ag)	107
钴(Co)	59	钠(Na)	23
铜(Cu)	63	锡(Sn)	119
镓(Ga)	69	锶(Sr)	88
金(Au)	197	钛(Ti)	48
铁(Fe)	56	钒(V)	51
铅(Pb)	208	锌(Zn)	66

6.5.5 结果计算

阳离子质量分数以 w_i 计,数值以 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 表示,按式(2)计算:

$$w_i = \frac{\rho_x \times V_1}{m \times (V_2/V_3) \times 10^{-3}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ_x ——由工作曲线上查得的所取试验溶液中各被测阳离子浓度的数值,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);

V_1 ——配制工作曲线溶液的体积的数值,单位为升(L);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

V_2 ——移取试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_3 ——试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

取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绝对差值不得超过算术平均值的 30%。

6.6 色度测定

6.6.1 方法提要

按一定的比例将氯铂酸钾、氯化钴和盐酸配成水溶液(铂-钴标准溶液),所得溶液的色调与待测样品的色调在多数情况下是相近的,用目视法比较样品与铂-钴标准溶液,可得出样品的色度。

6.6.2 试剂

6.6.2.1 盐酸。

6.6.2.2 六水合氯化钴。

6.6.2.3 氯铂酸钾。

6.6.2.4 500 APHA 单位铂-钴标准溶液。准确称取 1.000 g 六水合氯化钴、1.245 g 氯铂酸钾，置于 250 mL 烧杯中，用 100 mL 盐酸和适量水溶解，全部转移至 1 000 mL 容量瓶中。用水稀释至刻度，摇匀。称量前应按附录 A 规定的方法测定六水合氯化钴和氯铂酸钾的含量，如含量不足 100%，称量时应根据含量的测定结果对称取的量做相应的修正。用 1 cm 的比色皿，以水为参比用分光光度计按表 3 规定的波长测定溶液的吸光度，其值应在表 3 所列范围之内。

表 3 500 APHA 单位铂-钴标准液吸光度允许范围

波长/nm	吸光度
430	0.110~0.120
455	0.130~0.145
480	0.105~0.120
510	0.055~0.065

500 APHA 单位铂-钴标准溶液置于具塞棕色瓶中，避光密封保存。有效期为 1 年。如超过有效期，溶液的吸光度仍在表 3 所列的范围之内还可继续使用。

6.6.2.5 铂-钴标准工作溶液。此溶液应在使用前配制，按如下方法进行配制和计算：

- 用移液管移取不同体积的 500 APHA 单位铂-钴标准溶液，用蒸馏水稀释至 100 mL，可得不同 APHA 单位的铂-钴标准工作溶液；
- 配制 100 mL 所需 APHA 单位铂-钴标准工作溶液，所移取 500 APHA 单位铂-钴标准溶液的体积 V ，数值以 mL 表示，按式(3)计算：

$$V = \frac{N \times 100}{500} \dots\dots\dots (3)$$

式中：
 N ——欲配制的铂-钴标准工作溶液的 APHA 单位数。

6.6.3 仪器和设备

6.6.3.1 比色管：容积 50 mL 或 100 mL，平底，在底部以上有刻度标记。一套比色管的玻璃颜色和刻线高度应相同。

6.6.3.2 比色管架：底部衬白色底板，也可安有反光镜，以提高观察颜色的效果。

6.6.4 分析步骤

向比色管中注入试样，注满到刻线处。同样向另一支比色管中注入具有类似颜色的铂-钴标准工作溶液注满到刻线处。

比较试样与铂-钴标准工作溶液的颜色，比色时应在日光或日光灯照射下，正对白色背景，从上往下观察，避免侧面观察。

6.7 颗粒的测定

6.7.1 方法提要

试样溶液中的悬浮微粒(又称为尘埃粒子)通过液体粒子计数仪的光敏感区时，会产生光的散射现象，其散射光的强度与微粒粒径成一定比例关系，经分析、计算、比较后显示不同粒径和粒子的数量。

6.7.2 仪器和设备

6.7.2.1 液体颗粒计数仪:精度 $0.2\ \mu\text{m}$,带除气泡装置。

6.7.2.2 广口瓶:容积为 200 mL,材质为四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯基醚共聚物(PFA)。

6.7.2.3 超纯水净化器:带 $0.2\ \mu\text{m}$ 终端过滤器,在线制备电导率($25\ ^\circ\text{C}$)不大于 $0.005\ 5\ \text{mS/m}$ 的超纯水。

6.7.3 测定

准确量取定量试样,静置 30 min 以上,按照颗粒计数仪的操作手册打开电源,测试时先用水清洗管路,再用试样清洗,然后抽取一定量的试样进入仪器分析,测出颗粒粒径 $\geq 0.3\ \mu\text{m}$ 相对应的颗粒数。检测样品时,通常将仪器测量次数设置为 3 次,最终的检测结果为 3 次测试数据的平均值。

7 检验规则

7.1 本标准要求中规定的所有指标项目为出厂检验项目,应逐批检验。

7.2 生产企业用相同生产原料,基本相同的生产条件,连续生产或同一班组生产的同一级别的高纯工业品三氯氧磷为一批。

7.3 按照 GB/T 6678 和 GB/T 6680 的规定进行采样。采样在室温 $20\ ^\circ\text{C}$ 左右的洁净室中进行,所取样品应不少于 300 g,混合均匀,分别装于两个清洁干燥的聚四氟乙烯瓶中,密封。瓶上粘贴标签,注明生产厂名、产品名称、批号、等级、采样日期和采样者姓名。一瓶用于检验,另一瓶保存备查。

7.4 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

7.5 检验结果中如有指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装物中采取样品进行复验,复验结果即使只有一项指标不符合本标准要求,判该批产品不合格。

8 标志和标签

8.1 高纯工业品三氯氧磷包装物上应有牢固清晰的标志,内容包括生产厂名、厂址、产品名称、级别、“危险化学品”字样、净含量、批号或生产日期、本标准编号和 GB 190 规定的“剧毒品”和“腐蚀性物品”标志及 GB/T 191 规定的“向上”标志。标签应符合 GB 15258 的规定。

8.2 每批出厂的高纯工业品三氯氧磷都应附有质量证明书。内容包括生产厂名、厂址、商标、产品名称、净含量、级别、批号或生产日期,产品质量符合本标准的证明和本标准的编号。

9 包装、运输和贮存

9.1 高纯工业品三氯氧磷采用石英材质容器包装。容器置于有泡沫的木箱或塑料箱中。

9.2 高纯工业品三氯氧磷属危险化学品,运输过程中应按照危险货物运输规则的要求进行运输。

9.3 高纯工业品三氯氧磷应贮存在阴凉、干燥、通风良好的仓库内,远离火种、热源,应与还原剂、活性金属粉末、醇类等分开存放,贮存区应备有泄漏应急处理设备和合适的收容材料。

附 录 A (规范性附录)

六水合氯化钴、氯铂酸钾含量的测定方法

A.1 六水合氯化钴含量的测定

A.1.1 试剂和溶液

A.1.1.1 氨-氯化铵缓冲溶液甲(pH≈10)。

A.1.1.2 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})\approx 0.05\text{ mol/L}$ 。

A.1.1.3 紫脲酸铵指示剂。

A.1.2 分析步骤

称取约 0.4 g 试样,精确至 0.000 1 g。置于 250 mL 锥形瓶中,加 50 mL 水溶解。用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至终点前约 1 mL 时,加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲及 0.2 g 紫脲酸铵指示剂,继续滴定至溶液呈紫红色。

A.1.3 结果计算

六水合氯化钴的质量分数 w_1 ,按式(A.1)计算:

$$w_2 = \frac{VcM}{m \times 1\,000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

V ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=237.9$);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

取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绝对差值不大于 0.2%。

A.2 氯铂酸钾含量的测定

A.2.1 试剂和溶液

A.2.1.1 甲酸钠。

A.2.1.2 硫酸溶液:1+3。

A.2.1.3 氯化钡溶液:100 g/L。

A.2.1.4 盐酸溶液: $c(\text{HCl})\approx 0.1\text{ mol/L}$ 。

A.2.2 仪器和设备

高温炉:温度能控制在 $800\text{ }^\circ\text{C} \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

A.2.3 分析步骤

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 1 g。用 170 mL 硫酸溶液加热溶解,加 2 g 甲酸钠,于电炉上煮沸

至反应完全,上层溶液澄清(可不断补充水保持溶液体积不变)。冷却后,加入 130 mL 水,搅匀。用慢速定量滤纸过滤,用热盐酸溶液洗至滤液无硫酸盐反应(取 10 mL 滤液,加 2 mL 氯化钡溶液,不应出现混浊)。将沉淀置于已在 800 °C 下灼烧至质量恒定的坩埚中,再于 800 °C 下灼烧至质量恒定。

A.2.4 结果计算

氯铂酸钾含量的质量分数 w_3 ,按式(A.2)计算:

$$w_3 = \frac{m_1 \times 2.491}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

m_1 ——沉淀质量的数值,单位为克(g);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

2.491——将沉淀质量的数值换算为氯铂酸钾的系数。

取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绝对差值不大于 0.2%。