ICS 71.100.20
CCS G 86

中华人民共和国国家标准

GB/T 43976—2024

电子气体　四氟甲烷

Electronic gas—Tetrafluoromethane

2024-04-25 发布　　2024-11-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会　发布

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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国半导体设备和材料标准化技术委员会(SAC/TC 203)提出并归口。

本文件起草单位:浙江省化工研究院有限公司、昊华气体有限公司、杭氧集团股份有限公司、中船(邯郸)派瑞特种气体有限公司、广东华特气体股份有限公司、天津绿菱气体有限公司、浙江巨化技术中心有限公司、中化蓝天氟材料有限公司、江西华特电子化学品有限公司、福建久策气体股份有限公司、江苏雅克科技股份有限公司、上海伟创标准气体分析技术有限公司、金宏气体股份有限公司、浙江海纳半导体股份有限公司、杭州德成科技服务有限公司、昊华气体有限公司西南分公司、杭州市消费者权益保护委员会秘书处(杭州国家电子商务产品质量监测处置中心)、浙江解氏新材料股份有限公司、宿州伊维特新材料有限公司、浙江省标准化研究院、中国计量大学、上海申南特种气体有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、大连大特气体有限公司、上海凡伟仪器设备有限公司、联雄投资(上海)有限公司、沈阳中复科金压力容器有限公司、浙江东开半导体科技有限公司、和立气体(上海)有限公司、昆明广瑞达特种气体有限责任公司、西南化工研究设计院有限公司、西南化工研究设计院有限公司武汉分公司、西南化工研究设计院有限公司双流分公司。

本文件主要起草人:史婉君、王娟、张琦炎、罗霞、胡迎、付梦月、李企真、朱晓平、王占卫、袁瑞玲、傅铸红、陈艳珊、马建修、陈程、褚人财、李霞、何西、禹金龙、曹素英、何经余、沈琦、郭华轩、王新喜、孙猛、沈益军、潘金平、洪倩、石林、吕博文、万娟秀、朱明、谈益强、刘亮、张朋越、陈洁、吴靓、方华、郑新蕊、何波、黄小强、黄辉、刘扬涛、宫兵、易达文、李阳、梁永强、梁成科、高静、赵帅德、马昌宁、周鹏云、刘定川、彭诚。

电子气体　四氟甲烷

1　范围

本文件规定了电子级四氟甲烷的技术要求、检验规则、标志、包装、运输、贮存及安全信息的要求，描述了相关的试验方法。

本文件适用于由工业四氟甲烷提纯制备的四氟甲烷。

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 603　化学试剂　试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 3723　工业用化学产品采样安全通则

GB/T 5099（所有部分）　钢质无缝气瓶

GB/T 5832.3　气体中微量水分的测定　第3部分：光腔衰荡光谱法

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 28726　气体分析　氦离子化气相色谱法

GB 30000.25　化学品分类和标签规范　第25部分：特异性靶器官毒性　一次接触

GB/T 33145　大容积钢质无缝气瓶

TSG 07　特种设备生产和充装单位许可规则

TSG 23　气瓶安全技术规程

TSG R0005　移动式压力容器安全技术监察规程

3　术语和定义

GB 30000.25界定的术语和定义适用于本文件。

4　技术要求

四氟甲烷的技术要求应符合表1的规定。

表 1 技术要求

项目	要求
四氟甲烷(CF_4)纯度(体积分数)/10^{-2}	≥99.999
(氧+氩)(O_2+Ar)含量(体积分数)/10^{-6}	<1
氮(N_2)含量(体积分数)/10^{-6}	<4
一氧化碳(CO)含量(体积分数)/10^{-6}	<0.1
二氧化碳(CO_2)含量(体积分数)/10^{-6}	<1
六氟化硫(SF_6)含量(体积分数)/10^{-6}	<5
其他卤代化合物[a] 含量(体积分数)/10^{-6}	<2
水分(H_2O)含量(体积分数)/10^{-6}	<2
酸度(以 HF 计)含量(质量分数)/10^{-6}	<0.1
杂质总含量(体积分数)/10^{-6}	≤10
颗粒	供需双方商定
[a] 其他卤代化合物包括:六氟乙烷、八氟丙烷、三氟一氯甲烷、三氟甲烷。	

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

试验方法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 中规定的三级水。试验方法所用标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

5.2 氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳、六氟化硫、六氟乙烷、八氟丙烷、三氟一氯甲烷、三氟甲烷含量

5.2.1 测定方法

按 GB/T 28726 规定的切割(除)进样的方法测定四氟甲烷中的氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳、六氟化硫、六氟乙烷、八氟丙烷、三氟一氯甲烷、三氟甲烷含量。

允许采用其他等效的方法测定四氟甲烷中的氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳、六氟化硫、六氟乙烷、八氟丙烷、三氟一氯甲烷、三氟甲烷含量。当对测定结果有异议时,以本文件规定的方法为仲裁方法。

5.2.2 预分离柱

预分离柱Ⅰ:长约 2 m、内径约 3 mm 的不锈钢管,内装粒径为 0.15 mm~0.18 mm 的一种改性碳分子筛(CST),或其他等效预分离柱。

预分离柱Ⅱ:长约 5 m、内径约 3 mm 的不锈钢管,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的一种高分子聚合物(Porapak Q),或采用其他等效预分离柱。

5.2.3 色谱柱

色谱柱Ⅰ：长约 3 m、内径约 3 mm 的不锈钢管，内装粒径为 0.15 mm～0.18 mm 的 5A 分子筛，或其他等效色谱柱。该柱用于测定氧＋氩、氮、一氧化碳含量。

色谱柱Ⅱ：长约 7 m、内径约 3 mm 的不锈钢管，内装粒径为 0.18 mm～0.25 mm 的一种高分子聚合物(Porapak Q)，或其他等效色谱柱。该柱用于测定二氧化碳、氧化亚氮、六氟化硫含量。

色谱柱Ⅲ：长约 50 m、内径 0.32mm、内涂键合硅胶的毛细柱，或其他等效色谱柱。该柱用于测定六氟乙烷、八氟丙烷、三氟一氯甲烷、三氟甲烷。

5.2.4 标准样品

标准样品中组分含量(体积分数)为 1×10^{-6}～5×10^{-6}，平衡气为氦。

5.3 水分含量

按 GB/T 5832.3 的规定执行。可采用其他等效的方法测定四氟甲烷中水分含量。当对测定结果有异议时，以 GB/T 5832.3 规定的方法为仲裁方法。

5.4 酸度(以 HF 计)

5.4.1 方法提要

使试样气化，鼓泡进入盛有水的多孔式气体洗瓶中，吸收样品中的酸性物质，以溴甲酚绿为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定，计算得到酸度(以 HF 计)。

5.4.2 试剂和材料

5.4.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液：c(NaOH)＝0.01 mol/L。

5.4.2.2 溴甲酚绿指示液：5 g/L。

5.4.3 仪器设备

5.4.3.1 取样钢瓶：316 L 不锈钢材质，500 mL 或 1 000 mL。

5.4.3.2 控制阀：316 L 不锈钢材质的两通阀。

5.4.3.3 多孔式气体洗瓶：250 mL。

5.4.3.4 微量滴定管：2 mL 或 5 mL，最小分度值为 0.01 mL。

5.4.3.5 电子天平：最大秤量不小于 3 000 g，精度为 0.1 g。

5.4.4 测定步骤

5.4.4.1 按图 1 安装酸度测定装置。

5.4.4.2 在 4 个多孔式气体洗瓶(以下简称“气体洗瓶”)中各加入 100 mL 水。

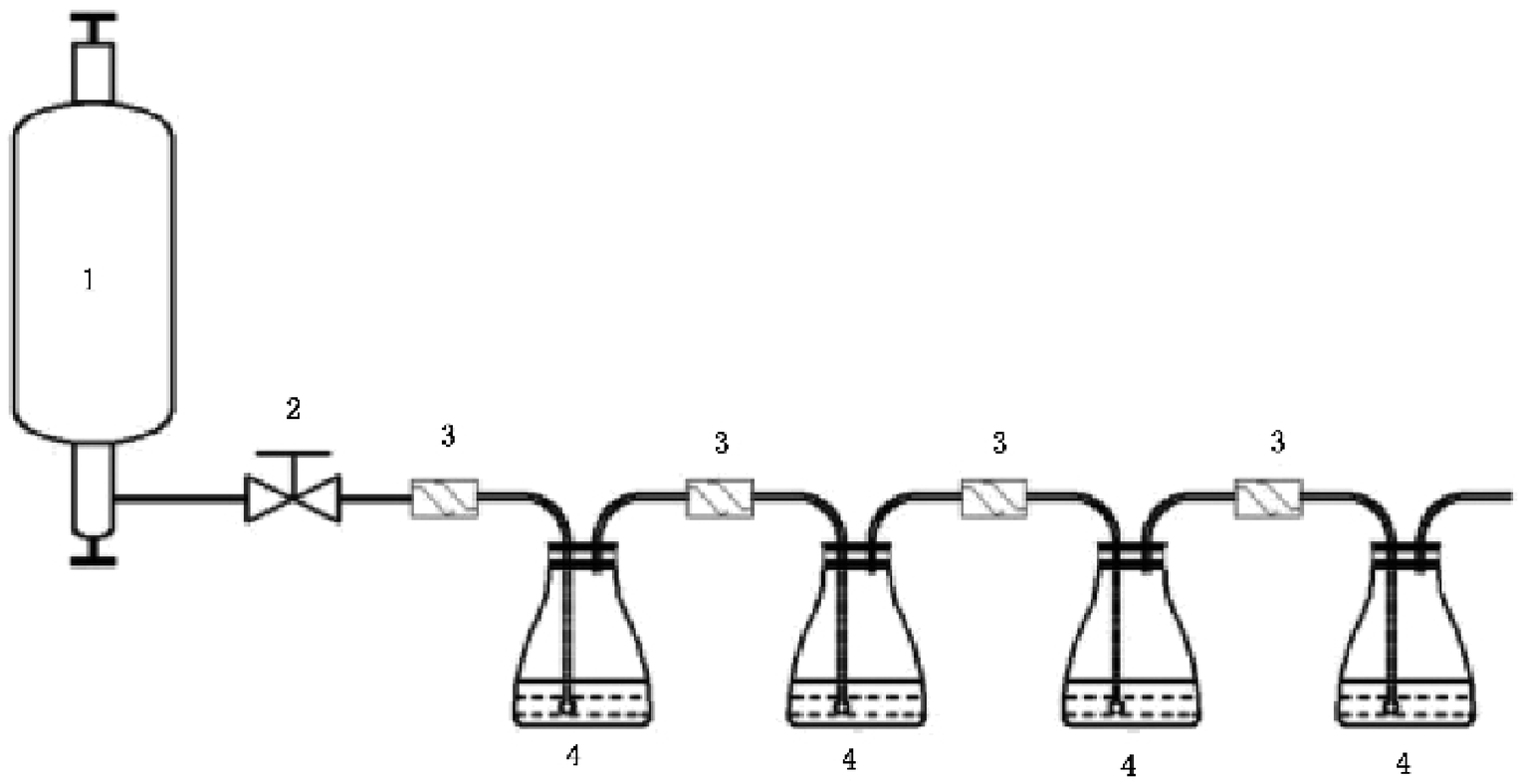
5.4.4.3 准确称量装有四氟甲烷样品的取样钢瓶和控制阀的初始质量 m_1。

5.4.4.4 将四氟甲烷样品于 15 min～20 min 内连续鼓泡通过 4 个气体洗瓶，放出约 100 g 试样，停止吸收。准确称量取样钢瓶和控制阀的终止质量 m_2。

5.4.4.5 将第 3 个和第 4 个气体洗瓶中的溶液分别移入两个锥形瓶，各加入 1 滴～2 滴溴甲酚绿指示液，第 3 个气体洗瓶对应的锥形瓶中指示液的颜色不应浅于第 4 个气体洗瓶对应的锥形瓶中指示液的颜色，继续下述步骤(5.4.4.6)，否则重做。

5.4.4.6 将第 1 个和第 2 个气体洗瓶的溶液合并到另一锥形瓶中，并加入溴甲酚绿指示液 2 滴～

4 滴，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至蓝色为终点，氢氧化钠标准滴定溶液的消耗量为 V_1。同时将第 3 个和第 4 个气体洗瓶对应的锥形瓶中的溶液合并，作为空白试验溶液，氢氧化钠标准滴定溶液的消耗量为 V_0。



标引序号说明：

1——取样钢瓶；

2——控制阀；

3——聚乙烯管；

4——多孔式气体洗瓶。

图 1　酸度测定装置示意图

5.4.5　结果计算

酸度 ω（以 HF 计）的质量分数，按公式(1)计算：

$$\omega = \frac{c(V_1 - V_0)M_{HF}}{(m_1 - m_2) \times 1\ 000} \times 100\% \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

c　——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_1　——试料消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

V_0　——空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

M_{HF}——氟化氢的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)，(M_{HF}=20.01 g/mol)；

m_1　——初始质量，单位为克(g)；

m_2　——终止质量，单位为克(g)。

5.4.6　允许差

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相对偏差应不大于 40%。

5.4.7　其他等效方法

允许采用其他等效的方法测定四氟甲烷的酸度。当测定结果有异议时，以本文件规定的方法为仲裁方法。

5.5　杂质总含量

杂质总含量按公式(2)计算：

$$\varphi_8 = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6 + \varphi_7 \quad \cdots\cdots (2)$$

式中：

φ_1——(氧＋氩)含量(体积分数)，10^{-6}；

φ_2——氮含量(体积分数)，10^{-6}；

φ_3——一氧化碳含量(体积分数)，10^{-6}；

φ_4——二氧化碳含量(体积分数)，10^{-6}；

φ_5——六氟化硫含量(体积分数)，10^{-6}；

φ_6——其他卤代化合物含量(体积分数)，10^{-6}；

φ_7——水分含量(体积分数)，10^{-6}；

φ_8——杂质总含量(体积分数)，10^{-6}。

5.6 四氟甲烷纯度

四氟甲烷纯度按公式(3)计算：

$$\varphi = 100 - \varphi_8 \times 10^{-4} \quad \cdots\cdots (3)$$

式中：

φ——四氟甲烷纯度(体积分数)，10^{-2}。

6 检验规则

6.1 抽样、判定和复验

6.1.1 组批

同一生产线连续稳定生产的瓶装四氟甲烷产品为一批；或以一贮槽、一槽车装产品为一批。

6.1.2 数值修约

数值修约应按 GB/T 8170 中规定的修约值比较法进行。

6.1.3 瓶装四氟甲烷的抽样、判定和复验

6.1.3.1 应逐一检验(氧＋氩)含量、氮含量、水分含量，当检验结果不符合表 1 规定时，则判该产品不合格。

6.1.3.2 表 1 中所列出的除(氧＋氩)含量、氮含量、水分含量之外的其余杂质含量应按表 2 规定的抽样数量随机抽样检验。当检验结果符合表 1 的技术要求时，则判该批产品合格。当检验结果不符合表 1 技术要求时，则应自同批产品中重新加倍随机抽样检验，若检验结果符合表 1 技术要求时，则判除不合格的那瓶产品外，该批产品合格；若检验结果仍不符合表 1 技术要求时，则判该批产品不合格。

表 2 瓶装四氟甲烷抽样表

单位为瓶

每批气瓶数	最少抽样气瓶数
1～10	1
11～20	2
＞20	5

6.1.4 贮槽装及槽车装四氟甲烷的抽样、判定

对于贮槽装及槽车装四氟甲烷产品，应逐一检验并验收。当检验结果不符合表 1 规定时，则判该产品不合格。

6.2 采样

四氟甲烷的采样安全应符合 GB/T 3723 中的规定。

6.3 尾气处理

测定时，应有四氟甲烷尾气处理措施，以防止四氟甲烷对环境的污染。

7 标志、包装、运输、贮存及安全信息

7.1 标志

7.1.1 四氟甲烷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，以及失效日期；

——充装质量(kg)；

——本文件标准编号及四氟甲烷的纯度。

7.1.2 包装容器上应涂刷“电子级四氟甲烷”字样。

7.1.3 四氟甲烷的包装标志应符合 GB 190 的规定，颜色标志应符合 GB/T 7144 的规定，标签应符合 GB 15258 和 GB/T 16804 的规定。

7.2 包装、运输及贮存

7.2.1 包装四氟甲烷的气瓶应符合 GB/T 5099(所有部分)和 GB/T 33145 的规定。

7.2.2 四氟甲烷的充装、运输及贮存应符合 GB/T 14193、TSG R0005、TSG 07 和 TSG 23 的规定，充装、运输及贮存的安全管理要求见《危险化学品安全管理条例》和《特种设备安全监察条例》。

7.2.3 四氟甲烷的最大充装量按公式(4)计算：

$$m = F_r \times V \qquad \cdots\cdots(4)$$

式中：

m ——气瓶内四氟甲烷的质量，单位为千克(kg)；

F_r ——四氟甲烷的充装系数，单位为千克每升(kg/L)；

V ——气瓶标明的内容积，单位为升(L)。

注：F_r=0.7 kg/L(气瓶公称压力 20.0 MPa)。

7.2.4 宜使用进行内表面处理的气瓶，处理后的气瓶应符合本文件的规定。瓶阀出气口连接方式宜使用 DISS 716 或 CGA 580。

7.2.5 应防止泄漏和瓶口被污染。

7.2.6 四氟甲烷产品应存放在阴凉、干燥、通风的库房内，应远离热源，不应暴晒。

7.3 安全信息

四氟甲烷的安全信息应符合附录 A 的规定。

附　录　A
（规范性）
安全信息

A.1　基本信息

A.1.1　化学式：CF_4；中文名：四氟甲烷；英文名：Tetrafluoromethane。

A.1.2　相对分子质量：88.005（按 2018 年国际相对原子质量计算）。

A.1.3　CAS 号：75-73-0；UN 危险货物编号：1982。

A.1.4　物理性质：沸点－127.8 ℃，熔点－183.6 ℃，临界温度－45.65 ℃，临界压力 3 740 kPa，临界密度 0.628 5 g/cm^3；相对蒸气密度 3.04（空气＝1）；蒸气密度 3.688 kg/m^3（15 ℃，1 atm）。

A.2　危险性说明

四氟甲烷是无色无味的高压液化气体，液态迅速蒸发可能造成冻伤。一次接触后特异性靶器官毒性的危害分类为类别 3，高浓度接触时有麻醉作用。接触后可引起头痛、恶心和呕吐。

A.3　操作注意事项

A.3.1　生产过程密闭操作，生产装置全面通风。操作人员应经过专门培训，严格遵守操作规程。

A.3.2　应远离热源、热表面。

A.4　紧急情况应对措施

A.4.1　发生火灾时，切断气源。消防人员应佩戴空气呼吸器，在上风向灭火。尽可能将容器从火场移至空旷处。

A.4.2　灭火剂宜用干粉、二氧化碳、水。

A.4.3　如果误吸入四氟甲烷，迅速脱离现场至空气新鲜处，保持呼吸道通畅。如呼吸困难，给氧。如呼吸停止、心跳停止，立即进行心肺复苏术，并就医。

A.5　泄漏处理处置

A.5.1　尽可能切断泄漏源。

A.5.2　根据气体的影响区域划定警戒区，无关人员从侧风、上风向撤离至安全区。

A.5.3　应急处理人员应佩戴内置正压自给式呼吸器。

A.5.4　有液化气体泄漏，应注意防冻伤。如果发生冻伤，对冻伤部位给予温水解冻，确保受伤人员冷静及温暖。

A.5.5　隔离泄漏区直至气体散尽。

A.6　贮存注意事项

A.6.1　贮存于阴凉、干燥、通风良好的库房。应远离热源、热表面。

A.6.2　防止阳光直射。

A.7　废弃处置说明

A.7.1　处置前应参阅国家和地方有关法规，宜将剩余的和未回收的废弃物交给有资质的单位处理。

A.7.2　处置废弃的四氟甲烷时，不应直接排放。

参 考 文 献

[1] 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 次常务会议第一次修订,2013 年 12 月 7 日国务院令第 645 号第二次修订通过)

[2] 特种设备安全监察条例(2003 年 3 月 11 日中华人民共和国国务院令第 373 号公布,2009 年 1 月 14 日国务院第 46 次常务会议修订通过)