

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXX—XXXX

高纯工业品 无水氟化氢

High purity anhydrous hydrogen fluoride for industrial use

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会（SAC/TC63/SC1）归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

高纯工业品 无水氟化氢

警告：按GB 12268—2012第6章的规定，本产品属于第8类腐蚀性物质，次要危险性为第6类6.1项毒性物质。操作时应小心谨慎！如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗，严重者应立即就医。使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了高纯工业品 无水氟化氢的分级、要求、试验方法、检验规则、标志、标签和随行文件、包装、运输、贮存。

本文件适用于高纯工业品 无水氟化氢。

注：该产品主要用于集成电路制造中二氧化硅的蚀刻和炉管清洗等。

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 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 5100 钢质焊接气瓶

GB/T 6682—2008 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 12268—2012 危险货物物品名表

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 26571 特种气体储存期规范

GB/T 28726—2012 气体分析 氢离子化气相色谱法

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第2部分：杂质标准溶液的制备

JJF 1159 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校准规范

TSG 23-2021 气瓶安全技术规程

《铁路危险货物运输安全监督管理规定》（中华人民共和国交通运输部令2022年第24号）

《特种设备安全监察条例》（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 分子式和相对分子质量

分子式：HF

相对分子质量：20.01（按 2022 年国际相对原子质量）

5 要求

高纯工业品 无水氟化氢按本文件规定的试验方法检测应符合表 1 的要求。

表 1

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
氟化氢（HF） $\varphi/\%$	≥ 99.998	99.995	99.995
水分（H ₂ O） $\varphi/10^{-6}$	≤ 1.0	5.0	5.0
氧+氩（O ₂ +Ar） $\varphi/10^{-6}$	≤ 5.0	10.0	10.0
氮（N ₂ ） $\varphi/10^{-6}$	≤ 8.0	20.0	20.0
二氧化碳（CO ₂ ） $\varphi/10^{-6}$	≤ 3.0	5.0	5.0
一氧化碳（CO） $\varphi/10^{-6}$	≤ 2.0	5.0	5.0
烃（以 CH ₄ 计） $\varphi/10^{-6}$	≤ 1.0	5.0	5.0
铝（Al）/（ $\mu\text{g/kg}$ ）	≤ 1.0	10.0	50.0
砷（As）/（ $\mu\text{g/kg}$ ）	≤ 1.0	10.0	50.0
钙（Ca）/（ $\mu\text{g/kg}$ ）	≤ 1.0	10.0	50.0
镉（Cd）/（ $\mu\text{g/kg}$ ）	≤ 1.0	10.0	50.0
铬（Cr）/（ $\mu\text{g/kg}$ ）	≤ 1.0	10.0	50.0
铜（Cu）/（ $\mu\text{g/kg}$ ）	≤ 1.0	10.0	50.0
铁（Fe）/（ $\mu\text{g/kg}$ ）	≤ 1.0	10.0	50.0
钾（K）/（ $\mu\text{g/kg}$ ）	≤ 1.0	10.0	50.0
锂（Li）/（ $\mu\text{g/kg}$ ）	≤ 1.0	10.0	50.0
镁（Mg）/（ $\mu\text{g/kg}$ ）	≤ 1.0	10.0	50.0

表 1（续）

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
锰（Mn）/（ $\mu\text{g/kg}$ ） \leq	1.0	10.0	50.0
钠（Na）/（ $\mu\text{g/kg}$ ） \leq	1.0	10.0	50.0
镍（Ni）/（ $\mu\text{g/kg}$ ） \leq	1.0	10.0	50.0
铅（Pb）/（ $\mu\text{g/kg}$ ） \leq	1.0	10.0	50.0
钛（Ti）/（ $\mu\text{g/kg}$ ） \leq	1.0	10.0	50.0
锡（Sn）/（ $\mu\text{g/kg}$ ） \leq	1.0	10.0	50.0
锌（Zn）/（ $\mu\text{g/kg}$ ） \leq	1.0	10.0	50.0

6 试验方法

6.1 一般规定

本文件所用试剂或材料和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中表 1 规定的三级水，试验中所用杂质标准溶液，在没有注明其他要求时，均按 HG/T 3696.2 的规定制备。

6.2 氟化氢含量的测定

以差减法计算试样中氟化氢含量。

氟化氢含量以体积分数 φ_1 计，按公式（1）计算：

$$\varphi_1 = 100\% - (\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6) \times 10^{-6} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

φ_2 —— 水分的体积分数， 10^{-6} ；

φ_3 —— 氧+氩含量的体积分数， 10^{-6} ；

φ_4 —— 二氧化碳含量的体积分数， 10^{-6} ；

φ_5 —— 一氧化碳含量的体积分数， 10^{-6} ；

φ_6 —— 烃（以 CH_4 计）含量的体积分数， 10^{-6} 。

6.3 水分的测定

6.3.1 原理

采用可协调二极管激光吸收光谱（tunable diode laser absorption spectroscopy，缩写为TDLAS）分析仪测定水分，通过电流和温度调谐半导体激光器的输出波长，扫描水分子的吸收谱线，检测吸收光谱的强度得到吸光度，吸光度与水分符合朗伯-比尔定律，计算出试样中水分。

6.3.2 仪器设备

6.3.2.1 分析系统构成

采用TDLAS分析系统测定试样中的水分，应使用以下单元：

- a) 样品处理单元；
- b) TDLAS分析仪；
- c) 放空管线。

分析系统结构示意图见图1。

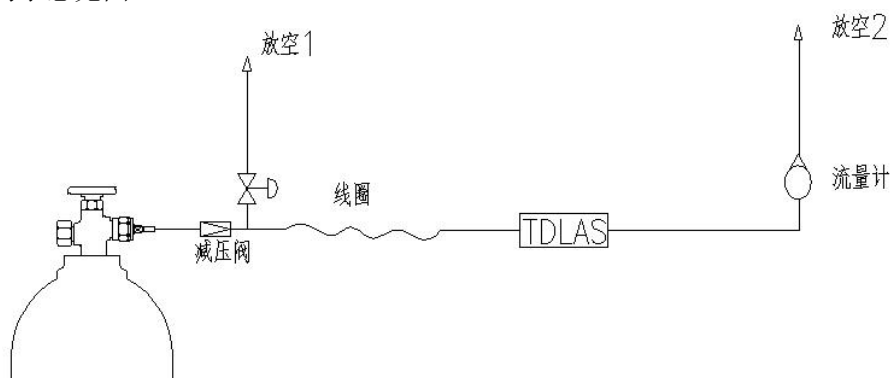


图1 分析系统结构示意图

6.3.2.2 TDLAS 分析仪

池体应耐氟化氢（HF）腐蚀。

6.3.3 试验步骤

按图 1 连接样品处理单元、TDLAS 分析仪和放空管线，启动保温伴热。

关闭仪器进样口的进样阀，然后进行样品处理系统试漏，应保证系统无泄漏。调节样品处理单元的调压器，使进入仪器的样品气压符合仪器说明书的要求。TDLAS分析仪在大气压相近的压力（70 kPa～200 kPa）下使用。

打开仪器进样口的进样阀，用试样吹扫系统，仪器出口和放空管线应畅通。

按仪器说明书的要求开启仪器，调节压力和流量。

待仪器读数稳定后，读取仪器测量值。

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差值优等品不大于 20 %，其他等级不大于 10 %。

6.4 氧+氩、氮、二氧化碳、一氧化碳、烃含量（以 CH₄ 计）含量的测定

6.4.1 原理

采用配备氢离子化器的气相色谱仪，以纯化后的高纯氢做载气，试样经过多种色谱流程处理后，采用气相色谱法定量分析待测组分。

6.4.2 试剂或材料

气体标准样品：各被测组分含量的体积分数为 1×10^{-6} ~ 5×10^{-6} ，平衡气为氢。

6.4.3 仪器设备

6.4.3.1 气相色谱仪：由两套预切割（除）色谱流程平行组合，预切割（除）色谱柱I主要测试氧+氩、氮、一氧化碳含量；预切割（除）色谱柱II主要测试二氧化碳、烃含量。气相色谱仪流程示意图见图2。参考色谱条件见 GB/T 28726—2012 中 6.2 的规定。

6.4.3.2 预切割（除）柱 I 和 II：柱长约 4 m，内径约 3.2 mm，材质为 Ni 100 的填充柱，内装多孔聚合物；或其他等效色谱柱。

6.4.3.3 色谱分离柱 I：柱长约 3 m，内径约 3.2 mm，材质为 SIST 100 的填充柱，内装 5A 分子筛；或其他等效色谱柱。

6.4.3.4 色谱分离柱 II：柱长约 3 m，内径约 3.2 mm，材质为 SS 100 的填充柱，内装球形活性炭；或其他等效色谱柱。

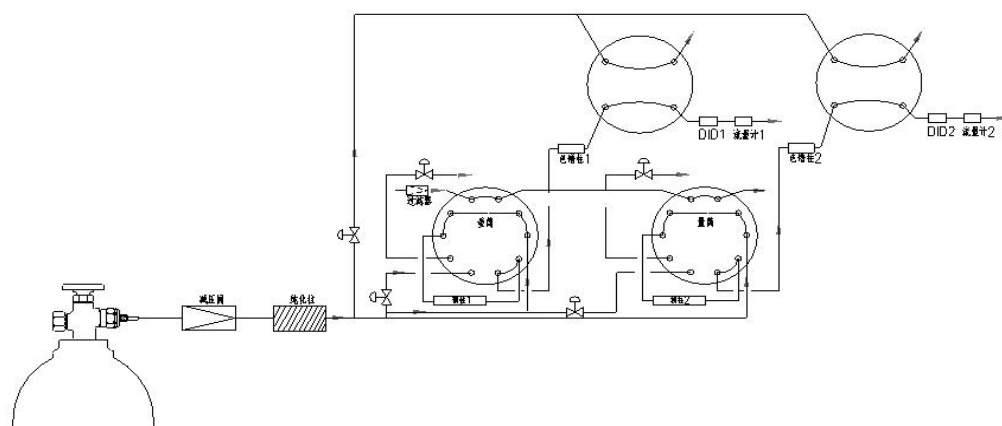


图2 气相色谱仪流程示意

6.4.4 试验步骤

按GB/T 28726—2012规定的预切割（除）色谱流程测定试样中的氧+氩（ O_2+Ar ）、氮（ N_2 ）、二氧化碳（ CO_2 ）、一氧化碳（ CO ）、烃（以 CH_4 计）含量。

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差值优等品不大于 20%，其他等级不大于 10%。

6.5 铝、砷等 17 项杂质元素含量测定

6.5.1 原理

在电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）上，根据被测杂质元素通过一定形式进入高频等离子体中，在高温下电离成离子，产生的离子经过离子光学透镜聚焦后进入四极杆质谱分析器按特定荷质比的离子数目进行定量分析。

6.5.2 试剂或材料

6.5.2.1 混合标准溶液 1：1 mL 溶液含各杂质元素 0.01 mg。将市售或按 HG/T 3696.2 配制的杂质元素标准溶液（Al、As、Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Zn）用水准确稀释进行配制。

6.5.2.2 混合标准溶液 2：1 mL 溶液含锡（Sn）0.01 mg。将市售或按 HG/T 3696.2 配制的锡（Sn）标准溶液用水准确稀释进行配制。

6.5.2.3 混合标准溶液 3：1 mL 溶液含钛（Ti）0.01 mg。将市售或按 HG/T 3696.2 配制的钛（Ti）标准溶液用水准确稀释进行配制。

6.5.2.4 硝酸：所含待测杂质元素含量不大于 0.1 μg/kg。

6.5.2.5 氢氟酸：所含待测杂质元素含量不大于 0.1 μg/kg。

6.5.2.6 水：电导率（25℃）不大于 0.005 5 mS/m 的去离子水。

6.5.3 仪器设备

6.5.3.1 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）。

6.5.3.2 移液枪：100 μL～1000 μL。

6.5.3.3 电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）：仪器应符合 JJF 1159 的要求。

6.5.4 试验步骤

6.5.4.1 试验室样品的制备

称取约 200 g～300 g 水，置于 500 mL PFA 瓶中，放置冰箱（-4℃）冷冻 12 h 后取出。将约 100 g 试样缓慢通入 PFA 瓶的冰水中，摇匀备用。该溶液为测定杂质元素的试验室样品。

试验室样品中氟化氢含量以质量分数 w_1 计，按公式（2）计算：

$$w_1 = \frac{m}{m_1 + m} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

m ——引入的试样总质量的数值，单位为克（g）；

m_1 ——冰水的总质量的数值，单位为克（g）。

6.5.4.2 本底溶液的制备

称取 7.5 g 氢氟酸（见 6.5.2.5），置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.4.3 工作用混合标准溶液的配制

移取约 20 g 水，置于 100 mL 容量瓶中，加入约 2 mL 硝酸。分别用移液枪移取 1.00 mL 混合标准溶液 1（见 6.5.2.1）、混合标准溶液 2（见 6.5.2.2）、混合标准溶液 3（见 6.5.2.3）加入至容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。1 mL 溶液含各杂质元素 0.10 μg。

6.5.4.4 工作曲线的绘制

将 4 份 50 mL 本底溶液（见 6.5.4.2），分别置于 4 个 100 mL 容量瓶中，用适合的移液管（枪）准确移取 0 μL、100.0 μL、300.0 μL、600.0 μL 工作用混合标准溶液（见 6.5.4.3），分别置于上述容量瓶中，用本底溶液稀释至刻度，摇匀。

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，以本底溶液为空白，对工作曲线溶液进行测定，以各被测元素的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）为横坐标，对应的响应值为纵坐标绘制工作曲线。

6.5.4.5 试验

称取 2 g~50 g 试验室样品（见 6.5.4.1），置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此为试验溶液。

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，对试验溶液进行测定，从工作曲线上查出试验溶液中被测元素的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）。

6.5.5 试验数据处理

杂质元素含量以质量分数 w_2 计，数值以微克每千克（ $\mu\text{g/kg}$ ）表示，按公式（3）计算：

$$w_2 = \frac{\rho_x \times V}{w_1 m \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

ρ_x ——从工作曲线上查得试验溶液中被测阳离子的质量浓度的数值，单位为微克每升（ $\mu\text{g/L}$ ）；

V ——试验室样品定容后体积，单位为升（L）；

w_1 ——试验室样品中氟化氢含量，%；

m ——实验室样品质量的数值，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相对差值优等品不大于 20%，其他等级不大于 10%。

7 检验规则

7.1 本文件第 5 章中规定的所有指标项目均为出厂检验项目，应逐批检验。

7.2 用相同材料，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无水氟化氢为一批。以气瓶包装的产品以同一产品贮槽作为一个批次。高纯工业品无水氟化氢每批产品不超过 10 t。

7.3 瓶装采样时，每批应从 5% 的包装容器中取样，取样容器件数应不少于 2 瓶（首尾各 1 瓶）。采样安全应符合 GB/T 3723 的相关规定。将所采样品分装于两个清洁、干燥的 PFA 容器中，密封。粘贴标签，注明生产厂名、产品名称、等级、批号、采样日期和采样者姓名。一份用于检验，另一份保存备查，保存时间由生产企业根据实际需要确定。

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文件要求时，应重新自两倍量的包装单元中采样进行复验，槽罐包装的应重新取两倍量的样品进行复验。复验结果即使只有一项指标不符合本文件要求时，则整批产品为不合格。

8 标志、标签及随行文件

8.1 高纯工业品无水氟化氢包装容器上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、产品名称、等级、净含量、批号（或生产日期）、本文件编号以及 GB 190 规定的“毒性物质”“腐蚀性物质”标签。气瓶颜色标志应符合 GB/T 7144 的规定。标签应符合 GB/T 16804、GB 15258 规定的要求。

8.2 每批出厂的产品都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、产品名称、厂址、等级、净含量、批号（或生产日期）、产品质量符合本文件的证明、本文件编号。

9 包装、运输、贮存

9.1 高纯工业品无水氟化氢应包装于清洁、干燥的专用钢瓶中，包装容器具有气液相进出口，钢瓶体色为银灰色，字体颜色为黑色，并带有安全帽和防震胶圈。

9.2 高纯工业品无水氟化氢包装气瓶应符合 GB/T 5100 的规定。防止瓶口被污染和泄漏。

9.3 高纯工业品无水氟化氢的充装应符合 TSG 23-2021、《铁路危险货物运输安全监督管理规定》《特种设备安全监察条例》和 GB/T 14193 的相关规定。充装系数不大于 0.83 kg/L。

9.4 高纯工业品无水氟化氢钢瓶应贮存在阴凉、干燥、通风的罩棚或库房中，不应曝晒，不应与易燃、易爆物品混放。

9.5 高纯工业品无水氟化氢钢瓶运输过程中应确保容器不泄漏、不倒塌、不坠落、不损坏。不应与碱性物质、活性金属粉末、玻璃制品、食用化学品等混装混运。运输时运输车辆应配备应急处置设备。运输途中应防曝晒、防雨淋、防高温。

9.6 高纯工业品无水氟化氢的储存期限按 GB/T 26571 的规定执行。