

DB 13

河 北 省 地 方 标 准

DB 13/T 6138—2025

高纯三氟甲烷中杂质的检测

2025 - 05 - 27 发布

2025 - 06 - 03 实施

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。

本文件由邯郸市市场监督管理局提出。

本文件起草单位：中船（邯郸）派瑞特种气体股份有限公司。

本文件主要起草人：倪珊珊、崔雯、陈润泽、吕舜、孙加其、吝秀锋、王佳佳、李欣。

高纯三氟甲烷中杂质的检测

1 范围

本文件规定了高纯三氟甲烷中杂质的检测原理、试剂或材料、仪器设备、样品、测定步骤及结果处理等。

本文件适用于经精制纯化获得的高纯三氟甲烷中氧气+氩气、氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳含量，其他碳氟化合物含量、水含量、酸度（以HF计）含量的测定。

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/T 5832.2 气体分析 微量水分的测定 第2部分：露点法
GB/T 28726 气体分析 氦离子化气相色谱法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 样品

高纯三氟甲烷样品质量应符合表1的要求。

表1 三氟甲烷的技术指标

项 目	技术指标
氧气+氩气（O ₂ +Ar）含量（体积分数），10 ⁻⁶	≤2.0
氮气（N ₂ ）含量（体积分数），10 ⁻⁶	≤5.0
甲烷（CH ₄ ）含量（体积分数），10 ⁻⁶	≤1.0
一氧化碳（CO）含量（体积分数），10 ⁻⁶	≤1.0
二氧化碳（CO ₂ ）含量（体积分数），10 ⁻⁶	≤3.0
其他碳氟化合物含量（体积分数），10 ⁻⁶	≤1.0
水（H ₂ O）含量（体积分数），10 ⁻⁶	≤3.0
酸度（以 HF 计）含量（体积分数），10 ⁻⁶	≤0.1

5 氧气+氩气、氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳含量的测定

5.1 原理

当样品气体经色谱柱分离后进入氦离子化检测器时，与亚稳态的氦发生非弹性碰撞而电离，在检测器的收集极输出相应的微电流，微电流经放大器放大后的电流讯号在一定范围内与组分含量成正比。将样品气体的色谱峰与标准气体进行比较，根据保留时间定性，讯号大小定量，从而测定样品气体中各组分的含量。

5.2 试剂或材料

- 5.2.1 载气：高纯氦气，纯度≥99.999×10⁻²（体积分数）；
- 5.2.2 标准气体：
 - 氦中氧气+氩气标准气体，含量为 5×10⁻⁶（体积分数）；

- 氮中氮气标准气体，含量为 5×10^{-6} （体积分数）；
- 氮中甲烷标准气体，含量为 5×10^{-6} （体积分数）；
- 氮中一氧化碳标准气体，含量为 5×10^{-6} （体积分数）；
- 氮中二氧化碳标准气体，含量为 5×10^{-6} （体积分数）。

5.3 仪器设备

采用配备气路切换装置和氮离子化检测器（PDHID）的气相色谱仪，仪器对氢气、氧气+氩气、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳含量测定的检测限不大于 0.01×10^{-6} （体积分数）。

a) 色谱柱

预分离柱：长2.0 m，内径3.2 mm，内部装填颗粒度为（60~80）目的Porapak Q不锈钢色谱柱或其他等效色谱柱；

色谱柱1：长2.0 m，内径3.2 mm，内部装填颗粒度为（40~60）目的5A分子筛不锈钢色谱柱或其他等效色谱柱；

色谱柱2：长4.0 m，内径3.2 mm，内部装填颗粒度为（60~80）目的Porapak Q不锈钢色谱柱或其他等效色谱柱。

b) 仪器气路分析流程见附录 A。

5.4 测定步骤

5.4.1 测定前准备

按GB/T 28726的要求启动仪器，并严格试漏，以保证管路气密性。调整仪器各部件达到测定条件，待仪器稳定后即可测定。

测定推荐条件如下：

- a) 载气流速：120 mL/min；
- b) 衰减： 10^{-9} ；
- c) 色谱柱温度：60 ℃；
- d) 检测器温度：150 ℃；
- e) 进样体积：0.5 mL；

5.4.2 标准气体测定

标准气应选用有证标准物质认定证书的标准气体。在符合规定的测定条件下定体积进样，待测定组分峰出完后，测其峰面积，取平行测定两次峰面积的算术平均值为定量标准，两次峰面积的相对偏差应不大于5%。

5.4.3 样品气体测定

将待测样品气用取样阀及取样管与仪器进样阀入口连接，充分置换取样阀及其管道。按仪器操作规程，以定标时同样的测定条件定体积切换进待测样品气。平行测定待测样品气至少两次，取其平均值。

5.5 结果处理

按公式（1）分别计算氢气、氧气+氩气、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳的含量。

$$\Phi_i = \Phi_{si} \times \frac{A_i}{A_{si}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

Φ_i ——样品气中待测组分*i*的含量（体积分数， 10^{-6} ）；

Φ_{si} ——标准气中待测组分*i*的含量（体积分数， 10^{-6} ）；

A_i ——样品气中待测组分*i*的峰面积；

A_{si} ——标准气中待测组分*i*的峰面积；

I ——代表待测组分。

6 其他碳氟化合物含量的测定

6.1 原理

当样品气体经色谱柱分离后进入氢火焰离子化检测器时，在氢火焰作用下发生化学电离形成离子流，在检测器的收集极输出相应的微电流，微电流经放大器放大后的电流讯号在一定范围内与组分含量成正比。将样品气体的色谱峰与标准气体进行比较，根据保留时间定性，讯号大小定量，从而测定样品气体中各组分的含量。

6.2 试剂或材料

- a) 载气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ ；
- b) 氮气中其他碳氟化合物（二氟甲烷、二氟二氯甲烷、二氟一氯甲烷）标准气体：含量分别为 10×10^{-6} （体积分数）。

6.3 仪器设备

配备氢火焰离子化检测器的气相色谱仪，仪器对其他碳氟化合物（二氟甲烷、二氟二氯甲烷、二氟一氯甲烷）含量测定的检测限不大于 0.5×10^{-6} （体积分数）。

色谱柱：长约30 m、内径约0.32 mm、内涂GS-GasPro的毛细柱或其他等效色谱柱。

6.4 测定步骤

6.4.1 测定前准备

按仪器操作规程启动仪器，并保证管路气密性。调整仪器各部件达到测定条件，待仪器稳定后即可测定。

测定推荐条件如下：

- a) 载气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ ，流速：20 mL/min；
- b) 燃气：氢气，纯度 $\geq 99.99\%$ ，流速：40 mL/min；
- c) 助燃气：空气，流速：400 mL/min；
- d) 色谱柱温度：起始温度 80°C ，保持5 min，再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率，升至 180°C ，保持5 min；
- e) 检测器温度： 200°C ；
- f) 进样体积：0.5 mL。

6.4.2 标准气体测定

标准气应选用有证标准物质认定证书的标准气体。在符合规定的测定条件下定体积进样，待测定组分峰出完后，测其峰面积，取平行测定两次峰面积的算术平均值为定量标准，两次峰面积的相对偏差应不大于5%。

6.4.3 样品气体测定

将待测样品气用取样阀及取样管与仪器进样阀入口连接，充分置换取样阀及其管道。按仪器操作规程，以定标时同样的测定条件定体积切换进待测样品气。平行测定待测样品气至少两次，取其平均值。

6.5 结果处理

按公式（2）分别计算其他碳氟化合物的含量。

$$\Phi_7 = \Phi_{s7} \times \frac{A_7}{A_{s7}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

Φ_7 ——样品气中其他碳氟化合物的含量（体积分数， 10^{-6} ）；

Φ_{s7} ——标准气中其他碳氟化合物的含量（体积分数， 10^{-6} ）；

A_7 ——样品气中其他碳氟化合物的峰面积；

A_{s7} ——标准气中其他碳氟化合物的峰面积。

7 水含量的测定

按GB/T 5832.2的规定进行测定。

8 酸度（以 HF 计）含量的测定

8.1 原理

将样品气通入吸收瓶中，气体中所含的酸和酸性物质被水吸收。采用电位自动滴定仪，以碱(NaOH)标准溶液作为滴定液进行滴定，通过计算得到样品的酸度（以HF计）。

8.2 试剂或材料

氢氧化钠标准溶液： $c(\text{NaOH})$ 约0.005 mol/L；

质量流量控制器：量程为500 mL/min；

缓冲瓶、吸收瓶：体积为250 mL。

8.3 仪器设备

电位自动滴定仪：配备复合玻璃酸碱电极，仪器对酸度（以HF计）含量测定的检测限不大于 0.05×10^{-6} （体积分数）。

8.4 测定步骤

三氟甲烷中酸度的吸收装置示意图见附录B，测定步骤如下：

- 在吸收瓶 1、2 中各加入 100 mL 高纯水；
- 将待测气体连接至吸收装置，保持气体流速 300 mL/min，通气量 50 L；
- 通气完毕，将吸收瓶 1 作为测定样，吸收瓶 2 作为空白样；
- 采用电位自动滴定仪用氢氧化钠标准溶液对测定样和空白样进行滴定。

8.5 结果处理

按公式（3）计算酸度（以HF计）的含量。

$$\Phi_9 = \frac{22.4 \times 10^3 \times (M - B) \times C}{V} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

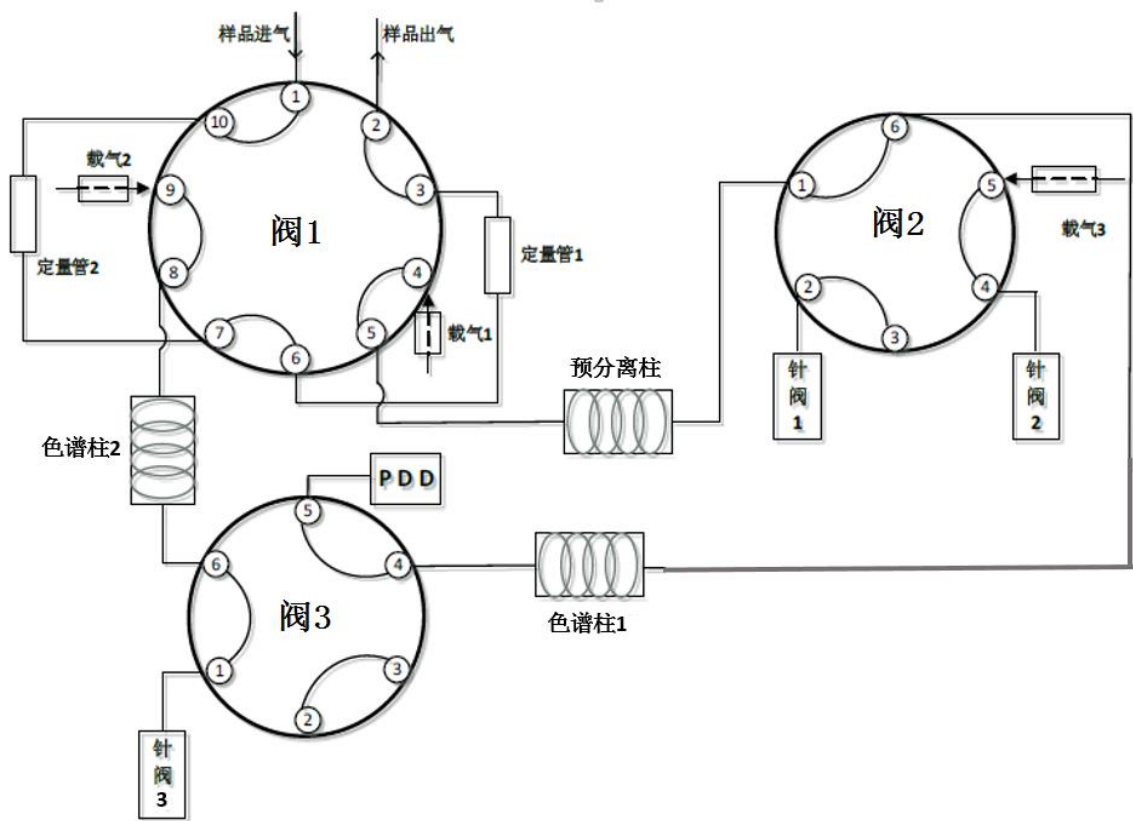
- Φ_9 ——样品中酸分（以HF计）的含量（体积分数）， 10^{-6} ；
 M——滴定吸收瓶1水吸收液消耗氢氧化钠标准溶液的体积，mL；
 B——滴定吸收瓶2水溶液消耗氢氧化钠标准溶液的体积，mL；
 C——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L
 22.4——标准状态下，1 mol气体所占体积；
 V——样品通气量，L。

9 精密度和准确度

高纯三氟甲烷中杂质的测定结果的相对标准偏差不大于5%。

附录 A
(资料性)

三氟甲烷中氧气+氩气、氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳含量测定气路示意图



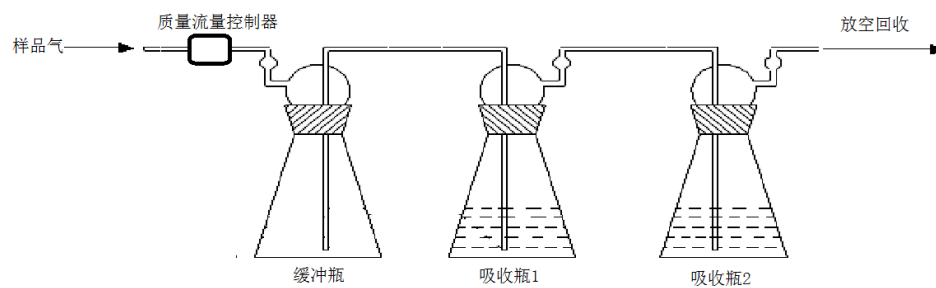
注：

- 1) 定量管1、定量管2的体积均为0.5mL；
- 2) 针阀1、针阀2、针阀3和针阀4均为放空阀；
- 3) 氧气+氩气、氮气、甲烷、一氧化碳经由阀 I、预分离柱、阀2和色谱柱1进入PDD检测器；
- 4) 二氧化碳经由阀1、色谱柱2和阀3进入PDD检测器。

图A. 1 氧气+氩气、氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳测定气路示意图

附录 B
(资料性)
三氟甲烷中酸度的吸收装置示意图

三氟甲烷中酸度的吸收装置示意图如图B.1所示。



图B.1 吸收装置示意图