

Advances in the Production of Enriched Boric Acid

Nian Liu, Wenhui Zhou, Jing Zhao, Shilin Hu

China Institute of Atomic Energy, Beijing
Email: ab002585a@foxmail.com

Received: Mar. 27th, 2018; accepted: Apr. 11th, 2018; published: Apr. 18th, 2018

Abstract

Enriched boric acid (EBA) is good at thermal neutron absorption, and has been widely used in the pressurized water reactor as a soluble chemical shim. In the paper, based on the preparation of natural boric acid, several types of process routes for enriched boric acid prepared from enriched boron-10 trifluoride are reviewed. This paper analyzes and compares the characteristics of these routes, summarizes respective advantages and disadvantages, and further discusses how to enriched boric acid cost-effectively.

Keywords

Enriched Boric Acid, Boron Trifluoride, Pressurized Water Reactor

富集硼酸制备研究进展

刘念, 周文辉, 赵晶, 胡石林

中国原子能科学研究院, 北京
Email: ab002585a@foxmail.com

收稿日期: 2018年3月27日; 录用日期: 2018年4月11日; 发布日期: 2018年4月18日

摘要

富集硼酸(EBA)具有优越的热中子吸收性能, 作为可溶性化学补偿控制剂广泛应用于压水堆。本文基于天然硼酸的制备工艺, 对从富集¹⁰B的三氟化硼制备富集硼酸的几类工艺路线进行了综述。通过分析比较各工艺路线的特点, 分别归纳了长处与不足, 并且进一步探讨了如何经济高效地生产富集硼酸。

关键词

富集硼酸, 三氟化硼, 压水堆

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硼(B)有两种稳定同位素, 硼-10(^{10}B)和硼-11(^{11}B), 其天然丰度分别为 19.78% 和 80.22%。其中, ^{10}B 热中子吸收截面为 $3.837 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ (3837 靶), 而 ^{11}B 几乎不吸收中子。B 作为中子吸收剂有着吸收能谱宽、吸收截面稳定、不产生强的二次辐射、后处理简单等优点, 广泛应用于核工业、医药等领域[1] [2] [3]。

第二代压水堆普遍使用天然丰度硼酸(H_3BO_3)作可溶性中子吸收剂, 用于反应堆的化学补偿控制。随着核电技术的发展, 以欧洲压水堆(European pressurized water reactor, EPR)、华龙一号为代表的第三代反应堆均倾向于使用高 ^{10}B 丰度的富集硼酸(Enriched Boric Acid, EBA)代替 H_3BO_3 。提高 ^{10}B 丰度有两个非常显著的优势: ① 增加 ^{10}B 浓度, 让反应堆可以使用高丰度 ^{235}U 燃料和 MOX 燃料, 并提高反应堆反应性, 增加燃烧和循环周期, 降低每个循环的燃料消耗; ② 减少硼酸总用量, 这可降低冷却剂酸度, 减少硼酸结晶沉积的风险, 同时降低 $^7\text{LiOH}$ 添加量, 改善冷却剂水质。

目前, 市场上的核用 EBA 主要销售商为美国赛瑞丹公司(Ceradyne)、意大利拉塔瑞罗公司(SCL), 我国核电所用 EBA 主要依赖从这两家公司进口。因此, 开发经济、高效的 EBA 制备工艺对我国核电发展有着重要意义。随着核电的发展, 国内对 EBA 的需求日益紧迫。

2. 硼同位素分离进展

自然界有丰富的 ^{10}B , 想要获得富集 ^{10}B 产品, 只能通过高难度的同位素分离技术, 使 ^{10}B 与 ^{11}B 分离富集。

硼同位素分离的研究早在二战时就已开始[4]。迄今为止, 硼同位素分离工艺有: 三氟化硼化学交换精馏法[5] [6] [7]、三氟化硼串联膜逆流循环法[8]、三氟化硼低温精馏法[9]、硼酸溶液离子交换色谱法[10]、激光法[11]等。工业化规模生产一般采用化学交换精馏法, 产品为富集 ^{10}B 的三氟化硼($^{10}\text{BF}_3$)和富集 ^{11}B 的三氟化硼($^{11}\text{BF}_3$)的醚络合物。因此, 富集 ^{10}B 制品均以 $^{10}\text{BF}_3$ 为制备的起始原料。

^{10}B 和天然 B 的化学性质没有区别, 故可通过研究 BF_3 来探究 $^{10}\text{BF}_3$ 的相关工艺。本文通过借鉴由 BF_3 制备 H_3BO_3 的工艺来探究 EBA 制备方法。

3. 主要合成路线

制备天然 H_3BO_3 通常以硼砂作为起始原料, 工艺主要有硫酸法、碳氨法、二步法、多硼酸钠法[12]。硼砂价格低廉, 故工艺研究重点在产品纯度、后续提纯工艺等方面。而制备 EBA 时, 因原料 $^{10}\text{BF}_3$ 成本高昂, 故硼转化率也是研究重点。

目前, EBA 制备思路主要有二: ① 先通过硼同位素分离得到 $^{10}\text{BF}_3$, 再经由化学反应转化为 EBA, 该法根据反应介质的不同可再分为无机水解法和有机酯化法; ② 由天然 H_3BO_3 通过离子交换色谱法得到 EBA, 即硼酸离子交换法。三种路线的示意图见图 1。

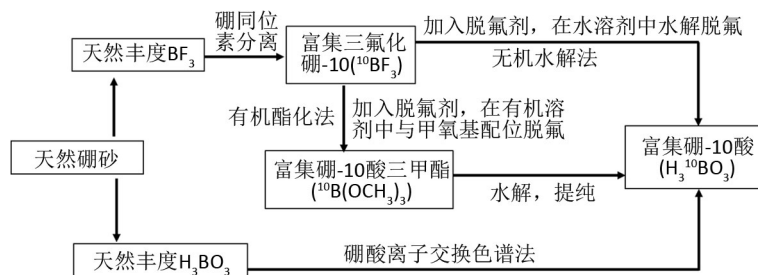


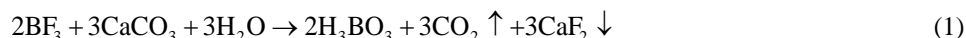
Figure 1. Preparation routes summary graph
图 1. 制备路线汇总图

3.1. 无机水解法

无机水解法是在水介质中, BF_3 逐步水解脱氟, 生成一系列羟基氟硼酸, 通过加入脱氟剂推动反应向着生成 H_3BO_3 方向进行, 最终得到 H_3BO_3 。脱氟剂常用 CaCO_3 、 Li_2CO_3 、 LiOH 。

3.1.1. CaCO_3 作脱氟剂

CaCO_3 是无机水解法最常用的脱氟剂, 反应总方程为:

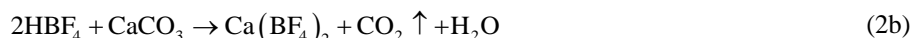


分步反应为[13]:



反应完毕后通过抽滤或离心除去固体物质, 所得溶液经由加热浓缩、降温结晶、干燥, 得到最终产物 H_3BO_3 晶体。根据对产物纯度的不同要求, 工艺中可增加化学沉淀、离子交换、膜分离等除杂步骤, 或重结晶等提纯步骤。

反应主要副产物为氟硼酸(HBF_4)及其盐:



HBF_4 及其盐溶于水, 难以与 H_3BO_3 分离, 因此制备高纯 H_3BO_3 需要抑制 HBF_4 的生成。

升高反应温度对反应有利, 原因有: 1) BF_3 水解脱氟的各步反应均为放热反应[14], 升高温度从动力学和热力学上都促进了主反应进行, 缩短反应耗时, 提高反应转化率; 2) HBF_4 主要由可逆放热反应(2a)生成, 高温抑制该反应, 提高反应收率; 3) 反应原料通常为 BF_3 的醚络合物, 高温下醚将几乎完全挥发[15], 提高产物纯度。

脱氟剂 CaCO_3 的主要作用是与 HF 反应, 降低体系中 HF 的浓度, 推动脱氟反应进行。实验发现, CaCO_3 最佳用量高于理论计算值, 原因有二[16]: 1) 总反应为固-液反应, 固体产物 CaF_2 会沉积在 CaCO_3 表面, 阻碍反应进行, 而 CaCO_3 过量可增大反应接触面积, 降低 CaF_2 沉积的影响; 2) CaCO_3 和 HF 可发生单向快速反应, 因此 CaCO_3 过量可高效地移除 HF , 促进反应进行的同时抑制 HBF_4 生成。但 CaCO_3 不宜过量太多, 否则会对除杂、提纯步骤造成压力, 影响产率[17], 增加成本。

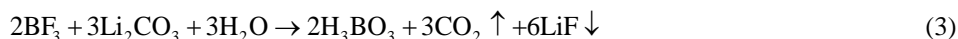
H_3BO_3 产率和纯度在一定范围内随反应用水量的增加而增加[16]。较高的用水量除了有利于水解反应进行外,也可以帮助 CaCO_3 均匀分散。但用水量过大将对加热浓缩等步骤产生压力,降低产率,增加成本。

无机水解法反应过程中,高酸度高电导反应物(HBF_3OH)将逐步转变为低酸度低电导生成物(H_3BO_3),因此电导率逐渐降低而 pH 值逐渐升高,可通过测量体系的电导率或 pH 值监测反应进程,确定反应终点[18]。通过分析不同条件下电导率或 pH 值随时间的变化曲线,可推测反应规律,寻找最佳反应条件。

综上, CaCO_3 作脱氟剂的无机水解法有着原料价格低廉、收率较高(98%)、反应监测便捷、环境友好等优势,十分适合工业化生产,是未来无机水解法的主要研究方向。其主要不足是难以将 CaF_2 等杂质彻底除去,因此 H_3BO_3 纯度较低(95%),同时反应温度较高,反应时间较长。将产品重结晶可提高纯度,但这将降低产率[18]。

3.1.2. 锂化合物作脱氟剂

锂化合物中的 Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2SO_4 也可作为脱氟剂,反应方程如下:



锂化合物作脱氟剂的优势是 LiF 沉淀颗粒较大,过滤即可除去;而 CaF_2 易凝胶化,除去需要抽滤甚至离心[19]。因此,锂化合物路线制备的 H_3BO_3 所含的杂质更少,纯度更高(98%以上)。

但 Li_2CO_3 、 LiOH 路线也有着不足:1) 反应速率较慢,收率较低(95%)。 CaCO_3 路线在 98°C 下反应 5 h 即反应完全[17],而 Li_2CO_3 、 LiOH 路线需要加热至沸腾 10~25 h 才能完成反应[19] [20]。从机理上分析,这是因为 CaCO_3 移除 HF 的效率高于锂化合物:水溶液中 CaF_2 的溶度积(K_{sp})远小于 LiF ,因此 HF 与 CaCO_3 反应更为迅速、彻底,体系中 HF 浓度更低,这推动反应向生成 HF 的方向移动,最终得到更高的反应速率和收率。2) 成本较高。 Li_2CO_3 、 LiOH 价格较高,同时因为锂盐溶解度较高,产物需要通过离子交换步骤除锂,增加了工艺成本。

Li_2SO_4 路线中产生 H_2SO_4 ,需要添加 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 中和,这使沉淀组成复杂化,同时引入了新杂质,工业应用价值较低。

与 CaCO_3 相比, Li_2CO_3 、 LiOH 作脱氟剂可提高产品纯度,简化工艺流程,但同时也会降低产率,增加成本。

3.1.3. 总结

无机水解法的本质是 BF_3 水解脱氟,羟基取代 F 与 B 配位;脱落的 HF 与脱氟剂反应生成难溶氟化物,推动反应进行。总体而言,无机水解法环境友好,产品收率较高;但反应时间较长,反应温度较高,产品纯度较低。

若以无机水解法制备核级 EBA,由于原料 $^{10}\text{BF}_3$ 价格昂贵,并且核工业对 EBA 纯度要求严格,未来研究的重点应集中在同时提高产率和纯度。

无机水解法之前的研究一直局限于常压下钙盐或锂化合物的水溶液与 BF_3 反应,反应条件与脱氟剂都没有进一步的拓展。基于已有研究,认为无机水解法今后可从两个方向优化:1) 升高反应温度。由反应机理可知,高温能同时提高产品的收率与纯度,并且加快反应速率。文献中最高反应温度仅为常压下将水加热至沸腾,若使用高压反应釜,可将反应温度升至 100°C 以上,应当更有利于反应进行。2) 寻找更合适的脱氟方式。脱氟剂的作用是从体系中移除 HF ,推动反应进行。使 F 发生沉淀、络合等反应,或

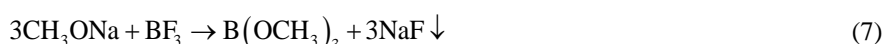
用强碱中和 HF 均可高效移除 HF。

3.2. 有机酯化法

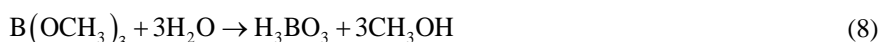
有机酯化法是在有机介质中， BF_3 在脱氟剂作用下与甲氧基(- OCH_3)配位，逐步脱氟生成硼酸三甲酯 $[\text{B}(\text{OCH}_3)_3]$ ，再水解得到 H_3BO_3 。

3.2.1. CH_3ONa 作脱氟剂

CH_3ONa 是有机酯化法最常用的脱氟剂，反应通常在甲醇(CH_3OH)中发生，实验室操作中大多使用 Na 与 CH_3OH 反应制备 CH_3ONa 。反应方程如下：

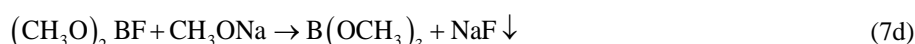
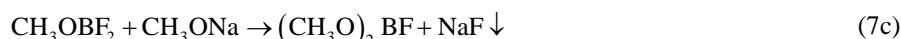
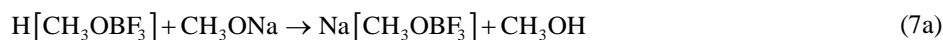


反应完毕后蒸馏产物。 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 和 CH_3OH 将形成沸点在 54.6°C 的共沸物，而 CH_3OH 沸点 65.7°C ，因此收集 $50^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$ 的馏分。将所得馏分水解，得到 H_3BO_3 水溶液：

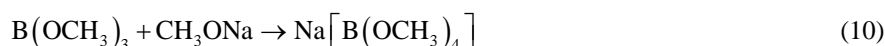


H_3BO_3 溶液经由加热浓缩、降温结晶、干燥，最终得到产物 H_3BO_3 晶体。为了提高产物纯度，工艺中可增加盐析、萃取精馏共沸物、精馏 H_3BO_3 水溶液、离子交换等步骤。

工艺的核心是酯化反应(7)。 BF_3 和 CH_3OH 的络合物 $\text{H}[\text{CH}_3\text{OBF}_3]$ 是高电导率的强质子酸[21]，而 CH_3ONa 是强碱，因此反应(7)的第一步是快速放热的酸碱中和反应，并以此为基础发生一系列脱氟反应[22]：



根据 BF_3 和 CH_3ONa 的摩尔比，反应可能有两个主要副反应[23]：



因此，与无机水解法中脱氟剂需要适当过量不同，有机酯化法需要严格按 $n(\text{BF}_3):n(\text{CH}_3\text{ONa}) = 1:3$ 化学计量比投料，否则会生成 NaBF_4 、 $\text{Na}[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]$ 等副产物，影响硼转化率。

反应(7)进行过程中，体系的 pH 值和电导率逐渐降低，可通过测量体系的电导率或 pH 值监测反应进程，确定反应终点，并据此推测反应规律。Lang [24] 等通过分析电导率随时间变化的曲线，发现电导率呈现一阶指数衰减，推出反应(7)为准一级反应，并用酸碱滴定法验证了此结论。

升高温度可提高反应(7)的速率，但对产率影响不大[22]。推测原因为：高温虽然有利于脱氟反应(7b)~(7d)的进行，但也抑制放热反应(7a)，因此总体而言产率对温度不敏感。

为避免生成共沸物，反应可使用惰性溶剂。McCloskey [25] 等以二甲苯、甲苯、苯、环己烷、正癸烷、戊烷作溶剂，成功进行了反应(7)，得到高纯 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ，但收率较低(约 50%)。其原因是 CH_3OH 不仅是溶剂，还是反应过程中的质子载体。缺少 CH_3OH 无法进行反应(7a)， BF_3 和 CH_3ONa 只能通过三步分子间可逆交换反应依次脱氟，速率慢而收率低。

有机酯化法中 $B(CH_3O)_3$ 通过蒸馏得到, 杂质含量低, 因此所得最终产品 H_3BO_3 纯度高, 符合核工业要求。但该法也有着不足: 1) 收率不高, 反应用时长。脱氟反应(7c)(7d)的实质是双分子间的可逆交换反应, 通过 NaF 沉淀推动反应进行; 因反应可逆, 且 CH_3ONa 按化学计量比投料, 因此 NaF 并未全部沉淀, 反应进行得并不完全, 同时总反应速率较慢。2) 环境不友好。反应过程中大量使用有毒、低沸点的 CH_3OH 做溶剂; 同时因为反应不完全, 产生大量含氟有机废液。3) 成本较高。 CH_3ONa 价格昂贵同时储存、运输成本较高, 工艺产生的有机废液也需要处理, 这都增加了成本。

综上, CH_3ONa 作脱氟剂的有机酯化法最大的优势是产品纯度高(99%以上), 同时反应温度较低, 监测便捷; 但也有着收率不高(90%)、反应时间较长、原料昂贵、环境不友好、能耗大等不足。

3.2.2. 钙盐作脱氟剂

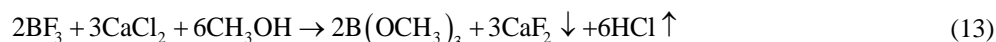
CaF_2 溶解性比 NaF 更低, 几乎完全沉淀, 因此研究人员尝试使用钙盐充当有机酯化法的脱氟剂。

Zhang [26]等先合成 $(CH_3O)_2Ca$, 并代替 $NaOCH_3$ 与 BF_3 反应, 成功制备了 $B(OCH_3)_3$:



反应机理、后续操作与 CH_3ONa 路线基本一致。相比 CH_3ONa 路线, $(CH_3O)_2Ca$ 路线产率稍高(92%), 产品纯度接近, 能得到单一固体副产物 CaF_2 。但 Ca 与 CH_3OH 的反应十分激烈, 存在安全隐患; 同时 $(CH_3O)_2Ca$ 很不稳定, 不但储存、运输困难, 而且难以准确计量, 这些都增加了成本。

吴长美[27]使用 $CaCl_2$ 作脱氟剂, 在 CH_3OH 中与 BF_3 在定量催化剂作用下反应, 制备 $B(OCH_3)_3$:



后续操作与 CH_3ONa 路线一致。反应机理为 CH_3OH 和 BF_3 之间发生双分子交换反应, $CaCl_2$ 从体系中移走了 HF , 推动反应进行。此路线可得到核极纯 H_3BO_3 , 同时有着原料易得、用时较短(4 h)、反应温和等优点; 但反应进行并不完全, 产率低(约 70%), 因此并未继续深入研究。

3.2.3. 总结

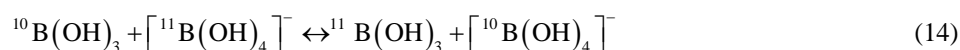
有机酯化法的本质是 BF_3 与甲氧基($-OCH_3$)配位逐步脱氟, 氟盐沉淀推动反应进行, 最终生成 $B(OCH_3)_3$, 水解得到 H_3BO_3 。总体而言, 有机酯化法产品纯度高, 反应温度较低; 但产率不高, 反应用时长, 脱氟剂价格昂贵, 产生三废量较大。

若以有机酯化法制备核极 EBA, 由于原料 $^{10}BF_3$ 价格昂贵, 未来研究的重点应集中在提高产率、减少三废污染物。

基于已有研究, 认为有机酯化法今后可向两个方向发展: 1) 寻找更合适的脱氟方式。研究证明, 除了甲醇盐, $CaCl_2$ 也可充当脱氟剂, 据此推测, 除去 HF 是酯化反应进行的关键, HF 移除得越完全, 反应收率越高。有机体系中移除 HF 可使用沉淀、络合等方式。2) 寻找更合适的溶剂。共沸物的形成使工艺增加了额外的除醇步骤, 降低了产率和纯度同时增加了成本, 因此寻找能作为质子载体、不与 $B(OCH_3)_3$ 共沸、能推动反应彻底进行溶剂十分重要。

3.3. 硼酸离子交换色谱法[10]

部分离子交换树脂对 $^{10}H_3BO_3$ 和 $^{11}H_3BO_3$ 的吸附能力不同, $^{10}H_3BO_3$ 更易于和树脂结合。基于此, 可将合适的树脂填入色谱柱, 向柱中加入天然 H_3BO_3 溶液, 通过溶液相中的 $^{10}B(OH)_3$ 与树脂相中的 $[^{11}B(OH)_4]^-$ 发生同位素交换反应实现硼同位素分离:



随着同位素交换反应的进行, 树脂相中 ^{10}B 丰度不断升高。待达到饱和后, 将产物从树脂上洗脱下来, 得到 EBA。

硼酸离子交换色谱法效率高、能耗低、连续性好、安全性高, 发展前景广阔, 有望成为工业规模的 EBA 生产工艺。但目前此法还处于探索阶段, 研究主要集中在研发选择性更好的树脂、工艺放大、基础理论等。在工业应用方面, 因其尚存在成本高昂、树脂再生处理程序复杂、分离因子较低等缺陷, 并未进入大规模工业应用。

4. 总结

总结了富集 ^{10}B 的三氟化硼为起始原料制备富集硼酸的合成工艺。目前, 富集硼酸通常通过无机水解法、有机酯化法或硼酸离子交换色谱法制备。无机水解法使用了金属盐作为脱氟剂, 不可避免地引入杂质, 导致产品不纯; 而硼酸离子交换色谱法尚且停留在实验室研究阶段。因此, 有机酯化法是未来富集硼酸制备工艺的主要发展方向。

有机酯化法工艺包含蒸馏步骤, 所得产品纯度高, 有利于核级纯富集硼酸的生产。未来, 有机酯化法可通过换用更合适的脱氟方式和溶剂、寻找最佳反应条件、循环利用溶剂、提高副产物价值等方式继续提高硼转化率、降低成本, 以期开发一条环境友好、综合经济效益高的工艺路线。

参考文献

- [1] Barth, R.F., Vicente, M.G.H., Harling, O.K., *et al.* (2012) Current Status of Boron Neutron Capture Therapy of High Grade Gliomas and Recurrent Head and Neck Cancer. *Radiation Oncology*, **7**, 1-21. <https://doi.org/10.1186/1748-717X-7-146>
- [2] Doan, T.C., Majety, S., Grenadier, S., *et al.* (2014) Fabrication and Characterization of Solid-State Thermal Neutron Detectors Based on Hexagonal Boron Nitride Epilayers. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, **748**, 84-90. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.02.031>
- [3] Özdemir, T., Akbay, I.K., Uzun, H., *et al.* (2016) Neutron Shielding of EPDM Rubber with Boric Acid: Mechanical, Thermal Properties and Neutron Absorption Tests. *Progress in Nuclear Energy*, **89**, 102-109. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2016.02.007>
- [4] Conn, A.L. and Wolf, J.E. (1958) Large-Scale Separation of Boron Isotopes. *Industrial & Engineering Chemistry*, **50**, 1231-1234. <https://doi.org/10.1021/ie50585a024>
- [5] Abdollahi, M. and Ahmadi, S.J. (2014) Application of Ideal Temperature Gradient Technology to Optimize the Chemical Exchange and Distillation Process of Boron Isotopes Separation by $(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{BF}_3$ Complex. *Chemical Engineering & Processing Process Intensification*, **76**, 26-32. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.12.002>
- [6] Wu, X., Bai, P., Guo, X., *et al.* (2014) 2,4-Difluoro Anisole: A Promising Complexing Agent for Boron Isotopes Separation by Chemical Exchange Reaction and Distillation. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, **300**, 897-902. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2810-6>
- [7] 叶定岳, 周雨生. 关于同位素硼-10 的分离和生产[J]. 精细化工, 1998(1): 37-39.
- [8] Mccandless, F.P. and Herbst, S. (1990) Counter-Current Recycle Membrane Cascades for the Separation of the Boron Isotopes in BF_3 . *Journal of Membrane Science*, **54**, 307-319. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)80617-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80617-1)
- [9] Sevryugova, N.N., Uvarov, O.V. and Zhavoronkov, N.M. (1961) Separation of the Stable Isotopes of Boron. *Soviet Journal of Atomic Energy*, **9**, 614-629. <https://doi.org/10.1007/BF01836386>
- [10] Zhao, H., Gao, R. and Bai, P. (2014) Advances in Boron Isotope Separation by Ion Exchange Chromatography. *Asian Journal of Chemistry*, **26**, 2187-2190.
- [11] Izawa, Y., Lim, C., Ohara, H., *et al.* (2002) Researches on Laser Isotope Separation of Gadolinium and Boron. *Journal of Nuclear Science & Technology*, **39**, 426-430. <https://doi.org/10.1080/18811248.2002.9715217>
- [12] 郑学家. 硼化合物生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 113-114.
- [13] Wamser, C.A. (1951) Equilibria in the System Boron Trifluoride—Water at 25°. *Journal of the American Chemical*

Society, **73**, 409-416. <https://doi.org/10.1021/ja01145a134>

- [14] 闫华, 唐西生, 贡雪东, 等. 三氟化硼和水反应的密度泛函理论研究[J]. 化学学报, 2010, 68(24): 2559-2563.
- [15] Rodden, C.J. and Eberle, A.R. (1957) Method of Preparing Pure Boric Oxide. US2789884.
- [16] Liu, T.Y., Zhang, W.J. and Xu, J. (2015) Study on Preparation of Boric Acid with Boron Trifluoride Methanol Complex. *Applied Mechanics & Materials*, **733**, 276-279. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.733.276>
- [17] 赵松, 胡绍勇, 赵春琳. 三氟化硼苯甲醚络合物制备高纯硼酸的研究[J]. 无机盐工业, 2015, 47(11): 47-49.
- [18] Zhang, L., Zhang, W.J., Xu, J., *et al.* (2014) Synthesis of Enriched ¹⁰B Boric Acid of Nuclear Grade. *Transactions of Tianjin University*, **20**, 458-462. <https://doi.org/10.1007/s12209-014-2303-x>
- [19] Fluesmeier, A.L. (1972) Method of Forming Boric Acid. US3682590.
- [20] 徐姣, 张卫江, 张雷. 由三氟化硼-10 制备硼-10 酸的方法[P]. CN104310420A, 2015-01-28.
- [21] Zhang, Y.J., Cha, M.A., Jing-Kun, X.U., *et al.* (2005) Mixed Proton Electrolyte in Methanol Containing Boron Trifluoride Diethyl Etherate. *Chemical Researches*, No. 2, 26-28 + 55.
- [22] Lang, W., Zhang, W., Jiao, X., *et al.* (2014) Study of the Reaction between Boron Trifluoride Methanol Complex and Sodium Methoxide. *Journal of Coordination Chemistry*, **67**, 1530-1540. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.919388>
- [23] Lappert, M.F. (1956) Organic Compounds of Boron. *Chemical Reviews*, **56**, 959-1064. <https://doi.org/10.1021/cr50011a002>
- [24] Lang, W., Zhang, W., Tang, Y., *et al.* (2016) Kinetics of the Reaction between Boron Trifluoride Methanol Complex and Sodium Methoxide to Produce Enriched ¹⁰B Methylborate. *Transactions of Tianjin University*, **22**, 139-143. <https://doi.org/10.1007/s12209-016-2661-7>
- [25] McCloskey, A.L. and Petterson, L.L. (2015) Preparation of Alkyl Borate Esters. US3000926, 1961-9-19.
- [26] Zhang, L., Zhang, W., Xu, J., *et al.* (2015) Preparation of Boric-10 acid Applied in Nuclear Industry. *Transactions of Tianjin University*, **21**, 172-177. <https://doi.org/10.1007/s12209-015-2390-3>
- [27] 吴长美. 高纯硼-10 酸的制造方法[J]. 辽宁化工, 2000(2): 76-77.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-7111, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: nst@hanspub.org