



中华人民共和国国家标准

GB/T 21287—2021

代替 GB/T 21287—2007

电子特气 三氟化氮

Electronic specialty gas—Nitrogen trifluoride

2021-10-11 发布

2022-05-01 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。

本文件代替 GB/T 21287—2007《电子工业用气体 三氟化氮》，与 GB/T 21287—2007 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 更改了三氟化氮应符合的技术要求(见第 4 章,2007 年版的第 3 章)；
- 更改了抽样、判定和复验的要求(见 5.1,2007 年版的 4.1)；
- 更改了采样的要求(见 5.2,2007 年版的 4.1.6)；
- 增加了尾气处理的要求(见 5.3)；
- 增加了试验方法的一般规定(见 6.1)；
- 更改了纯度计算方法(见 6.2,2007 年版的 4.2)；
- 更改了氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳、四氟化碳、氧化亚氮、六氟化硫含量的测定方法(见 6.3,2007 年版的 4.3、4.4)；
- 更改了水分含量的测定方法(见 6.4,2007 年版的 4.6)；
- 更改了可水解氟化物的测定方法(见 6.5,2007 年版的 4.5)；
- 更改了标志、包装、运输及贮存(见第 7 章,2007 年版的第 5 章)；
- 更改了安全信息(见 7.3,2007 年版的附录 D)。

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：昊华气体有限公司、中船重工(邯郸)派瑞特种气体有限公司、西南化工研究设计院有限公司、广东华特气体股份有限公司、天津绿菱气体有限公司、福建久策气体股份有限公司、海宁市英德赛电子有限公司、江西华特电子化学品有限公司、浙江省化工研究院有限公司、昊华气体有限公司西南分公司、苏州金宏气体股份有限公司、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)、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：王娟、付梦月、王少波、孟祥军、傅铸红、陈艳珊、马建修、何经余、曹素英、宋富财、苏子杰、丁高松、裴友宏、韦杰广、史婉君、张建君、王新喜、孙猛、鬲春利、张琦炎、吕博文、陈洁、吴靓、方华、依俊廷、何波、杨康、黄辉、官兵、王大为、易达文、李阳、梁永强、梁成科、高静、马昌宁、唐霞梅、李光辉、周鹏云、黄超。

本文件及其所代替文件的历次版本发布情况为：

- 2007 年首次发布为 GB/T 21287—2007；
- 本次为第一次修订。

电子特气 三氟化氮

1 范围

本文件规定了电子级三氟化氮的技术要求、检验规则、试验方法、标志、包装、运输贮存及安全信息的要求。

本文件适用于以无水氟化氢与液氨为原料制备提纯,或以氟化氢铵为原料制备提纯得到的三氟化氮。

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 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 氮离子化气相色谱法
- GB/T 33145 大容积钢质无缝气瓶
- TSG R0005 移动式压力容器安全技术监察规程
- 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

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

三氟化氮的技术要求应符合表1的规定。

表 1 技术要求

| 项目 | 指标 | | |
|--|--------|---------|---------|
| | | | |
| 三氟化氮(NF ₃)(体积分数)/10 ⁻² | ≥99.99 | ≥99.996 | ≥99.999 |
| (氧+氩)(O ₂ +Ar)含量(体积分数)/10 ⁻⁶ | ≤5 | ≤2 | <1 |
| 氮(N ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶ | ≤5 | ≤2 | <1 |
| 一氧化碳(CO)含量(体积分数)/10 ⁻⁶ | ≤5 | ≤1 | <0.5 |
| 二氧化碳(CO ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶ | ≤5 | ≤1 | <0.5 |
| 四氟化碳(CF ₄)含量(体积分数)/10 ⁻⁶ | ≤60 | ≤30 | <8 |
| 氧化亚氮(N ₂ O)含量(体积分数)/10 ⁻⁶ | ≤5 | ≤1 | <0.5 |
| 六氟化硫(SF ₆)含量(体积分数)/10 ⁻⁶ | ≤5 | ≤1 | <0.5 |
| 水分(H ₂ O)含量(体积分数)/10 ⁻⁶ | ≤5 | ≤1 | <0.5 |
| 可水解氟化物(以氟离子计)含量(体积分数)/10 ⁻⁶ | ≤5 | ≤1 | <0.5 |
| 杂质总含量(体积分数)/10 ⁻⁶ | — | — | ≤10 |

5 检验规则

5.1 抽样、判定和复验

5.1.1 组批

同一生产线连续稳定生产的瓶装三氟化氮产品为一批；或以一集装格、一槽车装产品为一批。

5.1.2 瓶装三氟化氮的抽样、判定和复验

5.1.2.1 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 技术要求时，则判该产品不合格。

5.1.2.2 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 瓶装三氟化氮抽样表

| 每批气瓶数 | 最少抽样气瓶数 |
|-------|---------|
| 1~10 | 1 |
| 11~20 | 2 |
| >20 | 5 |

5.1.3 集装格装及槽车装三氟化氮的抽样、判定

对于集装格装及槽车装三氟化氮产品，应逐一检验并验收。当检验结果不符合表 1 技术要求时，则判该产品不合格。

5.2 采样

三氟化氮的采样安全应符合 GB/T 3723 中的相关规定。

5.3 尾气处理

测定时,应有三氟化氮尾气处理措施,以防止三氟化氮对环境的污染。

6 试验方法

警示——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。

6.1 一般规定

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级水。分析所用的标准溶液、制剂及制品,均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

6.2 三氟化氮纯度

6.2.1 纯度为 99.99×10^{-2} (体积分数)、 99.996×10^{-2} (体积分数) 的三氟化氮纯度计算

三氟化氮纯度按公式(1)计算:

$$\Phi = 100 - (\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6 + \Phi_7 + \Phi_8 + \Phi_9) \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

Φ ——三氟化氮纯度(体积分数), 10^{-6} ;

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 ——四氟化碳含量(体积分数), 10^{-6} ;

Φ_6 ——氧化亚氮含量(体积分数), 10^{-6} ;

Φ_7 ——六氟化硫含量(体积分数), 10^{-6} ;

Φ_8 ——水分含量(体积分数), 10^{-6} ;

Φ_9 ——可水解氟化物含量(以氟离子计)(体积分数), 10^{-6} 。

6.2.2 纯度为 99.999×10^{-2} (体积分数) 的三氟化氮纯度计算

6.2.2.1 杂质总含量

杂质总含量按公式(2)计算:

$$\Phi_{10} = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6 + \Phi_7 + \Phi_8 + \Phi_9 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

Φ_{10} ——杂质总含量(体积分数), 10^{-6} 。

6.2.2.2 三氟化氮纯度

三氟化氮纯度按公式(3)计算:

$$\Phi = 100 - \Phi_{10} \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (3)$$

6.3 氧+氟、氮、一氧化碳、二氧化碳、四氟化碳、氧化亚氮及六氟化硫含量的测定

6.3.1 测定方法

按 GB/T 28726 规定的切割进样的方法测定三氟化氮中的氧+氟、氮、一氧化碳、二氧化碳、四氟化碳、氧化亚氮及六氟化硫含量。

允许采用其他等效的方法测定三氟化氮中的氧+氟、氮、一氧化碳、二氧化碳、四氟化碳、氧化亚氮及六氟化硫含量。当对测定结果有异议时,以本文件规定的方法为仲裁方法。

6.3.2 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。

6.3.3 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+氟、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、四氟化碳、氧化亚氮、六氟化硫含量。

6.3.4 标准样品

对于纯度为 99.99×10^{-2} (体积分数)及 99.996×10^{-2} (体积分数)的三氟化氮,标准样品中组分含量与被测组分含量相近,平衡气为氮。

对于纯度为 99.999×10^{-2} (体积分数)的三氟化氮,标准样品中组分含量为 $(1 \sim 5) \times 10^{-6}$ (体积分数),平衡气为氮。

6.4 水分含量的测定

按 GB/T 5832.3 的规定执行。允许采用其他等效的方法测定三氟化氮中水分含量。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。

6.5 可水解氟化物(以氟离子计)的测定

6.5.1 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,吸收样品中的可水解氟化物,用离子色谱仪对吸收液中的氟离子进行测定,采用外标法进行定量。

6.5.2 试剂和材料

6.5.2.1 碳酸钠(Na_2CO_3)。

6.5.2.2 碳酸氢钠(NaHCO_3)。

6.5.2.3 淋洗液: Na_2CO_3 (1.8 mmol/L)与 NaHCO_3 (1.7 mmol/L)的混合溶液。

6.5.2.4 氟离子标准溶液:氟离子含量为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

6.5.2.5 一级水:符合 GB/T 6682 的规定。

6.5.2.6 阴离子分离柱:长约 250 mm、内径约 4 mm 的不锈钢管,内装粒径为 0.009 mm 的含季铵盐官

能团聚乙烯醇,或其他等效分离柱。

6.5.2.7 多孔式气体洗瓶:250 mL。

6.5.3 仪器设备

6.5.3.1 离子色谱仪

采用配备电导检测器的离子色谱仪,仪器对氟离子的检测限应符合本文件的要求。

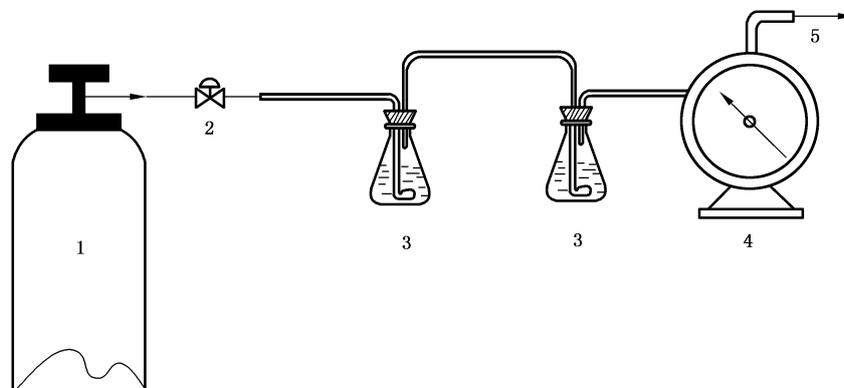
6.5.3.2 湿式气体流量计

应满足下列要求:

- 准确度等级:1级;
- 流量范围:0.1 m³/h~0.5 m³/h;
- 回转体积:5 L。

6.5.3.3 样品预处理装置

样品预处理装置示意图见图1,三氟化氮气瓶连接调压阀,出口管路上串联2个多孔式气体洗瓶(以下简称气体洗瓶),每个装有100 mL的一级水。第2个气体洗瓶后面连接湿式气体流量计。



标引序号说明:

- 1——三氟化氮气瓶;
- 2——调压阀;
- 3——多孔式气体洗瓶;
- 4——湿式气体流量计;
- 5——尾气处理。

图1 样品预处理装置示意图

6.5.4 测定条件

6.5.4.1 参考的测定条件

检测器温度:50℃;分离柱温度:30℃;进样体积:50 μL;样品流速:1 mL/min。

6.5.4.2 其他测定条件

其他测定条件按照相应的仪器说明书执行。

6.5.5 测定步骤

6.5.5.1 启动仪器

按离子色谱仪说明书开启仪器。调整仪器各部件达到测定条件,待仪器稳定后即可测定。

6.5.5.2 样品预处理

6.5.5.2.1 样品预处理装置示意图见图 1。

6.5.5.2.2 在 2 个气体洗瓶中各加入 100 mL 一级水。

6.5.5.2.3 打开图 1 所示的三氟化氮气瓶阀门,调节调压阀,使流量控制在 300 mL/min。三氟化氮样品连续鼓泡通过 2 个气体洗瓶 30 min 左右,放出约 10 L 试样,停止吸收。

6.5.5.2.4 吸收完成后,合并 2 个气体洗瓶中的吸收溶液,摇匀待测。

6.5.5.2.5 同时做空白试验。

6.5.5.3 工作曲线的建立

量取 10 mL 氟离子标准溶液(6.5.2.4)置于 100 mL 容量瓶内,用一级水稀释、定容,即得 10 μg/mL 氟离子工作储备液。用逐步稀释法依次移取工作储备液,配制浓度为 0.03 mg/L、0.06 mg/L、0.10 mg/L、0.30 mg/L 和 0.60 mg/L 的氟离子标准溶液,此溶液现用现配。

量取稀释后的标准溶液各 50 μL,待仪器稳定后在符合规定的测定条件下进样,建立工作曲线。采用最小二乘法制作仪器响应值对浓度值的线性方程,线性相关系数应不小于 0.999。

6.5.5.4 样品的测定

以建立工作曲线同样的测定条件测定样品吸收溶液,从工作曲线可查得样品吸收溶液中的氟离子含量。重复进样至少两次,直至两次平行测定的相对偏差不大于 5%,取其算术平均值为测定值。

6.5.5.5 结果处理

按公式(4)计算三氟化氮中可水解氟化物(以氟离子计)的含量。

$$\Phi_9 = c \times \frac{V_1 \times 22.4 \times P_0 \times T \times 10^3}{V_0 \times M \times P \times T_0} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

c ——离子色谱检测出的氟离子浓度,单位为毫克每升(mg/L);

V₁ ——样品吸收溶液的体积,单位为升(L);

22.4——标准状态下的理想气体摩尔体积,单位为升每摩尔(L/mol);

P₀ ——标准状态下的大气压力,单位为千帕(kPa)(P₀ = 101.325);

T ——环境温度,单位为开尔文(K);

V₀ ——吸收的样品气体积,单位为升(L);

M ——氟原子质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)(M = 20.01);

P ——环境大气压力,单位为千帕(kPa);

T₀ ——标准状态的绝对温度,单位为开尔文(K)(T₀ = 273.15)。

6.5.6 其他等效方法

允许采用其他等效的方法测定三氟化氮中的可水解氟化物含量。当对测定结果有异议时,以本文件规定的方法为仲裁方法。

7 标志、包装、运输、贮存及安全信息

7.1 标志

7.1.1 三氟化氮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);
- 本文件标准编号及三氟化氮的纯度。

7.1.2 包装容器上应涂刷“电子级三氟化氮”字样。

7.1.3 三氟化氮的包装标志应符合 GB 190 的相关规定,颜色标志应符合 GB/T 7144 的规定,标签应符合 GB 15258、GB/T 16804 规定的要求。

7.2 包装、运输及贮存

7.2.1 包装三氟化氮的气瓶应符合 GB/T 5099(所有部分)、GB/T 33145 的规定。

7.2.2 三氟化氮的包装、运输及贮存应符合 GB/T 14193、TSG R0005、TSG 07、TSG 23 的规定,包装、运输及贮存的安全管理要求见《危险化学品安全管理条例》《特种设备安全监察条例》。

7.2.3 三氟化氮的最大充装量按公式(5)计算:

$$m = F_r \times V \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

m ——气瓶内三氟化氮的质量,单位为千克(kg);

F_r ——三氟化氮的充装系数, $F_r=0.5$ kg/L(气瓶公称压力 12.5 MPa);

V ——气瓶标明的内容积,单位为升(L)。

7.2.4 宜使用进行内表面处理的气瓶,处理后的气瓶应满足本文件的要求。瓶阀出气口连接方式宜使用 DISS640、CGA330。

7.2.5 应防止泄漏和瓶口被污染。

7.2.6 三氟化氮产品应存放在阴凉、干燥、通风的库房内,应远离热源,不应暴晒。

7.3 安全信息

三氟化氮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 名称:化学式: NF_3 ;中文名:三氟化氮;英文名: Nitrogen trifluoride。
- A.1.2 相对分子质量:71.002(按 2018 年国际相对原子质量计算)。
- A.1.3 代码: CAS 号:7883-54-2、UN 号:2451。
- A.1.4 物理性质:沸点 $-129.1\text{ }^\circ\text{C}$,熔点 $-206.8\text{ }^\circ\text{C}$,临界温度 $-39.2\text{ }^\circ\text{C}$,相对气体密度 2.46(21.1 $^\circ\text{C}$, 101.325 kPa);气体密度 2.95 kg/m^3 (21.1 $^\circ\text{C}$, 101.325 kPa),氧化系数 1.6(氧气为 1)。
- A.1.5 毒性:半数致死浓度:大鼠吸入 $\text{LC}_{50(4\text{ hr})} = 3\ 350\text{ mL/m}^3$ 。时间加权平均容许浓度 10 mL/m^3 ,短时间接触容许浓度: $1\ 000\text{ mL/m}^3$ 。

A.2 危险性说明

三氟化氮是一种无色有霉味的,具有氧化性,高压液化气体。受热或与火焰、电火花、有机物等接触会引起燃烧甚至爆炸。与易燃物(如苯)和可燃物(如糖、纤维素等)接触会发生剧烈反应,甚至引起燃烧。与还原剂能发生剧烈反应,引起燃烧爆炸。

A.3 操作注意事项

- A.3.1 操作人员应经过专门培训,严格遵守操作规程,熟练掌握操作技能,具备应急处置知识。
- A.3.2 应远离热源、火花、明火和其他点火源。工作场所不应吸烟。
- A.3.3 操作人员应穿防静电服、防静电鞋。

A.4 紧急情况应对措施

- A.4.1 发生火灾时,尽可能切断气源。喷水冷却容器,尽可能将容器从火场移至空旷处。
- A.4.2 控制小火灾时应使用二氧化碳或水灭火器。不应使用哈龙、干磷酸铵或碳酸氢盐处理三氟化氮火灾。水灭火器宜用于大面积的火灾。
- A.4.3 如果误吸入三氟化氮,迅速脱离现场至空气新鲜处,保持呼吸道通畅。如果呼吸困难,给氧。如果呼吸、心跳停止,立即进行心肺复苏,就医。

A.5 泄漏处理处置

- A.5.1 消除所有点火源。
- 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 应急处理人员应穿内置正压自给式呼吸器,穿防静电服。
- A.5.4 尽可能切断泄漏源。
- 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。远离火种、热源。库房温度不宜超过 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。
- A.6.2 避免阳光直射,应与还原剂、易燃、可燃物等分开存放。
- A.6.3 应配有泄漏应急处理设备。

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 处置废弃的三氟化氮时,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)
