

ICS 71.100.20
G 86



中华人民共和国国家标准

GB/T 18994—2014
代替 GB/T 18994—2003

电子工业用气体 高纯氯

Gases for electronic industry—High purity chlorine

2014-12-22 发布

2015-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 18994—2003《电子工业用气体 高纯氯》。与 GB/T 18994—2003 相比,除编辑性修改外主要技术内容变化如下:

- 修改了范围(见第 1 章,2003 年版的第 1 章);
- 修改了规范性引用文件(见第 2 章,2003 年版的第 2 章);
- 修改了技术要求(见第 3 章,2003 年版的第 3 章);
- 修改了抽样、判定(见 4.1,2003 年版的第 5 章);
- 删去了取样装置的规定(2003 年版的 4.1);
- 修改了氧、氮、一氧化碳、二氧化碳、烃含量的测定方法(见 4.3,2003 年版的 4.3、4.4);
- 增加了氢含量的测定方法(见 4.3);
- 修改了水分含量的测定方法(见 4.4,2003 年版的 4.5);
- 增加了金属元素含量的测定方法(见 4.5);
- 修改了标志、包装、贮运及安全(见第 5 章,2003 年版的第 6、7 章)。

本标准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。

本标准起草单位:西南化工研究设计院有限公司、光明化工研究设计院有限公司、佛山市华特气体有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、太和气体(荆州)有限公司、上海仪盟科技有限公司。

本标准主要起草人:周鹏云、常侠、廖恒易、方华、刘新明、汪正宏、杨任。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 18994—2003。

电子工业用气体 高纯氯

1 范围

本标准规定了高纯氯的技术要求、试验方法、检验规则及包装、标志、运输和储存。

本标准适用于以工业液氯为原料,采用物理吸附等过程生产的高纯氯产品。该产品主要用于大规模集成电路、光导纤维、高温超导、平板显示器、太阳能等技术领域。

分子式:Cl₂。

相对分子质量:70.90(按2009年国际相对原子质量计算)。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 5099 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 7144 气瓶颜色标志

GB 11984 氯气安全规程

GB 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 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 氦离子化气相色谱法

气瓶安全监察规程(2000版)

危险化学品安全管理条例(2002版)

特种设备安全监察条例(2009版)

3 技术要求

高纯氯的技术要求应符合表1的要求。

表1 技术指标

项 目	指 标
氯纯度(体积分数)/10 ⁻²	≥ 99.999 99.9995
氢(H ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 0.5 0.5
氧(O ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 1 1
氮(N ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 2 1

表 1(续)

项 目	指 标		
二氧化碳 CO ₂ 含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	4	0.5
一氧化碳 CO 含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	0.5	0.5
烃 ^a (C ₁ ~C ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	0.5	0.1
水分含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	2	0.5
总杂质含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤	10	5
颗粒		供需双方商定	供需双方商定
金属元素(Sb、Co、Ga、Ge、Li、Mo、Si、Sn、Cd、Cr、Cu、Fe、Na、Ni、Zn、Ca、K、Mg、Mn、Pb)		供需双方商定	供需双方商定
^a 烃(C ₁ ~C ₂):CH ₄ 、C ₂ H ₂ 、C ₂ H ₄ 、C ₂ H ₆ 。			

4 试验方法

4.1 抽样、判定

4.1.1 高纯氯产品应逐一检验并验收。当检验结果有任何一项指标不符合本标准技术要求时,则判该产品不合格。

4.1.2 高纯氯采样安全应符合 GB/T 3723 的相关规定。

4.2 高纯氯纯度

4.2.1 总杂质含量 Φ₈ 按式(1)计算:

$$\Phi_8 = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \Phi_6 + \Phi_7 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- Φ₁——氢含量(体积分数),10⁻⁶;
- Φ₂——氧含量(体积分数),10⁻⁶;
- Φ₃——氮含量(体积分数),10⁻⁶;
- Φ₄——二氧化碳含量(体积分数),10⁻⁶;
- Φ₅——一氧化碳 CO 含量(体积分数),10⁻⁶;
- Φ₆——烃含量(体积分数),10⁻⁶;
- Φ₇——水分含量(体积分数),10⁻⁶。

4.2.2 高纯氯纯度按式(2)计算:

$$\Phi = 100 - \Phi_8 \times 10^{-4} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- Φ——氯纯度(体积分数),10⁻²。

4.3 氢、氧、氮、一氧化碳、二氧化碳、烃含量的测定

按 GB/T 28726—2012 规定,采用预切割(除)进样的方法测定高纯氯中的氢、氧、氮、一氧化碳、二

氧化碳、烃(CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆)含量。

预切割(除)柱:柱长约3 m、内径2 mm的316 L不锈钢柱,内装粒径为0.18 mm~0.25 mm的Hayesep Q,或其他等效色谱柱。

色谱柱Ⅰ:柱长约3 m、内径2 mm的316 L不锈钢柱,内装粒径为0.18 mm~0.25 mm的5A分子筛,或其他等效色谱柱。该柱用于分析氢、氧、氮、一氧化碳含量。

色谱柱Ⅱ:柱长约3 m、内径2 mm的316 L不锈钢柱,内装粒径为0.18 mm~0.25 mm的Hayesep N,或其他等效色谱柱。该柱用于分析二氧化碳、烃(CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆)含量。

气体标准样品:各组分含量的体积分数为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$,平衡气为氦。

允许采用其他等效的方法测定高纯氯中的氢、氧、氮、一氧化碳、二氧化碳、烃(CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆)含量。当以上测定结果有异议时,GB/T 28726规定的方法为仲裁方法。

4.4 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高纯氯中的水含量。当测定结果有异议时,GB/T 5832.3规定的方法为仲裁方法。

4.5 金属元素含量的测定

推荐采用电感耦合等离子体质谱法测定高纯氯中的金属元素含量,测定方法及步骤参见附录A。

5 标志、包装、贮运及安全

5.1 标志、包装及贮运

5.1.1 高纯氯的充装及贮运应符合《气瓶安全监察规程》《危险化学品安全管理条例》和《特种设备安全监察条例》的相关规定。

5.1.2 包装高纯氯的气瓶应符合GB 5099的规定。

5.1.3 推荐使用进行内表面处理的气瓶,处理后的气瓶应满足本标准的要求。瓶阀出气口连接方式推荐使用CGA716。

5.1.4 应防止瓶口被污染和泄漏。

5.1.5 高纯氯的充装应符合GB 14193的相关规定。

5.1.6 高纯氯的包装标志应符合GB 190的相关规定,颜色标志应符合GB 7144的规定,标签应符合GB 16804、GB 15258规定的要求。

5.1.7 包装容器上应标明“电子高纯氯”字样。

5.1.8 瓶装氯的最大充装量按式(3)计算:

$$m = F_r \cdot V \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m ——气瓶内高纯氯的质量,单位为千克(kg);

V ——气瓶标明的内容积,单位为升(L);

F_r ——氯的充装系数,1.25 kg/L。

5.1.9 高纯氯的保存期限按GB/T 26571规定执行。

5.1.10 高纯氯出厂时应附有质量合格证,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、充装质量(kg);

GB/T 18994—2014

——本标准号及技术指标、检验员号。

5.1.11 高纯氯产品应存放在阴凉、干燥、通风的库房内，严禁曝晒，远离热源。

5.2 安全警示

按 GB 11984 的规定执行。



附 录 A
(资料性附录)
高纯氯中金属元素含量的测定

A.1 仪器

采用电感耦合等离子质谱法测定高纯氯中的锡、钴、镓、锗、钙、锂、铈等金属元素的含量。

检测限：不大于 $0.1(\mu\text{g}/\text{L})$ 。

天平：感量 0.01 g 。

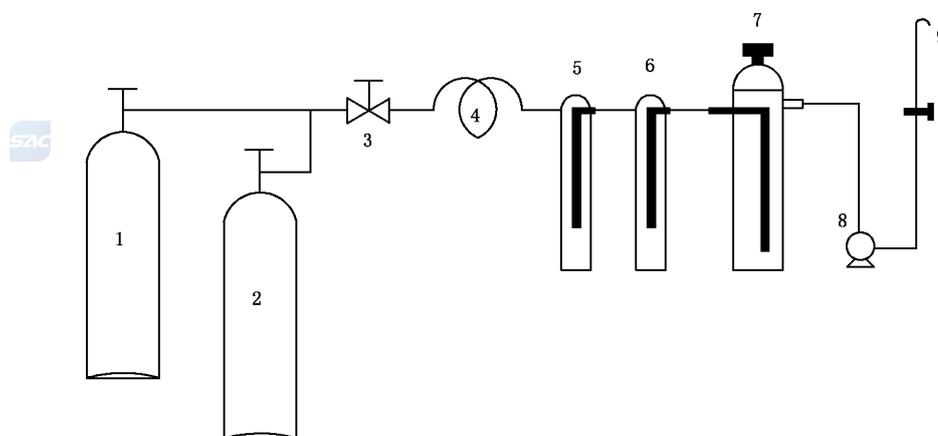
孟氏气体吸收瓶： 250 mL 。

金属元素标准溶液：标准溶液中金属元素的含量应当与被测试样中所对应的含量相近。

A.2 样品吸收

氯气中金属元素测定的吸收装置图参见图 A.1。

将氯气样品通过两只串联的装有约 400 mL 蒸馏水的孟氏气体吸收瓶，吸收后的尾气通入装有 4 L 氢氧化钠(质量分数为 10×10^{-2})的试剂瓶中。调节气体流量约 $400\text{ mL}/\text{min}$ ，吸收 2 h 后停止，继续通入氮气 5 min 。取下吸收瓶和试剂瓶，分别称量其质量。将吸收瓶里的溶液转入 $1\ 000\text{ mL}$ 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀后作为测定金属元素用样品溶液。



说明：

- 1——氮气钢瓶；
- 2——氯气钢瓶；
- 3——调压阀；
- 4——连接软管；
- 5——孟氏气体吸收瓶 A；
- 6——孟氏气体吸收瓶 B；
- 7——试剂瓶；
- 8——湿式气体流量计；
- 9——氮气放空。

图 A.1 高纯氯中金属元素含量测定的吸收装置

A.3 测定步骤

A.3.1 启动仪器

按电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)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。

A.3.2 测定



A.3.2.1 标准样品的测定

用金属元素标准溶液进样。记录标准溶液中金属粒子吸收峰的吸光度信号(峰面积或峰高)。每种标准溶液至少重复进样两次,直至两次平行测定的相对偏差不大于5%,取平均值。

A.3.2.2 样品的测定

将吸收后的样品溶液以测定标准溶液同样的测定条件进样,记录不同金属粒子吸收峰的吸光度信号(峰面积或峰高),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%,取平均值。

A.3.2.3 结果处理

高纯氯中金属元素的含量按式(A.1)计算:

$$w_i = A_i / A_s \times w_s \times 1\,000 / m \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

- w_i —— 高纯氯中金属元素的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- A_i —— 样品的信号强度;
- A_s —— 标样的信号强度;
- w_s —— 标样的含量,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);
- m —— 通过气体吸收瓶的氯气的质量,单位为克(g),按式(A.2)计算;
- 1 000 —— 转换系数。

通过气体吸收瓶的氯气的质量按式(A.2)计算:

$$m = m_6 + m_5 + m_4 - m_3 - m_2 - m_1 \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

- m —— 通过气体吸收瓶的氯气的质量,单位为克(g);
- m_6 —— 吸收氯气后试剂瓶和吸收液的总质量,单位为克(g);
- m_5 —— 吸收氯气后气体吸收瓶 A 和吸收液的总质量,单位为克(g);
- m_4 —— 吸收氯气后气体吸收瓶 B 和吸收液的总质量,单位为克(g);
- m_3 —— 吸收氯气前试剂瓶和吸收液的总质量,单位为克(g);
- m_2 —— 吸收氯气前气体吸收瓶 A 和吸收液的总质量,单位为克(g);
- m_1 —— 吸收氯气前气体吸收瓶 B 和吸收液的总质量,单位为克(g)。