



中华人民共和国国家标准

GB/T 26251—2010

氟和氟氮混合气

Fluorine and mixed gases of fluorine-nitrogen

2011-01-14 发布

2011-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的附录 A 为规范性附录。

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。

本标准由全国半导体设备和材料技术委员会气体分技术委员会(SAC/TC 203)归口。

本标准起草单位:中核红华特种气体股份有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、山东锐华氟业有限公司、核工业理化工程研究院、西南化工研究设计院。

本标准主要起草人:杜伟华、贺国武、李建浩、李春晓、倪志强、邓建平、周鹏云。

氟和氟氮混合气

1 范围

本标准规定了氟和氟氮混合气的技术要求,试验方法以及包装、标志、贮运及安全的要求。

本标准适用于电解无水氟化氢并经过纯化工艺处理后获得的氟。氟用于制备六氟化铀、六氟化硫、三氟化硼、二氟化银、三氟化钴和三氟化镁等氟化物,也可用于激光气或塑料氟化处理等领域。

氟氮混合气制备采用压力法。混合气主要用于汽车、制药工业中材料氟化处理。

氟的分子式: F_2 。

氟的相对分子质量:37.996 806 4(按 2007 年国际相对原子质量计算)。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

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 7144 气瓶颜色标志

GB/T 8979 纯氮、高纯氮和超纯氮

GB/T 11640 铝合金无缝气瓶

GB 14194 永久气体气瓶充装规定

GB/T 26571 特种气体储存期规范

《气瓶安全监察规程》(国家质量监督检验检疫总局发布,2000 年)

3 技术要求

3.1 氟的技术要求应符合表 1 的规定。

表 1 氟的技术指标

项 目	指 标
氟(F_2)纯度(体积分数)/ 10^{-2}	≥ 99.0
氧(O_2)+氮(N_2)含量(体积分数)/ 10^{-2}	≤ 0.45
四氟化碳(CF_4)含量(体积分数)/ 10^{-2}	≤ 0.05
氟化氢(HF)含量(体积分数)/ 10^{-2}	≤ 0.50

3.2 氟氮混合气的技术要求应符合表 2 的规定。

表 2 氟氮混合气的技术指标

项 目	指 标
氟(F_2)含量(体积分数)/ 10^{-2}	20
氮(N_2)含量(体积分数)/ 10^{-2}	80

表 2 (续)

项 目	指 标
氧(O ₂)含量(体积分数)/10 ⁻²	≤ 0.08
四氟化碳(CF ₄)含量(体积分数)/10 ⁻²	≤ 0.03
氟化氢(HF)含量(体积分数)/10 ⁻²	≤ 0.50

3.2.1 配制氟氮混合气所用的原料氮应符合 GB/T 8979 高纯氮的规定。氟氮混合气配制允差为氟公称含量的±0.5%。

3.2.2 允许氟氮混合气的比例按供需双方确定的要求。

4 试验方法

4.1 检验规则

4.1.1 氟的检验规则

氟气应逐一检查验收。当检验结果有一项指标不符合本标准表 1 要求时,则判该产品不合格。

4.1.2 氟氮混合气的检验规则

连续稳定生产的混合气构成一批,每批随机抽检 1 瓶。当检验结果有任何一项不符合本标准表 2 要求时,应自该批产品中重新加倍抽样检验,若仍有一项指标不符合要求,则该批产品为不合格。

4.1.3 氟和氟氮混合气的采样安全应符合 GB/T 3723 的相关规定。

4.2 氧、氮、四氟化碳、氟化氢以及氟的测定

4.2.1 氧、氮、四氟化碳、氟化氢及氟的测定见附录 A。

4.2.2 允许采用其他等效的方法测定氧、氮、四氟化碳、氟化氢及氟含量。当测定结果有异议时,以本标准 4.2.1 规定的方法为仲裁方法。

4.2.3 测定氟和氟氮混合气时,应对放空的尾气进行处理,推荐采用三氧化二铝吸收。

5 包装、标志、贮运及安全

5.1 包装、标志及贮运

5.1.1 氟和氟氮混合气的充装及贮运应符合《气瓶安全监察规程》的相关规定。

5.1.2 包装氟和氟氮混合气的气瓶应符合 GB 5099 或 GB/T 11640 的规定。

5.1.3 推荐使用经过内表面处理的气瓶。推荐使用 CGA679 瓶阀。

5.1.4 应防止瓶口被污染和泄漏。

5.1.5 充装氟和氟氮混合气的气瓶应进行彻底清洗、脱脂和干燥处理。

5.1.6 氟和氟氮混合气的充装应符合 GB 14194 的相关规定。

5.1.7 气瓶颜色标志应符合 GB 7144 的规定。

5.1.8 运输时,氟和氟氮混合气的气瓶上应附有 GB 190 中指定的标志。

5.1.9 包装容器上应标明“氟”或“氟氮混合气”字样。

5.1.10 瓶装氟的成品压力在 20℃时不高于 2 MPa。瓶装氟氮混合气的成品压力在 20℃时不高于 10 MPa。

5.1.11 氟和氟氮混合气的充装量按实际称量的质量计。

5.1.12 氟和氟氮混合气的保存期限按 GB/T 26571 执行。

5.1.13 氟和氟氮混合气出厂时应附有产品质量合格证,其内容至少应包括:

- 产品名称,生产厂名称;
- 生产日期或批号,充装压力(MPa)或充装量(kg);
- 本标准号及技术指标,检验员号。

5.1.14 氟和氟氮混合气产品应存放在阴凉、干燥、通风的库房内,严禁暴晒,远离热源。

5.2 安全警示

5.2.1 氟气是黄色压缩气体,有刺鼻气味;是一种强氧化剂,与可燃物质和还原性物质激烈反应;与水激烈反应,生成臭氧和氟化氢;与氨、金属、氧化剂和许多其他物质激烈反应,有着火和爆炸的危险。

5.2.2 氟气不可燃,但可助燃。不应与水、可燃物质和还原剂接触。着火时,应使用干粉和二氧化碳灭火。喷雾状水保持钢瓶冷却,但应避免氟与水接触。

5.2.3 氟严重腐蚀眼睛、皮肤和呼吸道。吸入气体可能引起肺水肿。液态氟可能引起冻伤。

5.2.4 时间加权平均接触限值: 1×10^{-6} (体积分数)。短期接触限值: 2×10^{-6} (体积分数)。

时间加权平均接触限值:正常 8 h 工作日或 40 h 工作周的时间加权平均浓度。

短期接触限值:每次接触时间不得超过 15 min 的时间加权平均接触限值。

5.2.5 皮肤烧伤时应用大量水冲洗,然后脱去污染的衣物并再次冲洗,应及时治疗。

5.2.6 泄漏时,人员应撤离危险区域! 保持通风。

5.2.7 接触氟和氟氮混合气时,推荐使用带有隔绝式呼吸防器的气密式化学防护服。

5.2.8 氟和氟氮混合气生产企业应为用户提供安全技术说明书。

附录 A

(规范性附录)

氧、氮、四氟化碳、氟化氢以及氟的测定

A.1 仪器

A.1.1 采用配备双热导检测器的气相色谱仪测定氧、氮、四氟化碳、氟化氢及氟。

检测限： 0.01×10^{-2} (体积分数)。

A.1.2 采用配备氟化钠为吸附剂的取样系统。吸附剂用于吸附氟化氢，吸附罐约为 2 L。

A.2 原理

样品经取样系统后 HF 被吸收，经六通取样阀进色谱分析，样品气经转化柱，其中的 F_2 转化为 Cl_2 ，氟氯油柱分离氧、氮和 Cl_2 ， Cl_2 在氟氯油柱上分离定量， F_2 含量可由 Cl_2 换算，所测得 Cl_2 含量可表达 F_2 含量。通过切换阀将氧、氮、 CF_4 流入分子筛柱分析。HF 含量通过差减法计算得出。

A.3 测定条件

A.3.1 载气：高纯氮。流量参照相应的仪器说明书。

A.3.2 桥电流：参照相应的仪器说明书。

A.3.3 色谱柱：

氟氯油柱：长 1.5 m，内径 4 mm，内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的聚四氟氯乙烯担体，担体涂敷三氟氯乙烯，失效后更换，或其他等效色谱柱。该柱用于分离氧、氮和 Cl_2 ，并分析 Cl_2 。

分子筛柱：长 3 m，内径 4 mm，内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 5A 分子筛，色谱柱在 280 °C~300 °C 通载气活化约 4 h。或其他等效色谱柱。该柱用于分析氧、氮、四氟化碳。

A.3.4 转化柱：长 1 m，内径 4 mm，内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的氯化钾，失效后更换，或其他等效柱。该柱用于将 F_2 转化为 Cl_2 。

A.3.5 吸收柱：

金属柱：长 1 m，内径 4 mm，内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 Ag，失效后更换，或其他等效柱。该柱用于吸收氟气和氯气。

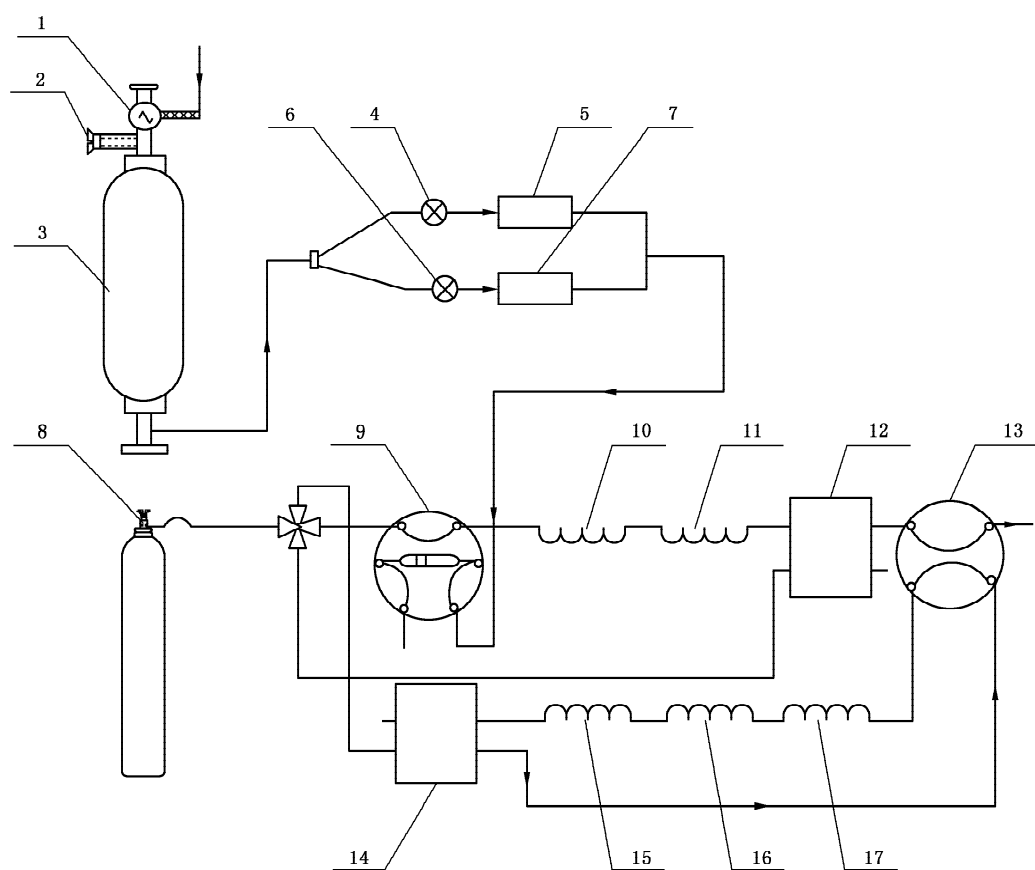
三氧化二铝柱：长 1 m，内径 4 mm，内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的三氧化二铝，失效后更换，或其他等效柱。该柱用于吸收氟化氢。

A.3.6 气体标准样品：

气体标准样品中的组分含量与样品气中相应组分含量相近，氯气代替氟气，含量为 70×10^{-2} (体积分数)，氯气不应液化。余气为氮。

A.3.7 其他条件：进样气体管路应采用耐腐蚀的特殊处理不锈钢。色谱柱温度、检测器温度、样气流量等其他条件参考仪器说明书。

A.3.8 参考的气路流程示意图请见图 A.1。



- 1——球阀；
- 2——传感器；
- 3——吸附罐；
- 4——电磁阀 1；
- 5——泵 1；
- 6——电磁阀 2；
- 7——泵 2；
- 8——载气；
- 9——六通阀；
- 10——转化柱；
- 11——氟氯油柱；
- 12——热导检测器(TCD1)；
- 13——四通阀；
- 14——热导检测器(TCD2)；
- 15——分子筛柱；
- 16——三氧化二铅柱；
- 17——金属柱。

图 A. 1 气路流程示意图

A. 4 分析步骤

A. 4. 1 关闭球阀,开启电磁阀和真空泵,将吸附罐和连接管道都抽空,压力达到 -85 kPa 。

A. 4. 2 开启球阀,调节样气流量,充分吹洗定量管。

A.4.3 切换六通阀进样。

A.4.4 氟气经转化柱转化为 Cl_2 ，在氟氯油柱上分离，经 TCD1 测定 $\text{Cl}_2(\text{F}_2)$ 含量。

A.4.5 当氧、氮、四氟化碳合峰流出氟氯油柱后，切换四通阀。氧、氮、四氟化碳进入金属柱、三氧化二铝柱、分子筛柱后分离，经 TCD2 测定氧、氮、四氟化碳的含量。

A.4.6 气体标准样品标定与样品测定相同。

A.4.7 平行测定气体标准样品和样品气各至少两次，记录色谱响应值，直至相邻两次测定的响应值相对偏差不大于 10%，取其平均值。参考的典型色谱图请见图 A.2 和图 A.3。

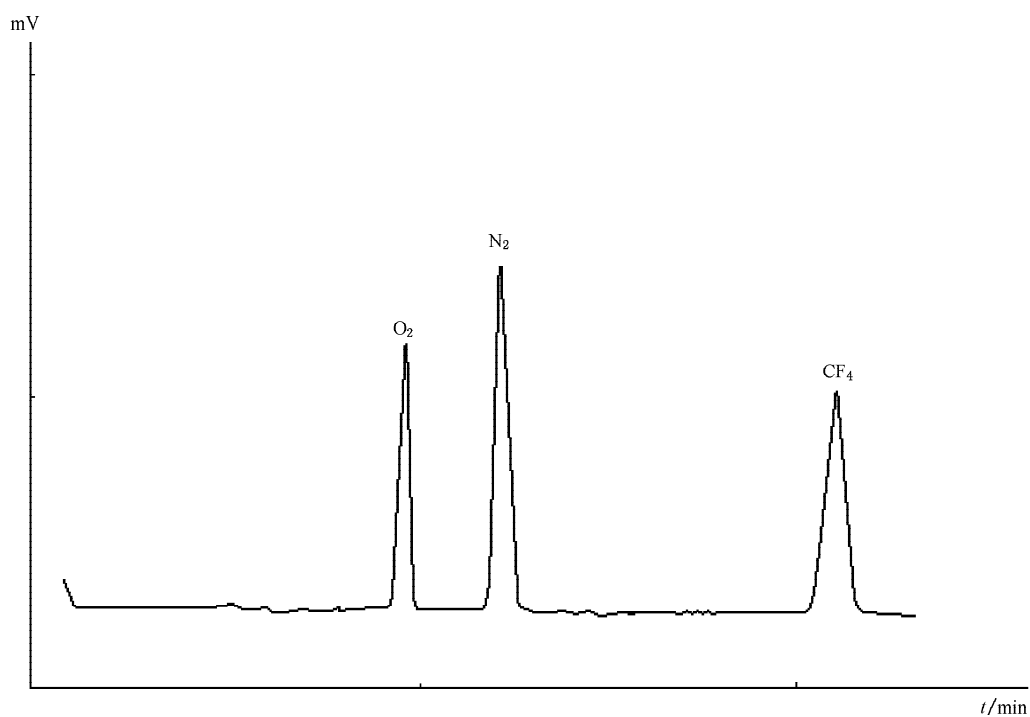


图 A.2 典型色谱图 1

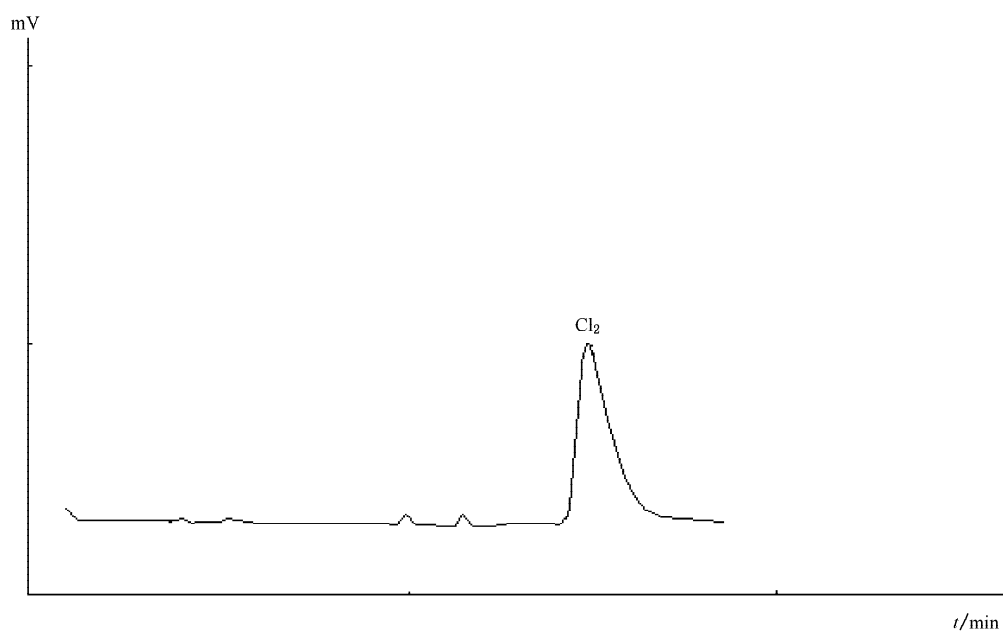


图 A.3 典型色谱图 2

A.5 结果处理

A.5.1 氟、氧、氮、四氟化碳的含量

氟、氧、氮、四氟化碳含量按式(A.1)计算:

$$\Phi_i = \frac{A_i}{A_s} \times \Phi_s \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

Φ_i ——样品气中被测组分的含量(体积分数), 10^{-2} ;

A_i ——样品气中被测组分的响应平均值;

A_s ——气体标准样品中相应已知组分的响应平均值;

Φ_s ——气体标准样品中相应已知组分的含量(体积分数), 10^{-2} 。

A.5.2 氟化氢的含量

氟化氢含量按式(A.2)计算:

$$\Phi_4 = 100 - (\Phi + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3) \times 100 \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

Φ ——氟含量(体积分数), 10^{-2} ;

Φ_1 ——氧含量(体积分数), 10^{-2} ;

Φ_2 ——氮含量(体积分数), 10^{-2} ;

Φ_3 ——四氟化碳含量(体积分数), 10^{-2} ;

Φ_4 ——氟化氢含量(体积分数), 10^{-2} 。
