

前 言

本标准对应于国际半导体设备与材料组织 SEMI C3.32:1995《纯度为 99.996% 的氯标准》(英文版),本标准与 SEMI C3.32:1995 的一致性程度为非等效,主要技术差异如下:

- 质量指标中增加了对湿度的要求;
- 对金属杂质的要求改为由用户和供应商之间商定;
- 检验方法中根据我国的实际水平做了相应的改动。

本标准的附录 A 是资料性附录。

本标准由原化学工业部提出。

本标准由全国气体标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:光明化工研究设计院。

本标准主要起草人:孔祥芝、余中玉。

电子工业用气体 高纯氯

1 范围

本标准规定了电子工业用气体高纯氯产品的技术要求、试验方法、检验规则以及包装、标志、运输及贮存和安全要求。

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、铝加工等高新技术领域。

分子式:Cl₂。

相对分子质量:70.906(按1999年国际相对原子质量)。

101.3 kPa下的沸点:−34.05℃。

101.3 kPa下的熔点:−101.0℃。

101.3 kPa及20℃下气体的密度:2.980 kg/m³。

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。凡是注明日期的引用文件,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。凡是不注明日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB 190 危险货物包装标志

GB 5099 钢质无缝气瓶(GB 5099—1994, neq ISO 4705)

GB/T 5274 气体分析 校准用混合气体的制备 称量法(GB/T 5274—1985, eqv ISO 6142)

GB/T 5832.1 气体中微量水分的测定 电解法

GB 7144 气瓶颜色标志

GB/T 7445 纯氢、高纯氢和超纯氢

GB/T 8980 高纯氮

3 要求

高纯氯的质量指标应符合表1的要求。

表1 质量指标

项 目	指 标
氯(Cl ₂)气的体积分数	≥ 99.996×10 ⁻²
氧(O ₂)的体积分数	≤ 4×10 ⁻⁶
氮(N ₂)的体积分数	≤ 20×10 ⁻⁶
一氧化碳(CO)的体积分数	≤ 1×10 ⁻⁶
二氧化碳(CO ₂)的体积分数	≤ 10×10 ⁻⁶
烃(C ₁ ~C ₂)的体积分数	≤ 1×10 ⁻⁶
水(H ₂ O)的体积分数	≤ 3×10 ⁻⁸

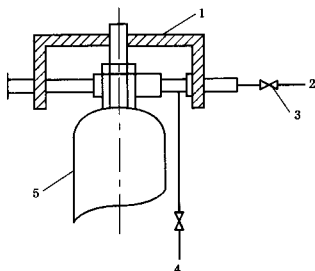
注:1. C₁~C₂系指CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆。

2. 高纯氯中金属和颗粒的要求及检验由供方与用户商定。

4 检验方法

4.1 取样

取样装置如图 1。



- 1——钢瓶卡子；
2——接检测器；
3——调节阀；
4——接取样系统；
5——高纯氯气产品钢瓶。

图 1 取样装置

所有取样及分析管线采用内抛光不锈钢管，取样前，先用与载气相同的高纯气体完全吹洗钢瓶阀及所有管线中的空气和水分，检查本底符合要求后，打开高纯氯的钢瓶阀，开启流量调节阀充分置换取样系统以取得代表样，调节流量至一定值，样品放空气用(1:3)的稀氨水溶液吸收。

每次取样测定后，先关闭高纯氯钢瓶阀，然后用吹洗气吹除瓶阀及所有管线内的残余氯气，放空气用稀氨水溶液吸收。

4.2 纯度

高纯氯的纯度(ϕ)按式(1)计算：

$$\phi = 100 - (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ϕ ——高纯氯的体积分数， 10^{-2} ；
 ϕ_1 ——氧的体积分数， 10^{-6} ；
 ϕ_2 ——氮的体积分数， 10^{-6} ；
 ϕ_3 ——一氧化碳的体积分数， 10^{-6} ；
 ϕ_4 ——二氧化碳的体积分数， 10^{-6} ；
 ϕ_5 ——烃($C_1 \sim C_2$)的体积分数， 10^{-6} ；
 ϕ_6 ——水的体积分数， 10^{-6} 。

4.3 氧、氮含量的测定

4.3.1 仪器

采用配有热导检测器或其他等效检测器的气相色谱仪，辅助配有切割吹洗气路。色谱流程示意图参见附录 A。

4.3.2 测定条件

检测器：热导检测器(或其他等效检测器)，检测限：氧的体积分数： 1×10^{-6} ；氮的体积分数： 5×10^{-6} 。

载气：氮气，符合 GB/T 7445 的规定，经净化后，其杂质含量比待测组分低约一个数量级。载气流速约 35 mL/min。

吹洗气：同载气。

色谱柱：柱 I，预分离柱，3 m× ϕ 4 mm 的不锈钢柱，内装涂有 25% D.C703 固定液的硅藻土担体 (0.5 mm~0.25 mm)。柱 II，1.2 m× ϕ 4 mm 的不锈钢柱，内装 13X 分子筛 (0.2 mm~0.18 mm)。色谱柱温度：室温。进样体积：(3~5) mL。

4.3.3 测定步骤

4.3.3.1 仪器启动

按仪器说明书启动仪器，调整各操作参数至选定值，待仪器工作稳定。

4.3.3.2 测定

样品按 4.1 的方法取样。

转动取样阀引入被测样品，被测样品经柱 I 预分离，杂质组分进入柱 II 进一步分离后，进入检测器。记录样品气中被测组分的保留时间和峰面积 (或峰高)；转动切割阀，使主组分从系统吹出。阻力阀是作为保证系统稳定而设置的。

4.3.3.3 定标

标准混合气，按 GB/T 5274 配制。以高纯氮为底气，其中含氧 (O₂) 的体积分数 (2~4)×10⁻⁶，含氮 (N₂) 的体积分数 (20~40)×10⁻⁶。

重复 4.3.3.2 的操作，记录标准气中被测组分的保留时间和峰面积 (或峰高)。

4.3.4 结果处理

4.3.4.1 高纯氮中氧 (O₂)、氮 (N₂) 以体积分数 (%) 表示的含量按式 (2) 计算：

$$\phi_1 = \phi_2 \times \frac{A_1}{A_2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ϕ_1 ——样品气中被测组分的体积分数，10⁻⁶；

ϕ_2 ——标准气中被测组分的体积分数，10⁻⁶；

A_1 ——样品气中被测组分峰面积，单位为平方毫米 (mm²) (或峰高 mm)；

A_2 ——标准气中被测组分峰面积，单位为平方毫米 (mm²) (或峰高 mm)。

4.3.4.2 以三次平行测定的算术平均值为测定结果，平行测定的相对偏差不大于 10%。

4.4 一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO₂)、烃 (C₁~C₂) 含量的测定

4.4.1 仪器

采用带有甲烷转化器的氢火焰离子化检测器的气相色谱仪，辅助配有切割气路。色谱流程示意图参见附录 A。

4.4.2 测定条件

检测限：0.1×10⁻⁶ (体积分数)；

燃气及转化气：高纯氮，应符合 GB/T 8980 的规定，流量按仪器说明书；

载气：高纯氮，应符合 GB/T 7445 的规定，流量按仪器说明书；

助燃气：空气，流量按仪器说明书；

色谱柱：柱 I 同 4.3.2.6，柱 II 为 2 m× ϕ 4 mm 的不锈钢柱，内装 Porapak R (0.2 mm~0.18 mm)；二者均可用其他等效色谱柱。柱温：40℃；

进样体积：约 3 mL；

甲烷转化器：350℃~380℃。

4.4.3 测定步骤

4.4.3.1 启动

按仪器说明书启动仪器,调整各操作参数至选定值,待仪器稳定。

4.4.3.2 测定

按 4.1 的方法取样。用六通阀向色谱仪进样,一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、烃(C₁~C₂)经色谱柱 I 将杂质与氯分开,用切割法吹出主组分氯,吹出气经稀氨水吸收后放空。然后,进入色谱柱 II 分离杂质,通过转化器进入检测器,记录保留时间和峰面积(或峰高)。

4.4.3.3 定标

标准混合气按 GB/T 5274 配制。以高纯氮为底气,含 CO(1~5)×10⁻⁶(体积分数)、CO₂(10~20)×10⁻⁶(体积分数)、CH₄ 及 C₂ 烃(1~5)×10⁻⁵(体积分数)。重复步骤 4.4.3.2,记录标准气中被测组分的保留时间和峰面积(或峰高)。

4.4.4 结果处理

高纯氯中 CO、CO₂、烃(C₁~C₂)的含量按式(2)计算。

以三次平行测定的算术平均值为测定结果,测定的相对偏差不大于 10%。

4.5 水分测定

按 GB/T 5832.1 的规定。

5 检验规则

5.1 高纯氯的质量由生产厂的质量监督部门进行检验,保证出厂产品质量符合本标准要求。

5.2 高纯氯的质量应按本标准检验方法逐项逐瓶检验,检验结果有一项不符合本标准要求时,则该瓶为不合格品。

5.3 用户有权按本标准进行验收。

5.4 当供需双方对产品质量发生异议时,可由双方共同验收或提请仲裁。

6 包装、标识、运输及贮存

6.1 高纯氯的包装、标识、运输及贮存应符合《气瓶安全监察规程》的规定。

6.2 包装高纯氯气瓶,应符合 GB 5099 的规定,钢瓶阀要求特殊处理,其瓶阀内密封填料用聚三氯乙烯,确保阀门通畅,严格密封,不得泄露。氯气充装系数是 1.20~1.25。

6.3 高纯氯应存放在阴凉、通风库房内,远离火种、热源,防止阳光直射,与油类及有机气体、强还原剂等分仓存放。

6.4 包装标识应符合 GB 190 的规定,气瓶颜色标志应符合 GB 7144 的规定。

6.5 高纯氯出厂时,应附有产品合格证,产品合格证内容包括:

- a) 生产厂名称及生产厂地址;
- b) 产品名称;
- c) 生产日期;
- d) 气瓶瓶号;
- e) 充装量(kg)、压力(MPa);
- f) 本标准名称及编号等;
- g) 产品有效期。

7 安全要求

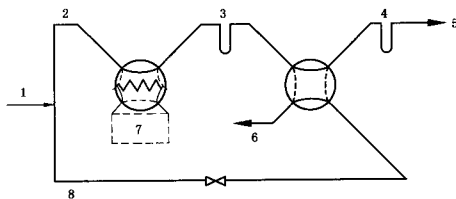
7.1 氯是一种强腐蚀性、强氧化性且剧毒的物质,除少数的惰性气体外,几乎能与所有元素形成化合

物,对人及生物有严重的毒害作用。氯在工作环境的空气中最高允许含量为 1×10^{-6} (体积分数)。因此,在生产和使用时应确保系统的气密性、安全可靠。

- 7.2 作业场所应确保通风良好,应有正压呼吸器或带空气管线的面部呼吸器。
- 7.3 不允许将氯从一个气瓶随意移到另一个气瓶中,不能任意将气瓶增压。
- 7.4 设备、仪器在通高纯氯之前,要用干燥的惰性气体吹洗,管线要经过检漏。
- 7.5 测定装置的减压器、阀门及管线应选用耐腐蚀的不锈钢制作。
- 7.6 排放高纯氯时,必须用稀氨水溶液进行吸收,并确保吸收剂有效和可靠。

附录 A
(资料性附录)
高纯氯杂质分析流程图

高纯氯杂质分析流程图见图 A.1。



- 1——载气；
- 2——载气 1；
- 3——C₁ 柱；
- 4——C₂ 或 C₃ 柱；
- 5——鉴定器；
- 6——放空；
- 7——取样系统；
- 8——载气 2。

图 A.1 高纯氯产品杂质分析流程图