

ICS 71.100.20
G 86



中华人民共和国国家标准

GB/T 14602—2014

代替 GB/T 14602—1993、GB/T 24469—2009

电子工业用气体 氯化氢

Gases for electronic industry—Hydrogen chloride

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 发布
中国国家标准化管理委员会

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 14602—1993《电子工业用气体 氯化氢》、GB/T 24469—2009《电子工业用气体 5N 氯化氢》。与 GB/T 14602—1993、GB/T 24469—2009 相比,除编辑性修改外主要技术变化如下:

- 修改了范围(见第 1 章,1993 年版的第 1 章、GB/T 24469—2009 的第 1 章);
- 修改了规范性引用文件(见第 2 章,1993 年版的第 2 章、GB/T 24469—2009 的第 2 章);
- 修改了技术要求(见第 3 章,1993 年版的第 3 章、GB/T 24469—2009 的第 3 章);
- 修改了抽样、判定(见 4.1,1993 年版的第 5 章、GB/T 24469—2009 的第 5 章);
- 修改了氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳、烃含量的测定方法(见 4.3,1993 年版的 4.2、4.3、GB/T 24469—2009 的 4.3、4.5);
- 删除了氢含量的测定方法(见 1993 年版的 4.5);
- 修改了水分含量的测定方法(见 4.4,1993 年版的 4.4、GB/T 24469—2009 的 4.4);
- 修改了金属元素含量的测定方法(见 4.5,GB/T 24469—2009 的 4.6);
- 修改了标志、包装、贮运及安全(见第 5 章,1993 年版的第 6 章、第 7 章、GB/T 24469—2009 的第 6 章、第 7 章、第 8 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:北京华宇同方化工科技开发有限公司、西南化工研究设计院有限公司、佛山市华特气体有限公司、光明化工研究设计院有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、上海仪盟科技有限公司。

本标准主要起草人:张吉瑞、孙福楠、杜汉盛、方华、周鹏云、杨任。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 14602—1993、GB/T 24469—2009。

电子工业用气体 氯化氢

1 范围

本标准规定了氯化氢的技术要求、试验方法、标志、包装、贮运及安全。

本标准适用于以工业氯化氢为原料,采用纯化制得的氯化氢产品。该产品主要用于微电子工业中气相抛光、外延和刻蚀工艺,也可用于硬质合金、玻璃表面处理、医药中间体和精细化学品制造、科学研究等领域。

分子式:HCl。

相对分子质量:36.458(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 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

氯化氢的技术要求应符合表1的要求。

表1 技术指标

项 目	指 标
氯化氢纯度(体积分数)/10 ⁻²	≥ 99.999 99.999 5
氧+氩(O ₂ +Ar)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 1.0 0.5
氮(N ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 2.0 2.0
二氧化碳(CO ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	< 2.0 1.0

表 1 (续)

项 目	指 标	
一氧化碳(CO)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	1.0 0.5
烃(CH ₄ +C ₂ H ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	1.0 0.5
水分(H ₂ O)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	1.0 0.5
总杂质含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤	— 5
铁(Fe)含量/(mg/L)	≤	0.5 0.1
其他金属元素(锰、钴、锌、铜、铬、镍)含量/(mg/L)	≤	0.1 0.1
颗粒		供需双方商定 供需双方商定

4 试验方法

4.1 抽样、判定

4.1.1 氯化氢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 氯化氢采样安全应符合 GB/T 3723 的相关规定。

4.2 氯化氢纯度

4.2.1 总杂质含量 Φ₇ 按式(1)计算:

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

式中:

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

4.2.2 氯化氢纯度按式(2)计算:

$$\Phi = 100 - \Phi_7 \times 10^{-4} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

Φ——氯化氢纯度(体积分数),10⁻²。

4.3 氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳、烃含量的测定

按 GB/T 28726—2012 规定的预切割(除)进样的方法测定氯化氢中的氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳、烃(CH₄、C₂H₂)含量。

预切割(除)柱:柱长约 2.0 m,内径约为 2 mm 的 Monel 400 合金柱,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 Porapak Q,或其他等效色谱柱。

色谱柱 I:柱长约 2 m,内径约 2 mm 的 Monel 400 合金柱,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 5A 分子筛,或其他等效色谱柱。该柱用于分析氧+氩、氮、一氧化碳含量。

色谱柱Ⅱ:柱长约2 m、内径约2 mm的Monel 400合金柱,内装粒径为0.18 mm~0.25 mm的Hayesep Q,或其他等效色谱柱。该柱用于分析二氧化碳、烃(CH₄、C₂H₂)含量。

气体标准样品: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氯化氢中的氧+氩、氮、一氧化碳、二氧化碳、烃(CH₄、C₂H₂)含量。当以上测定结果有异议时,本标准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氯化氢中的水含量。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 铁以及其他金属元素含量的测定

4.5.1 仪器

采用电感耦合等离子体质谱法测定氯化氢中的锰、钴、锌、铜、铬、镍等金属元素的含量。

检测限:不大于0.01(mg/L);

天平:感量0.01 g;

吸收系统;

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。

4.5.2 测定条件

氯化氢吸收量:不大于5 g;

去离子水:不大于50 mL;

高纯氮:20 mL/min。

4.5.3 样品吸收

吸收装置图参见附录A。

在吸收系统中准确放入50.00 mL去离子水。

准确称量吸收系统(洗气瓶+吸收瓶+缓冲瓶)的初始质量 m_1 。

将氯化氢样品缓慢通过吸收系统,当氯化氢吸收量大于5 g时,停止吸收。开启高纯氮瓶阀置换管路1 min,停止通气。准确称量吸收系统的终止质量 m_2 。吸收系统中的溶液为测定金属元素用样品溶液。

4.5.4 测定步骤

4.5.4.1 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。

4.5.4.2 测定

4.5.4.2.1 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元素吸收峰的吸光度信号。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。

4.5.4.2.2 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,记录不同金属元素吸收峰的吸光度信号,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。

4.5.5 结果处理

氯化氢中金属元素的含量按式(3)计算:

$$w_i = A_i / A_s \times w_s \times 50 / m \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- w_i ——氯化氢中金属元素的含量,单位为毫克每升(mg/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,单位为毫克每升(mg/L);
- m ——通过气体吸收瓶的氯化氢的质量,单位为克(g),按式(4)计算。

通过气体吸收瓶的氯化氢的质量按式(4)计算:

$$m = m_2 - m_1 \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- m ——通过气体吸收装置的氯化氢的质量,单位为克(g);
- m_1 ——吸收系统的初始质量,单位为克(g);
- m_2 ——吸收系统的终止质量,单位为克(g)。

5 标志、包装、贮运及安全

5.1 标志、包装及贮运

5.1.1 氯化氢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 包装氯化氢的气瓶应符合 GB 5099 的规定。

5.1.3 推荐使用进行内表面处理的气瓶,气瓶内表面应满足本标准的要求。瓶阀出气口连接方式推荐使用 CGA716、CGA330、DIS634。

5.1.4 应防止瓶口被污染和泄漏。

5.1.5 氯化氢的充装应符合 GB 14193 的相关规定。

5.1.6 氯化氢的包装标志应符合 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“电子氯化氢”字样。

5.1.8 瓶装氯化氢的最大充装量按式(5)计算:

$$m = F_r \cdot V \dots\dots\dots(5)$$

式中:

- m ——气瓶内氯化氢的质量,单位为千克(kg);
- V ——气瓶标明的内容积,单位为升(L);
- F_r ——氯化氢的充装系数,气瓶设计压力为 12.5 MPa 时,充装系数为 0.57 kg/L。

5.1.9 氯化氢的充装量按实际称量的质量计。

5.1.10 氯化氢的保存期限按 GB/T 26571 规定执行。

5.1.11 氯化氢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；
- 本标准号及技术指标、检验员号。

5.1.12 氯化氢产品应存放在阴凉、干燥、通风的库房内,严禁曝晒,远离热源。

5.2 安全警示

5.2.1 氯化氢对眼、呼吸道黏膜具有强刺激性。急性中毒会引起头痛、呼吸困难、肺水肿等症状;慢性中毒会引起慢性支气管炎、胃功能障碍、牙齿酸蚀等特征。

5.2.2 氯化氢物化性质参见附录 B。

5.2.3 氯化氢为不燃气体,但与活性金属接触,会发生反应,生成氢气,有潜在着火危险。瓶装氯化氢遇明火或高温,内压增高,有爆裂危险。可用干粉、二氧化碳、水或常规泡沫灭火。

5.2.4 皮肤接触:立即脱去被污染的衣物,用大量流动清水冲洗;眼睛接触:立即提起眼睑,用大量流动清水或生理盐水彻底冲洗;吸入:迅速脱离现场至空气新鲜处,保持呼吸畅通。严重时就医。

5.2.5 氯化氢无腐蚀性,但遇水时有强腐蚀性。对环境有危害,应特别注意对水体的污染。

5.2.6 储存于阴凉、通风的仓库内。库区应备有泄露应急处理设备和消防器材。

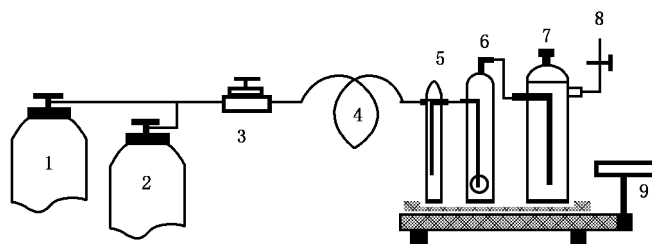
5.2.7 最高容许浓度:中国(MAC)15 mg/m³。

附录 A

(资料性附录)

氯化氢中金属元素含量测定的吸收装置图

氯化氢中金属元素含量测定的吸收装置图参见图 A.1。



说明：

- 1——氮气钢瓶；
- 2——氯化氢钢瓶；
- 3——调压阀；
- 4——连接软管；
- 5——缓冲瓶；
- 6——洗气瓶；
- 7——碱吸收瓶；
- 8——氮气放空；
- 9——电子秤。

图 A.1 氯化氢中金属元素含量测定的吸收装置

附 录 B
(资料性附录)
氯化氢物化性质

分子式:HCl;

分子量:36.461;

常压沸点:−85 ℃;

气体密度:1.639 kg/m³(0 ℃,0.1 MPa);

气体比重:1.268(0 ℃,空气=1);

摩尔体积:22.25 L。

氯化氢是一种无色、有刺激性、腐蚀性及窒息性的气体。极易溶于水和酒精,也可溶于乙醚。纯态氯化氢不与大多数金属发生反应。它虽能与碱金属、铝、锰、铁、铜、锡、铅、锌等金属反应,但会在其表面生成一层氯化物保护膜,使金属得到保护。

当有水存在时,与金属发生剧烈反应,生成金属氯化物,并产生氢气。

产品充装于承压钢瓶中,以气/液平衡的形态存在。只要钢瓶中有液体存在,压力将会保持恒定,其值与环境温度有关。当液相耗尽时,钢瓶压力会迅速下降。

液态氯化氢饱和蒸汽压见表 B.1。

表 B.1 液态氯化氢饱和蒸汽压

温度/℃	−85.03	−10	0	10	20	30	40
压力/MPa	0.1	1.96	2.57	3.32	4.21	5.27	6.53
密度/(g/cm ³)	1.191	0.962	0.924	0.881	0.831	0.772	0.697

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
电 子 工 业 用 气 体 氯 化 氢

GB/T 14602—2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.gb168.cn

服务热线: 400-168-0010

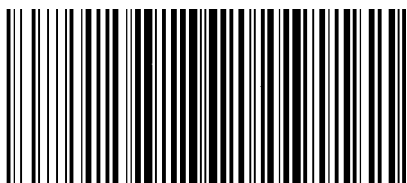
010-68522006

2015年4月第一版

*

书号: 155066·1-51306

版权专有 侵权必究



GB/T 14602-2014