



中华人民共和国国家标准

GB/T 14604—2009
代替 GB/T 14604—1993

电子工业用气体 氧

Gas for electronic industry—Oxygen

WEICHEM
The value of chemical performance

上海众巍
TEL: 19512203447

2009-10-30 发布

2010-05-01 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



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
电子工业用气体 氧
GB/T 14604—2009

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 17 千字
2009年12月第一版 2009年12月第一次印刷

*

书号: 155066·1-39315 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

前 言

本标准代替 GB/T 14604—1993《电子工业用气体 氧》。

本标准与 GB/T 14604—1993 相比主要变化如下：

- 修改电子工业用氧的适用范围(GB/T 14604—1993 的第 1 章,本版的第 1 章)；
- 修改规范性引用文件(GB/T 14604—1993 的第 2 章,本版的第 2 章)；
- 修改技术指标内容(GB/T 14604—1993 的第 3 章,本版的第 3 章)；
- 修改瓶装电子工业用氧采样要求(GB/T 14604—1993 的 4.1,本版的 4.1.3)；
- 修改瓶装电子工业用氧抽样方法(GB/T 14604—1993 的第 5 章,本版的 4.1.1、4.1.2、4.1.4)；
- 修改氢、氩、氮、氦、一氧化碳、二氧化碳、氧化亚氮、总烃和水含量的分析方法和标准样品的规定,当出现多种分析方法时,规定仲裁方法(GB/T 14604—1993 的 4.3、4.4、4.5、4.6、4.7、4.8,本版的 4.3、4.4、4.6、4.7、4.8)；
- 增加一氧化氮含量的分析方法(本版的 4.5)；
- 修改标志、包装、贮运及安全(GB/T 14604—1993 的第 6 章、第 7 章,本版的第 5 章)；
- 删去 GB/T 14604—1993 的附录 A 和附录 B；
- 增加规范性附录 A,并把采用氦离子化气相色谱法测定电子工业用氧中的氢、氩、氮和氦组分的方法写入该附录(见附录 A)；
- 增加规范性附录 B,并把采用氦离子化气相色谱法测定电子工业用氧中的一氧化碳、二氧化碳和氧化亚氮组分的方法写入该附录(见附录 B)。

本标准的附录 A、附录 B 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提出。

本标准由全国半导体设备和材料标准化技术委员会气体分技术委员会归口。

本标准起草单位：中国计量科学研究院、西南化工研究设计院。

本标准主要起草人：周泽义、周鹏云。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14604—1993。

电子工业用气体 氧

1 范围

本标准规定了电子工业用氧的技术要求,试验方法以及包装、标志、贮运及安全。
本标准适用于以深冷法、电解法提取的气态或液态氧,以及经纯化方法得到的氧。它们主要用于二
氧化硅化学气相淀积,用作氧化源和生产高纯水的反应剂,用于等离子体蚀刻和剥离、光导纤维。
分子式:O₂。
相对分子质量:31.998 8(按 2005 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/T 3863 工业氧
- GB 5099 钢质无缝气瓶(GB 5099—1994, neq ISO 4705:1993)
- GB 7144 气瓶颜色标志
- GB/T 8984 气体中一氧化碳、二氧化碳和碳氢化合物的测定 气相色谱法
- GB 14194 永久气体气瓶充装规定
- GB/T 14600 电子工业用气体 氧化亚氮
- GB 16912 深度冷冻法生产氧气及相关气体安全技术规范
- JB/T 5905 真空多层绝热低温液体容器
- JB/T 6897 低温液体运输车
- JB/T 6898 低温液体贮运设备 使用安全规则
- 气瓶安全监察规程
- 压力容器安全技术监察规程
- 压力管道安全管理与监察规定

3 技术要求

电子工业用气体氧的质量应符合表 1 的要求。

表 1 技术指标

项 目		指 标		
氧(O ₂)纯度/含量(体积分数)/10 ⁻²	≥	99.999 8	99.98	99.5
氢(H ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	0.1	1	1
氩(Ar)含量(体积分数)/10 ⁻⁵	<	1.0	100	—
氮(N ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	0.5	30	100
一氧化碳(CO)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	0.1	1	—

表 1 (续)

项 目		指 标		
二氧化碳(CO ₂)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	0.1	1	—
一氧化碳和二氧化碳含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	—	—	5
总烃含量(以甲烷计)(体积分数)/10 ⁻⁶	<	0.1	1	25
一氧化氮(NO)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	—	1	—
氧化亚氮(N ₂ O)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	—	—	2
氦(Kr)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	—	10	—
水(H ₂ O)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	0.1	1	1
总杂质(包括稀有气体)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤	2.0	147	5 000
颗粒		供需双方商定	供需双方商定	供需双方商定

注：质量保证期为 36 个月。

4 试验方法

4.1 抽样、判定和复验

4.1.1 瓶装、集装格装、大容积钢质无缝气瓶装和多层绝热低温容器装氧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 对稳定生产的管道输送的氧由供需双方确定抽样频数。企业应确保管道输送的氧产品符合本标准技术要求。

4.1.3 氧采样安全应符合 GB/T 3723 的相关规定。

4.1.4 液态氧的技术指标应气化后测定。

4.2 氧纯度/含量

4.2.1 氧纯度的体积分数不低于 99.98×10^{-2} 的按式(1)计算:

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

式中:

Φ ——氧纯度(体积分数)/10⁻²;

Φ_1 ——氢含量(体积分数)/10⁻⁶;

Φ_2 ——氦含量(体积分数)/10⁻⁶;

Φ_3 ——氮含量(体积分数)/10⁻⁶;

Φ_4 ——一氧化碳含量(体积分数)/10⁻⁶;

Φ_5 ——二氧化碳含量(体积分数)/10⁻⁶;

Φ_6 ——总烃含量(体积分数)/10⁻⁶;

Φ_7 ——一氧化氮含量(体积分数)/10⁻⁶;

Φ_8 ——氧化亚氮含量(体积分数)/10⁻⁶;

Φ_9 ——氩含量(体积分数)/10⁻⁶;

Φ_{10} ——水含量(体积分数)/10⁻⁶。

4.2.2 氧含量的体积分数不低于 99.5×10^{-2} 的测定

按 GB/T 3863 中规定的方法进行测定。

4.3 氢、氦、氮和氩的测定

4.3.1 氢、氦、氮和氩的测定见附录 A。

4.3.2 允许采用其他等效的方法测定氧中氢、氦、氮和氩含量。当测定结果有异议时,以 4.3.1 规定的

方法为仲裁方法。

4.4 一氧化碳、二氧化碳和氧化亚氮的测定

4.4.1 一氧化碳、二氧化碳和氧化亚氮的测定见附录 B。

4.4.2 允许采用其他等效的方法测定氧中一氧化碳、二氧化碳和氧化亚氮含量。当测定结果有异议时,以 4.4.1 规定的方法为仲裁方法。

4.5 一氧化氮的测定

按 GB/T 14600 规定的方法或其他等效的方法测定氧中的一氧化氮含量。当以上测定结果有异议时,以 GB/T 14600 规定的方法为仲裁方法。

仪器检测限的体积分数: 0.1×10^{-6} 。

4.6 总烃(以甲烷计)的测定

按 GB/T 8984 规定的方法或其他等效的方法测定氧中的微量总烃含量。当以上测定结果有异议时,以 GB/T 8984 规定的方法为仲裁方法。

仪器检测限的体积分数: 0.05×10^{-6} 。

4.7 气体标准样品

组分含量的体积分数为 $(1 \sim 5) \times 10^{-6}$, 平衡气为氮或其他气体。当样品待测组分的体积分数大于 5×10^{-6} 时, 标样中组分含量应与待测组分相近。

4.8 水分含量的测定

4.8.1 方法及原理

采用光腔衰荡光谱法测定氧中水分含量。

光腔衰荡光谱法通过测量时间而不是强度的变化来确定光学吸收。光腔衰荡光谱法水分仪的主要部件是激光源、一对高反射性镜面形成的光共振腔和光探测器。在光腔衰荡光谱法中,一小部分脉冲激光会进入光腔并且由高度反射性镜面反复多次反射,每次都有微小的光透过镜面而离开光腔。这部分光就构成了光衰荡信号。它的强度变化可以简单地用单指数衰减来描述,光的衰荡是由于光在共振腔中的损失决定的。如果光腔是空的,衰荡时间取决于镜子的反射率(假设散射和吸收与透射损失相比是微不足道的),见式(2):

$$\tau_{\text{empty}} = \frac{d}{c(1-R)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

τ_{empty} ——空腔光衰荡时间;

d ——两个镜面的距离;

c ——光速;

R ——镜面反射率(假设两个镜面相同)。

实际上, τ_{empty} 并不是在真正的空腔里测量的,而是将激光调在光腔内气体分子没有吸收的波长下测量的。当激光频率是在腔内分子的一条具体吸收线的峰顶时,光腔衰荡时间 $\tau(\nu)$ 还要取决于分子的吸收。而分子的吸收服从比尔定律,见式(3)。

$$\tau(\nu) = \frac{d}{c[1-R+\sigma(\nu) \cdot N \cdot d]} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$\tau(\nu)$ ——在激光频率 ν 下的衰荡时间;

$\sigma(\nu)$ ——分子在激光频率 ν 吸收截面;

N ——分子密度,与绝对浓度成正比。

在光腔衰荡光谱法测量中,首先要测量没有吸收时的衰荡时间 τ_{empty} , 激光的频率此时被调到分子没有吸收的位置。然后再测量分子吸收高峰频率 ν 位置的衰荡时间 $\tau(\nu)$ 。这两个测量位置的激光频率

都处于镜面高反射区,反射率基本恒定。分子密度 N 可以很容易地转换成浓度,可以从式(4)计算出来:

$$N = \frac{1}{c \cdot \sigma(\nu)} \cdot \left(\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_{\text{empty}}} \right) \dots\dots\dots (4)$$

4.8.2 检测限

仪器检测限的体积分数: 0.05×10^{-6} 。

4.8.3 允许采用其他等效的方法测定氧中水分含量。当测定结果有异议时,以光腔衰荡光谱法为仲裁方法。

5 标志、包装、贮运及安全

5.1 标志、包装及贮运

5.1.1 氧气瓶应符合 GB 5099 的规定,气瓶颜色标记应符合 GB 7144 的规定。运输时,氧气瓶上应附有 GB 190 中指定的标志。

5.1.2 推荐使用经过内表面处理的气瓶,气瓶内表面应满足本标准对于水分和颗粒的要求。瓶阀推荐使用 CGA540、DISS714。

5.1.3 应妥善处理气瓶瓶口。

5.1.4 包装容器上应标明“电子氧”字样。

5.1.5 瓶装气态氧应符合 GB 14194 以及《气瓶安全监察规程》(2000 年)的相关规定。

5.1.6 液态氧应符合 JB/T 5905、JB/T 6897、JB/T 6898 和《压力容器安全技术监察规程》(1999 年)的相关规定。

5.1.7 管道输送的氧应符合《压力管道安全管理与监察规定》(1996 年)。

5.1.8 瓶装氧的成品压力应不低于气瓶公称工作压力的 90%。用于测量的压力表精度不低于 2.5 级。氧气在 20℃、101.3 kPa 状态下的体积按 GB/T 3863 的规定。

5.1.9 返厂氧气钢瓶的余压不应低于 0.2 MPa。余压不符合要求的气瓶,水压试验后的气瓶以及新气瓶等在充装前应按规定要求进行加热、抽空和置换。

5.1.10 氧气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,成品压力或质量,产品技术指标;
- 本标准标准号及产品等级,检验员号。

5.2 安全要求

5.2.1 氧的生产、使用以及贮运应符合 GB 16912、《气瓶安全监察规程》(2000 年)、《压力容器安全技术监察规程》(1999 年)等相关规定。

5.2.2 氧是一种强氧化剂。与可燃物质和还原性物质发生反应,有着火和爆炸危险。

5.2.3 液氧迅速蒸发可能引起冻伤,在极高浓度时刺激呼吸道,可能对中枢神经系统有影响。冻伤时,用大量水冲洗,不要脱去衣服,给予医疗护理。

5.2.4 浸饱液氧的工作服可能有严重的火灾危险。不要在火焰或高温表面附近或焊接时使用。

5.2.5 与氧接触时,禁止明火、禁止火花和禁止吸烟。禁止与易燃物质接触。禁止与还原剂接触。周围环境着火时,允许使用各种灭火剂。

5.2.6 液氧泄漏时应保持通风并移除全部引燃源,不要用锯末或其他可燃吸收剂吸收。切勿直接向液体上喷水。

5.2.7 贮存氧的地点应是阴凉场所,具备耐火条件。氧应与可燃物质和还原物质分开存放。

5.2.8 氧的生产企业应为顾客提供安全技术说明书。

附 录 A
(规范性附录)
氧中氢、氩、氮和氦的测定

A.1 仪器

采用配备氦放电离子化检测器的气相色谱仪测定氧中氢、氩、氮和氦。图 A.1 给出了气相色谱仪的参考气路流程示意图。

检测限的体积分数： 0.01×10^{-6} 。

A.2 原理

基于潘宁效应(Penning effect),即电子与稀有气体碰撞形成亚稳态原子,该亚稳态原子的激发能传递到样品分子或原子;如果样品分子或原子的电离电位(IP)小于亚稳态原子的激发电位,样品将通过碰撞被电离,使离子流增大。

A.3 测定条件

A.3.1 载气:高纯氦,经过纯化处理,其流速参照相应的仪器说明书。

A.3.2 辅助气:需要采用辅助气的仪器按仪器说明书使用辅助气。

A.3.3 色谱柱:长约 2 m,内径 2 mm 的不锈钢管,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 13X 分子筛,或其他等效色谱柱。

A.3.4 脱氧柱:长约 3 m,内径 3 mm 的不锈钢管,内装粒径为 0.25 mm~0.40 mm 的脱氧剂。

A.3.5 定体积量管:约 0.5 mL。

A.3.6 气体标准样品

组分含量的体积分数为 $(1 \sim 5) \times 10^{-6}$,平衡气为氦。

A.3.7 其他条件:载气净化器温度、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。

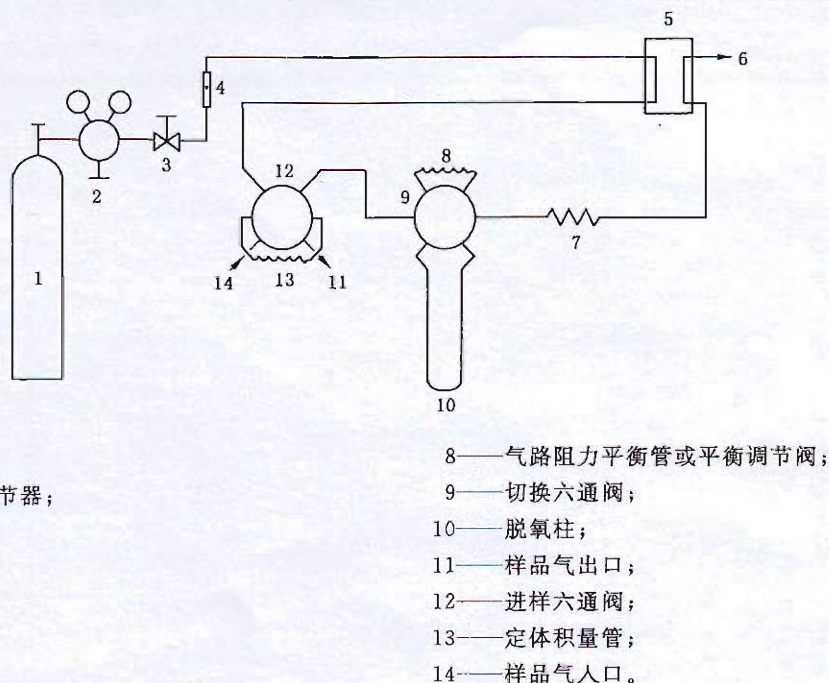


图 A.1 色谱流程图

A.4 分析步骤

开启仪器至稳定后按仪器说明书的操作步骤完成样品分析。

平行测定气体标准样品和样品气至少两次,记录色谱响应值,直至相邻两次测定的相对偏差不大于 10×10^{-2} ,取其平均值。

A.5 结果处理

采用峰面积(或峰高)定量,用外标法计算结果。

氢、氩、氮和氧含量的计算采用外标法,按式(A.1)计算:

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

式中:

Φ_i ——样品气中被测组分的含量(体积分数);

$A_i(h_i)$ ——样品气中被测组分的峰面积或峰高,单位为平方毫米或毫米(mm^2 或 mm);

$A_s(h_s)$ ——气体标准样品中相应已知组分的峰面积或峰高,单位为平方毫米或毫米(mm^2 或 mm);

Φ_s ——气体标准样品中相应已知组分的含量(体积分数)。

附录 B

(规范性附录)

氧中氧化亚氮、一氧化碳和二氧化碳的测定

B.1 仪器

采用配备氦放电离子化检测器的气相色谱仪测定氧中氧化亚氮、一氧化碳和二氧化碳。图 B.1 给出了气相色谱仪的参考气路流程示意图。

检测限的体积分数： 0.01×10^{-6} 。

B.2 原理

基于潘宁效应(Penning effect),即电子与稀有气体碰撞形成亚稳态原子,该亚稳态原子的激发能传递到样品分子或原子;如果样品分子或原子的电离电位(IP)小于亚稳态原子的激发电位,样品将通过碰撞被电离,使离子流增大。

B.3 测定条件

B.3.1 载气:高纯氮,经过纯化处理,其流速参照相应的仪器说明书。

B.3.2 辅助气:需要采用辅助气的仪器按仪器说明书使用辅助气。

B.3.3 色谱柱:

色谱柱 I:长约 2 m,内径 2 mm 的不锈钢管,内装粒度为 0.18 mm~0.25 mm 的 TDX—01 型碳分子筛,或其他等效色谱柱。色谱柱 I 用于分析氧中一氧化碳、二氧化碳组分。

色谱柱 II:长约 6 m,内径 2 mm 的不锈钢管,内装粒度为 0.18 mm~0.25 mm 的 Porapak Q,或其他等效色谱柱。色谱柱 II 用于分析氧中氧化亚氮组分。

B.3.4 切割柱:

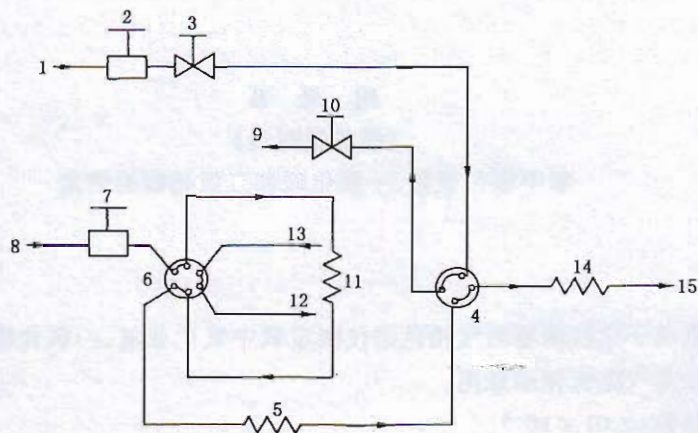
切割柱 I:长约 2 m,内径 2 mm 的不锈钢管,内装粒度为 0.18 mm~0.25 mm 的 TDX—01 型碳分子筛,或其他等效切割柱。切割柱 I 用于分析氧中一氧化碳、二氧化碳组分时的切割。

切割柱 II:长约 6 m,内径 2 mm 的不锈钢管,内装粒度为 0.18 mm~0.25 mm 的 Porapak Q,或其他等效切割柱。切割柱 II 用于分析氧中氧化亚氮组分时的切割。

B.3.5 气体标准样品

组分含量的体积分数为 $(1 \sim 5) \times 10^{-6}$,平衡气为氮。

B.3.6 其他条件:载气净化器温度、色谱柱温度、检测器温度、切割时间、样气流量等其他条件参考仪器说明书。



- | | |
|----------------|------------------|
| 1——平衡路载气; | 9——载气放空; |
| 2——平衡路载气稳压阀; | 10——载气平衡调节阀; |
| 3——平衡路载气针形调节阀; | 11——定体积量管; |
| 4——自动四通切割阀; | 12——样气出口; |
| 5——切割柱; | 13——样气入口; |
| 6——自动六通进样阀; | 14——色谱柱; |
| 7——进样路载气稳压阀; | 15——去氮离子化检测器的载气。 |
| 8——进样路载气; | |

图 B.1 色谱流程图

B.4 分析步骤

开启仪器至稳定后按仪器说明书的操作步骤完成样品分析。

平行测定气体标准样品和样品气至少两次,记录色谱响应值,直至相邻两次测定的相对偏差不大于 10×10^{-2} ,取其平均值。

B.5 结果处理

采用峰面积(或峰高)定量,用外标法计算结果。

氧化亚氮、一氧化碳和二氧化碳含量的计算采用外标法,按式(A.1)计算:

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

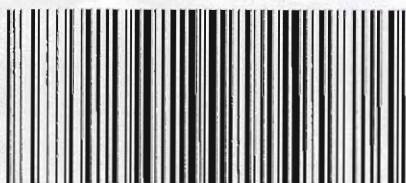
式中:

Φ_i ——样品气中被测组分的含量(体积分数);

$A_i(h_i)$ ——样品气中被测组分的峰面积或峰高,单位为平方毫米或毫米(mm^2 或 mm);

$A_s(h_s)$ ——气体标准样品中相应已知组分的峰面积或峰高,单位为平方毫米或毫米(mm^2 或 mm);

Φ_s ——气体标准样品中相应已知组分的含量(体积分数)。



GB/T 14604—2009

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-39315

定价: 16.00 元