



中华人民共和国国家标准

GB/T 16944—2009
代替 GB/T 16944—1997

电子工业用气体 氮

Gas for electronic industry—Nitrogen



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
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准代替 GB/T 16944—1997《电子工业用气体 氮》。

本标准与 GB/T 16944—1997 相比主要变化如下：

- 修改电子工业用氮的适用范围(GB/T 16944—1997 的第 1 章,本版的第 1 章)；
- 修改规范性引用文件(GB/T 16944—1997 的第 2 章,本版的第 2 章)；
- 修改技术指标内容(GB/T 16944—1997 的第 3 章,本版的第 3 章)；
- 修改电子工业用氮抽样和判定规则(GB/T 16944—1997 的 4.1,本版的 4.1)；
- 增加电子工业用氮采样要求(见 4.1.3)；
- 修改氢、氧、一氧化碳、二氧化碳含量的分析方法(GB/T 16944—1997 的 4.3、4.4、4.6,本版的 4.3)；
- 修改总烃分析方法的检测限(16944—1997 的 4.7,本版的 4.4)；
- 修改水分含量的分析方法(GB/T 16944—1997 的 4.5,本版的 4.6)；
- 修改标志、包装、贮运及安全(GB/T 16944—1997 的第 5 章,本版的第 5 章)；
- 增加规范性附录 A,并把测定电子工业用氮中的氢、氧、一氧化碳、二氧化碳含量的方法写入该附录(见附录 A)。

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 16944—1997。

电子工业用气体 氮

1 范围

本标准规定了电子工业用气体氮的技术要求,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从空气中提取的气态和液态氮,以及经电化学方法得到的氮。它们在超大规模集成电路制造中用作保护、吹扫、覆盖、加压,化学气相淀积等。

分子式: N_2 。

相对分子质量:28.013 4(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 工业用化工产品采样安全通则

GB/T 3864 工业氮

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 16912 深度冷冻法生产氧气及相关气体安全技术规程

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

电子工业用气体氮的质量应符合表 1 的要求。

表 1 技术指标

项 目	指 标	
氮(N_2)纯度(体积分数)/ 10^{-2}	$\geq$	99.999 9
氢(H_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$<$	0.1
氧(O_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$<$	0.2
一氧化碳(CO)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$<$	0.1
二氧化碳含量(CO_2) (体积分数)/ 10^{-6}	$<$	0.1
总烃含量(以甲烷计)(体积分数)/ 10^{-6}	$<$	0.1

表 1 (续)

项 目	指 标	
水(H ₂ O)含量(体积分数)/10 ⁻⁶	<	0.2
杂质总含量(体积分数)/10 ⁻⁶	≤	1
颗粒		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氮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氮由供需双方确定抽样频次。企业应确保管道输送的氮产品符合本标准技术要求。

4.1.3 氮采样安全应符合 GB/T 3723 的相关规定。

4.2 氮纯度

氮纯度按式(1)计算：

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

式中：

Φ ——氮纯度(体积分数)，10⁻²；

Φ_1 ——氢含量(体积分数)，10⁻⁶；

Φ_2 ——氧含量(体积分数)，10⁻⁶；

Φ_3 ——一氧化碳含量(体积分数)，10⁻⁶；

Φ_4 ——二氧化碳含量(体积分数)，10⁻⁶；

Φ_5 ——总烃含量(体积分数)，10⁻⁶；

Φ_6 ——水含量(体积分数)，10⁻⁶。

4.3 氢、氧、一氧化碳、二氧化碳的测定

4.3.1 氢、氧、一氧化碳、二氧化碳的测定见附录 A。

4.3.2 允许采用其他等效的方法测定氮中氢、一氧化碳、二氧化碳含量。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 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氮中的微量总烃含量。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} 。

4.5 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。

4.6 水分含量的测定

4.6.1 方法及原理

采用光腔衰荡光谱法测定氮中水分含量。

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:

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

4.6.2 检测限

仪器检测限的体积分数: 0.05×10^{-6} 。

4.6.3 允许采用其他等效的方法测定氮中水分含量。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 氮气瓶应符合 GB 5099 的规定,气瓶颜色标记应符合 GB 7144 的规定。运输时,氮气瓶上应附有 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 CGA580、DISS718。

5.1.3 应妥善处理气瓶瓶口。

5.1.4 包装容器上应标明“电子氮”字样。

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

5.1.6 液态氮应符合 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 管道输送的氮应符合《压力管道安全管理与监察规定》(1996 年)。

5.1.8 瓶装氮气压力应大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。氮气在 20℃、101.3 kPa 状态下的体积按 GB/T 3864 的规定。

5.1.9 返厂氮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 氮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 氮的生产、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 氮气比空气重,可能累积在低层空间,造成缺氧。空气中高浓度氮造成缺氧,有神志不清或死亡危险。进入污染工作区域前,检验氧含量。

5.2.3 容器漏损时,液氮迅速蒸发造成封闭空间空气中过饱和,有窒息严重风险。

5.2.4 液氮可能引起冻伤。冻伤时,用大量水冲洗,不要脱去衣物,给予医疗护理。

5.2.5 在氮有可能泄漏或氮含量有可能增加的地方应设置通风装置。

5.2.6 氮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)

电子工业气体氮中氢、氧、一氧化碳、二氧化碳的测定

A.1 仪器

采用配备氧化锆检测器和配备甲烷转化器的火焰离子化检测器的气相色谱仪测定电子工业用气体氮中氢、氧、一氧化碳、二氧化碳。

检测限的体积分数： 0.05×10^{-6} 。

A.2 方法提要

A.2.1 氧化锆检测器是氧化锆固体电解质氧浓差电池。由于在氧化锆中掺入一定量的氧化钇,使得 $ZrO \cdot Y_2O_3$ 电解质具有氧离子空穴和导电性能。在一定温度下,当电解质两侧氧浓度不同时,高浓度侧的氧分子被吸附在铂电极上与电子($4e$)结合形成氧离子 O^{2-} ,使该电极带正电, O^{2-} 离子通过电解质中的氧离子空位迁移到低氧浓度侧电极上放出电子,转化成氧分子,使该电极带负电。这样在两个电极间便产生了一定的电动势,此电势与测量气中的氧浓度的关系服从 Nernst 定律。如果在测量气中有还原性气体如 H_2 、 CH_4 、 CO 存在时,它们在电极表面发生氧化还原反应而产生电动势。

A.2.2 采用吸附剂分离样品气中一氧化碳、二氧化碳,各组分依次通过甲烷转化器,使一氧化碳和二氧化碳均转化为甲烷,用火焰离子化检测器进行测定。

A.3 测定条件

A.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。

A.3.2 色谱柱:

色谱柱 I: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。色谱柱 I 用于分析氮中氢、氧组分。

色谱柱 II:长约 0.4 m,内径 2 mm 的不锈钢管,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 TDX-01,或其他等效色谱柱。色谱柱 II 用于分析氮中一氧化碳、二氧化碳组分。

A.3.3 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。

A.3.4 其他条件:载气净化器温度、色谱柱温度、检测器温度、燃烧气流量、空气流量、样气流量等其他条件参考仪器说明书。

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、氧、一氧化碳、二氧化碳含量的计算采用外标法,按式(A.1)计算:

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

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)。

