



中华人民共和国国家标准

GB/T 26249—2010

电子工业用气体 硒化氢

Gases for electronic industry—Hydrogen selenide

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 和附录 B 为规范性附录。附录 C 为资料性附录。

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标准化技术委员会气体分技术委员会(SAC/TC 203/SC 1)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、上海华爱色谱分析技术有限公司、河北保定市北方特种气体有限公司。

本标准主要起草人:周泽义、方华、庄鸿涛、李建浩、周鹏云、徐少兵。

电子工业用气体 硒化氢

1 范围

本标准规定了硒化氢的技术要求,试验方法以及包装、标志、贮运及安全。

本标准适用于硒铝、硒镁合金化合物水解、单质硒与氢高温反应等方法获得并经精制得到的硒化氢产品。它主要用于太阳能电池、半导体和集成电路生产的外延、离子注入和掺杂。

分子式: H_2Se 。

相对分子质量: 80.975 88(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/T 5832.1 气体中湿度的测定 第 1 部分:电解法

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/T 11640 铝合金无缝气瓶

GB 14193 液化气体气瓶充装规定

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

硒化氢的技术要求应符合表 1 的规定。

表 1 技术指标

项 目	指 标
硒化氢(H_2Se)纯度(体积分数)/ 10^{-2}	≥ 99.99
氢(H_2)含量(体积分数)/ 10^{-5}	≤ 20
氧+氩($\text{O}_2 + \text{Ar}$)含量(体积分数)/ 10^{-6}	≤ 10
氮(N_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}	≤ 20
一氧化碳(CO)含量(体积分数)/ 10^{-6}	≤ 10
二氧化碳(CO_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}	≤ 10
总烃(以甲烷计)含量(体积分数)/ 10^{-5}	≤ 10
硫化氢(H_2S)含量(体积分数)/ 10^{-6}	≤ 10
水(H_2O)含量(体积分数)/ 10^{-6}	≤ 10

4 试验方法

4.1 检验规则

4.1.1 硒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 硒化氢采样安全应符合 GB/T 3723 的相关规定。

4.2 硒化氢纯度

硒化氢纯度按式(1)计算:

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

式中:

- Φ ——硒化氢纯度(体积分数), 10^{-2} ;
- Φ_1 ——氢含量(体积分数), 10^{-6} ;
- Φ_2 ——氧+氩含量(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 ——硫化氢含量(体积分数), 10^{-6} ;
- Φ_8 ——水含量(体积分数), 10^{-6} 。

4.3 放空

测定硒化氢中的杂质含量时,应对放空的硒化氢试样进行处理,推荐采用活性炭和稀碱溶液进行吸收中和。

4.4 氢、氧+氩、氮的测定

4.4.1 氢、氧+氩、氮的测定见附录 A。

4.4.2 允许采用其他等效的方法测定硒化氢中的氢、氧+氩、氮含量。当对测定结果有异议时,以本标准 4.4.1 规定的方法为仲裁方法。

4.5 一氧化碳、二氧化碳、总烃(以甲烷计)的测定

按 GB/T 8984 规定并采用预切割技术测定硒化氢中的微量一氧化碳、二氧化碳和总烃含量。

预分离柱:长约 2.5 m,内径 2 mm 的不锈钢管,内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 Porapak QS,色谱柱在 180 °C 通载气活化约 2 h。或其他等效色谱柱。

允许采用其他等效的方法测定硒化氢中的微量一氧化碳、二氧化碳和总烃含量。当对测定结果有异议时,以 GB/T 8984 规定的方法为仲裁方法。

气体标准样品:组分含量(体积分数)为 $1 \times 10^{-5} \sim 10 \times 10^{-6}$,其平衡气为氮。

4.6 硫化氢含量的测定

4.6.1 硫化氢的测定见附录 B。

4.6.2 允许采用其他等效的方法测定硒化氢中的硫化氢含量。当对测定结果有异议时,以本标准 4.6.1 规定的方法为仲裁方法。

4.7 水分含量的测定

按 GB/T 5832.1 执行。

仪器检测限: 0.1×10^{-6} (体积分数)。

允许采用其他等效的方法测定硒化氢中水分含量。当对测定结果有异议时,以 GB/T 5832.1 规定的方法为仲裁方法。

5 包装、标志、贮运及安全

5.1 包装、标志及贮运

5.1.1 硒化氢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 包装硒化氢的气瓶应符合 GB 5099、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 CGA350 瓶阀。

5.1.4 应防止瓶口被污染和泄漏。

5.1.5 硒化氢的充装应符合 GB 14193 的相关规定。

5.1.6 气瓶颜色标志应符合 GB 7144 的规定。

5.1.7 运输时,硒化氢气瓶上应附有 GB 190 中指定的标志。

5.1.8 包装容器上应标明“电子硒化氢”字样。

5.1.9 瓶装硒化氢的最大充装量按式(2)计算;

$$m = F_r \cdot V \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m ——气瓶内硒化氢的质量,单位为千克(kg);

V ——气瓶标明的内容积,单位为升(L);

F_r ——硒化氢的充装系数,1.5 kg/L。

5.1.10 硒化氢的充装量按实际称量的质量计。

5.1.11 硒化氢的保存期限按 GB/T 26571 规定执行。

5.1.12 硒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;

——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。

5.1.13 硒化氢产品应存放在阴凉、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 硒化氢在常温常压下为具有令人不愉快臭味的无色有毒气体,在干燥空气中稳定,于 160 ℃ 分解成 H_2 和 Se;在潮湿空气中可分解成硒;在空气中燃烧时发出青色火焰,并生成 SeO_2 白色粉末;如果空气供给不充分,则析出单体硒;与硝酸激烈反应,也和氧化物猛烈反应,且有火灾及爆炸的危险;与烷基卤化物形成复盐;能与橡胶中的硫磺作用使橡胶变质;自催化性强,一旦分解形成金属覆盖膜,则急速分解,所以硒化氢的容器、管道的内表面应清洁平滑;能溶于水、二硫化碳和光气;溶于水形成水合物,水溶液呈弱酸性;在水溶液中与硫磺反应生成硫化氢与硒。

5.2.2 与硒化氢接触时,不应使用明火、不应有火花和不应吸烟;不应与高温表面接触;若发生火灾,应切断气源,如对周围环境无危险,让火自行燃烧完全。其他情况用干粉、二氧化碳灭火。

5.2.3 时间加权平均接触限值: 0.3×10^{-6} (体积分数)。短期接触限值: 1×10^{-6} (体积分数)。最高容许含量: 0.1×10^{-6} (体积分数), 0.14 mg/m^3 。

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含量。

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。

5.2.4 硒化氢吸入体内将造成伤害。硒化氢对上呼吸道粘膜和眼结膜有强烈的刺激作用。接触数分钟至 3 h 内,陆续出现中毒症状:流泪、咽喉痛、咳嗽、伴有胸闷、胸痛。重者进一步发展为化学性肺炎或中毒性肺水肿,患者出现呼吸困难,心跳加快,面色苍白,皮肤粘膜紫绀。

5.2.5 长期接触硒化氢可引起角膜坏死,皮肤烧伤,皮炎等症状。

5.2.6 冻伤时应用大量水冲洗,不应脱去衣物,应及时治疗。

5.2.7 泄漏时,应迅速撤离泄露污染区人员至上风处,并隔离直至气体散尽。切断火源、气源。用稀碱

液中和,注意处理废水。然后抽排(室内)或强力通风(室外)。

5.2.8 接触硒化氢时,推荐使用带有隔绝式呼吸器的气密式化学防护服。

5.2.9 分析系统应保证密闭。取样、置换过程的硒化氢尾气,都应经解毒处理后再放空。设备、仪器在通硒化氢之前,应用干燥的惰性气体或氮气吹洗,管线应经过检漏。

5.2.10 硒化氢的物理化学性质参见附录 C。

5.2.11 硒化氢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)

碘化氢中氢、氧+氮、氮的测定

A.1 仪器

采用配备氮离子化检测器的气相色谱仪测定硒化氢中的氢、氧+氙、氮。

检测限： 0.1×10^{-6} (体积分数)。

A.2 方法提要

以高纯氮经净化后作载气,采用配备氮离子化检测器的气相色谱仪,对样品应用主组分切割(除)等处理后采用气相色谱法定量、定性分析样品中的目标组分。

A.3 测定条件

A.3.1 载气:高纯氮,经纯化器纯化。其流量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:

预分离柱:长约 2.5 m, 内径 2 mm 的不锈钢管, 内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 Porapak QS, 色谱柱在 180 °C 通载气活化约 2 h。或其他等效色谱柱。该柱用于预分离。

分析柱: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, 色谱柱在 280 °C~300 °C 通载气活化约 4 h。或其他等效色谱柱。该柱用于分析硒化氢中氢、氧+氦、氮组分。

A.3.4 气体标准样品:

气体标准样品中的组分含量(体积分数)为 $5 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$, 平衡气为氮。

A.3.5 其他条件:进样气体管路应为不锈钢材质,保证气密性良好。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。

A.3.6 参考的切割气路流程示意图见图 A.1。

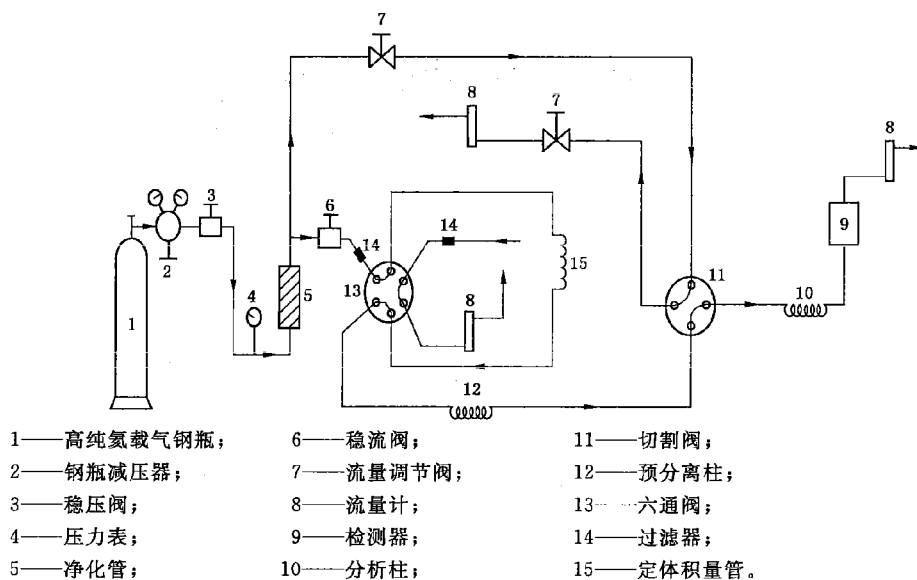


图 A.1 切割气路流程示意图

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 $\leq 10\%$,取其平均值。

A.5 结果处理

氢、氧+氩、氮含量按式(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^{-6} ;

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^{-6} 。

附录 B
(规范性附录)
硒化氢中硫化氢的测定

B.1 仪器

采用配备火焰光度检测器的气相色谱仪测定硒化氢中的硫化氢。

检测限： 0.1×10^{-6} (体积分数)。

B.2 原理

硫化物在富氢火焰中生成激发态的 S^{2+} 分子, 当其返回基态时发射出 350 nm~450 nm 的特征分子光谱, 在 394 nm 处有最大峰值, 经滤光片除去其他波长的光线后, 用光电倍增管把光信号转换成电信号并加以放大给出色谱响应信号, 其响应与硫含量的平方成正比。

B.3 测定条件

B.3.1 载气: 高纯氮。

B.3.2 燃气: 纯氢。

B.3.3 助燃气: 氧气或空气。

B.3.4 色谱柱: 长约 1.5 m、内径 3 mm 的聚四氟乙烯柱, 内装粒径为 0.18 mm~0.25 mm 的 GDX-301 高分子多孔微球载体, 色谱柱在 100 °C~120 °C 通载气活化约 8 h。或其他等效色谱柱。

B.3.5 气体标准样品:

气体标准样品中的组分含量(体积分数)为 $1 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$, 平衡气为氮。

B.3.6 其他条件: 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。

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。

在完全相同的条件下, 平行测定标准样品和试验样品各至少两次, 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% 时, 取其平均值。

B.5 结果处理

硫化氢的响应与含量的关系如式(B.1)。

$$R = KX^2 \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

R ——硫化氢的响应值;

X ——硫化氢含量(体积分数), 10^{-6} ;

K ——常数。

采用多点硫化氢标准样品的响应值的对数对其含量的对数制作工作曲线。

根据试样的响应值, 从工作曲线查得该响应值对应的硫化氢含量。

附 录 C
(资料性附录)
硒化氢的物理化学性质

硒化氢的物理化学性质见表 C.1。

表 C.1 硒化氢的物理性质

1	名称	硒化氢
2	化学式	H ₂ Se
3	CAS 注册号	7783-07-5
4	熔点	209.15 K, -64 °C
5	沸点, 101.325 kPa 时	232.05 K, -41.1 °C
6	临界温度	411.1 K, 137.95 °C
7	临界压力	83.44×10 ⁵ Pa
8	临界体积	112.24 cm ³ /mol
9	临界密度	0.721 5 g/cm ³
10	临界压缩系数	0.274
11	偏心因子	0.064
12	液体密度, 25 °C 时	1.766 g/cm ³
13	液体热膨胀系数, 25 °C 时	0.002 261/°C
14	表面张力, 25 °C 时	0.016 94 N/m
15	气体密度, 101.325 kPa 和 21.1 °C 时	3.354 kg/m ³
16	气体相对密度, 101.325 kPa 和 21.1 °C 时(空气=1)	2.796
17	汽化热, 沸点下	242.79 kJ/kg
18	气体定压比热容 c_p , 25 °C 时	0.435 kJ/(kg·K)
19	气体定容比热容 c_v , 25 °C 时	0.333 kJ/(kg·K)
20	气体比热容之比, c_p/c_v	1.309
21	液体比热容, 25 °C 时	0.961 kJ/(kg·K)
22	固体比热容, -103 °C 时	0.569 kJ/(kg·K)
23	气体生成焓, 25 °C 时	46.29 J/(mol·K)
24	气体生成焓, 25 °C 时	29.7 kJ/mol
25	气体吉布斯生成能, 25 °C 时	15.9 kJ/mol
26	液体体积	40.433 cm ³ /mol
27	在水中的溶解度, 25 °C 时	6 412.6×10 ⁻⁶ g/g

表 C.1 (续)

28	在水中的亨利定律常数, 25 ℃时	64 551.1 kPa/mol
29	气体黏度, 25 ℃时	$1.635\ 3 \times 10^{-5}$ Pa · s
30	液体黏度, 25 ℃时	1.31×10^{-4} Pa · s
31	气体热导率, 25 ℃时	0.010 12 W/(m · K)
32	液体热导率, 25 ℃时	0.131 4 W/(m · K)

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
电子工业用气体 硒化氢
GB/T 26249—2010

*

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 1 字数 17 千字
2011年6月第一版 2011年6月第一次印刷

*

书号: 155066·1-43152 定价 18.00 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



GB/T 26249—2010