



中华人民共和国国家标准

GB/T 14600—2009
代替 GB/T 14600—1993



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 14600—1993《电子工业用气体 氧化亚氮》。

本标准与 GB/T 14600—1993 相比主要变化如下：

- 修改电子工业用氧化亚氮的适用范围(GB/T 14600—1993 的第 1 章,本版的第 1 章)；
- 修改规范性引用文件(GB/T 14600—1993 的第 2 章,本版的第 2 章)；
- 修改技术指标内容(GB/T 14600—1993 的第 3 章,本版的第 3 章)；
- 增加电子工业用氧化亚氮采样安全要求(见 4.1.2)；
- 增加尾气处理的要求(见 4.3)；
- 修改一氧化碳、二氧化碳、烃 C1～C5、氮、氧含量检验方法的检测限和标准样品的规定(GB/T 14600—1993 的 4.4、4.5、4.6、4.7、4.8,本版的 4.5、4.6、4.7、4.8)；
- 修改水分含量的检验方法(GB/T 14600—1993 的 4.7,本版的 4.11)；
- 修改标志、包装、贮运及安全(GB/T 14600—1993 的第 6 章、第 7 章,本版的第 5 章)。

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、大连光明化工研究院。

本标准主要起草人：周泽义、孙福楠、周鹏云。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14600—1993。

电子工业用气体 氧化亚氮

1 范围

本标准规定了氧化亚氮的技术要求,试验方法以及包装、标志、贮运及安全。
本标准适用于电子工业中化学气相淀积工艺。
分子式: N_2O 。
相对分子质量:44.012 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 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 11640 铝合金无缝气瓶
- GB 14193 液化气体气瓶充装规定
- 气瓶安全监察规程

3 技术要求

氧化亚氮的质量应符合表 1 的要求。

表 1 技术指标

项 目		指 标	
氧化亚氮(N_2O)纯度(体积分数)/ 10^{-2}	$\geq$	99.999 4	99.997
二氧化碳(CO_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$<$	0.5	2
一氧化碳(CO)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$<$	0.1	1
烃 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ (以甲烷计)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$<$	0.1	1
氮(N_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$<$	3	10
氧(O_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$<$	0.5	2
水(H_2O)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$<$	1.0	3
氨(NH_3)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$<$	供需双方商定	5
一氧化氮(NO)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$<$	供需双方商定	1
二氧化氮(NO_2)含量(体积分数)/ 10^{-6}	$<$	供需双方商定	1
杂质总含量(体积分数)/ 10^{-6}	$\leq$	5.5	26

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 氧化亚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 氧化亚氮采样安全应符合 GB/T 3723 的相关规定。

4.2 氧化亚氮纯度

氧化亚氮纯度按式(1)计算:

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

式中:

Φ ——氧化亚氮纯度(体积分数)/ 10^{-2} ;

Φ_1 ——氨含量(体积分数)/ 10^{-6} ;

Φ_2 ——二氧化碳含量(体积分数)/ 10^{-6} ;

Φ_3 ——一氧化碳含量(体积分数)/ 10^{-6} ;

Φ_4 ——烃 $C_1 \sim C_5$ 含量(体积分数)/ 10^{-6} ;

Φ_5 ——氮含量(体积分数)/ 10^{-6} ;

Φ_6 ——氧含量(体积分数)/ 10^{-6} ;

Φ_7 ——一氧化氮含量(体积分数)/ 10^{-6} ;

Φ_8 ——二氧化氮含量(体积分数)/ 10^{-6} ;

Φ_9 ——水含量(体积分数)/ 10^{-6} 。

4.3 测定氧化亚氮中的杂质含量时,应有氧化亚氮尾气处理措施。

4.4 氨的测定

4.4.1 纯度的体积分数不低于 99.997×10^{-2} 的氧化亚氮中氨的测定。

4.4.1.1 仪器

采用填装有溴酚蓝(或其他等效)显色剂的检测管来测定氧化亚氮中的氨。

检测限的体积分数: 0.5×10^{-6} 。

4.4.1.2 测定条件

氨检测管:测量范围的体积分数为 $(0 \sim 30) \times 10^{-6}$ 。

4.4.1.3 分析步骤

将氧化亚氮气体通过检测管时开始计量。进样量和进样流量的控制,按检测管操作说明书进行。

根据检测管颜色变化的长度,读出氨的含量。

4.4.1.4 允许采用其他等效的方法测定氧化亚氮中氨含量。当测定结果有异议时,以 4.4.1 规定的方法为仲裁方法。

4.4.2 纯度的体积分数不低于 99.9994×10^{-2} 氧化亚氮中氨的测定。

测定方法与顾客协商。

4.5 一氧化碳、二氧化碳的测定

按 GB/T 8984 规定的方法或其他等效的方法测定氧化亚氮中的微量一氧化碳、二氧化碳含量。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} 。

尾吹气:高纯氩。将燃烧气气路改为高纯氩作尾吹气。

4.6 烃 $C_1 \sim C_5$ (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化亚氮中的微量总烃含量。当测定结果有异议时,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 氮和氧的测定

4.7.1 仪器

采用配备氮离子化检测器气相色谱仪测定氧化亚氮中氮和氧。

检测限的体积分数： 0.05×10^{-6} 。

4.7.2 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。

4.7.3 测定条件

载气:高纯氮,其流速参照相应的仪器说明书。

辅助气:需要采用辅助气的仪器按仪器说明书使用辅助气。

色谱柱:长约1.5 m,内径4 mm的不锈钢管,内装粒径为0.25 mm~0.4 mm的5A分子筛,或其他等效色谱柱。

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。

4.7.4 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。

4.7.5 结果处理

采用峰面积(或峰高)定量,用外标法计算结果。

氮、氧含量的计算采用外标法,按式(2)计算:

$$\phi_i = \frac{A_i(h_i)}{A_s(h_s)} \times \phi_s \quad \dots\dots\dots (2)$$

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)。

4.7.6 允许采用其他等效的方法测定电子工业用氧化亚氮中氮和氧含量。当测定结果有异议时,以4.7规定的方法为仲裁方法。

4.8 气体标准样品

一氧化碳、二氧化碳、甲烷、氮和氧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。

4.9 一氧化氮含量的测定

4.9.1 纯度的体积分数不低于 99.997×10^{-2} 的氧化亚氮中一氧化氮的测定。

4.9.1.1 仪器

采用化学发光的方法来测定氧化亚氮中的一氧化氮。检测器装有一个可读出二氧化氮衰变发光的光电倍增管,检测器有可调的衰减器、零点和跨度调节器,并安装有一台臭氧发生器。

本方法不测定氧化亚氮中的二氧化氮杂质。

检测限的体积分数： 0.1×10^{-6} 。

4.9.1.2 测定条件

零气:纯氮,含一氧化氮的体积分数小于 0.01×10^{-6} 。

送入臭氧发生器的氧气,含一氧化氮的体积分数应小于 0.01×10^{-6} 。

气体标准样品:组分含量的体积分数为 $(1\sim5)\times 10^{-6}$,平衡气为氩。

4.9.1.3 分析步骤

通入零气,用零位调节旋钮调仪器至零点。

通入气体标准样品,用跨度调节旋钮调节,使输出的读数与气体标准样品浓度一致。

重复以上的步骤,直至读数的重现性优于满刻度值的 1×10^{-2} 。

通入氧化亚氮样品,读出一氧化氮的含量。

4.9.2 允许采用其他等效的方法测定氧化亚氮中一氧化氮含量。当测定结果有异议时,以4.9.1规定的方法为仲裁方法。

4.9.3 纯度的体积分数不低于 $99.999\ 4\times 10^{-2}$ 的氧化亚氮中一氧化氮的测定。

测定方法与顾客协商。

4.10 二氧化氮含量的测定

4.10.1 纯度的体积分数不低于 99.997×10^{-2} 的氧化亚氮中二氧化氮的测定。

4.10.1.1 仪器

采用填装有邻联(二)茴香胺(或其他等效)显色剂的检测管,来测定氧化亚氮中的二氧化氮。

检测限的体积分数: 0.1×10^{-6} 。

4.10.1.2 测定条件

二氧化氮检测管:测量范围的体积分数为 $(0\sim6)\times 10^{-6}$ 。

4.10.1.3 分析步骤

将氧化亚氮气体通过检测管时开始计量。进样量和进样流量的控制,按检测管操作说明书进行。根据检测管颜色变化的长度,读出氮的含量。

4.10.2 允许采用其他等效的方法测定氧化亚氮中二氧化氮含量。当测定结果有异议时,以4.10.1规定的方法为仲裁方法。

4.10.3 纯度的体积分数不低于 $99.999\ 4\times 10^{-2}$ 的氧化亚氮中二氧化氮的测定。

测定方法与顾客协商。

4.11 水分含量的测定

4.11.1 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(3):

$$\tau_{\text{empty}} = \frac{d}{c(1-R)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

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。

$$\tau(\nu) = \frac{d}{c(1-R+\sigma(\nu) \cdot N \cdot d)} \quad \dots\dots\dots(4)$$

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(5)计算出来:

$$N = \frac{1}{c \cdot \sigma(\nu)} \cdot \left(\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_{\text{empty}}} \right) \quad \dots\dots\dots(5)$$

4.11.2 检测限

仪器检测限的体积分数: 0.1×10^{-6} 。

4.11.3 允许采用其他等效的方法测定氧化亚氮中水分含量。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 电子工业用氧化亚氮气瓶应符合 GB 5099、GB 11640 的规定,气瓶颜色标记应符合 GB 7144 的规定。运输时,氧化亚氮气瓶上应附有 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的要求,气瓶瓶阀推荐使用 CGA326。

5.1.3 应妥善处理气瓶瓶口。

5.1.4 包装容器上应标明“电子氧化亚氮”字样。

5.1.5 电子工业用氧化亚氮应符合 GB 14193 以及《气瓶安全监察规程》(2000 年)的相关规定。

5.1.6 氧化亚氮的最大充装量按式(6)计算:

$$m = Fr \cdot V \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

m ——钢瓶内氧化亚氮的质量,单位为千克(kg);

V ——钢瓶标明的内容积,单位为升(L);

Fr ——充装系数,单位为千克每升(kg/L)。

氧化亚氮的充装量按实际称量的质量计。

5.1.7 氧化亚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,充装质量,产品技术指标;
- 本标准号及产品等级,检验员号。

5.2 安全要求

5.2.1 氧化亚氮(俗称笑气)是一种氧化性强的无色液态气体。具有微甜气味,是一种单纯的窒息剂。与亚硫(酸)酐、无定形硼、磷化氢、醚类、铝、肼、苯基锂和碳化钨激烈反应,有着火和爆炸的危险。高于 300℃ 时,气体是强氧化剂,可能与氨、一氧化碳、硫化氢、油、油脂和燃料生成爆炸性混合物。

5.2.2 与氧化亚氮接触时,禁止明火、禁止火花和禁止吸烟。若发生火灾,使用适当的灭火剂。

5.2.3 氧化亚氮可通过吸入吸收到体内。容器漏损时,迅速达到空气中该气体的有害浓度。

5.2.4 液体可能引起冻伤。该物质可能对中枢神经系统有影响,导致意识降低。冻伤时,用大量水冲洗,不要脱去衣服。给予医疗护理。

5.2.5 长期或反复接触的影响:该物质可能对骨髓和末梢神经系统有影响。可能造成人类生殖或发育毒性。

5.2.6 2005 年美国工业卫生学家会议规定:

5.2.7 接触限值的体积分数: 50×10^{-6} (时间加权平均值)。最高容许浓度的体积分数: 100×10^{-6} , 180 mg/m^3 。

注:时间加权平均接触限值:正常 8 小时工作日或 40 小时工作周的时间加权平均浓度。

5.2.8 泄漏时,撤离危险区域!保持通风。如果是液体,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。个人防护用具:自给式呼吸器。

5.2.9 使用时需用导管引出室外排放。

5.2.10 氧化亚氮生产企业应为用户提供安全技术说明书。
