

ICS 71.060.30
CCS G 11



中华人民共和国国家标准

GB/T 41881—2022

电子级硫酸

Electronic grade sulphuric acid

2022-10-12 发布

2023-05-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本文件起草单位：湖北兴福电子材料有限公司、晶瑞电子材料股份有限公司、中石化南京化工研究院有限公司、安阳岷山环能高科有限公司、江阴江化微电子材料股份有限公司、苏州双狮环境科技有限公司、江阴润玛电子材料股份有限公司、江苏电科环保有限公司、东莞市惟思德科技发展有限公司、淄博明泰电器科技有限公司、江苏省产品质量监督检验研究院、江苏中德电子材料科技有限公司、苏州热工研究院有限公司、中国硫酸工业协会、湖北兴发化工集团股份有限公司、衢州学院、江苏阳恒化工有限公司。

本文件主要起草人：李少平、邱爱玲、杨着、钱森林、何志军、张永萍、孙雪玲、顾玲燕、顾林建、戈士勇、薛国彬、章文福、白宗玉、王伟、戈焯铭、顾鑫、李崇、周俊、吕亮、王小弟、孙建民、殷福华、何珂。

电子级硫酸

警示——本文件中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,部分操作具有危险性。本文件并未揭示所有可能的安全问题,使用者应严格按照有关规定正确使用,并有责任采取适当的安全和健康措施。

1 范围

本文件规定了电子级硫酸的要求、试验方法、检验规则及标志、标签、包装、运输、贮存和安全。本文件适用于芯片、半导体、集成电路等用途的电子级硫酸。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 605 化学试剂 色度测定通用方法
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 11446.1 电子级水
- GB 15346 化学试剂 包装及标志
- GB 50073 洁净厂房设计规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 要求

4.1 外观

电子级硫酸应为无色透明液体,无肉眼可见杂质。

4.2 规格

电子级硫酸按纯度分为 E1 级、E2 级、E3 级、E4 级、E5 级共 5 个等级,其技术指标应符合表 1 的规定。

表 1 技术指标

项目	指标				
	E1 级	E2 级	E3 级	E4 级	E5 级
硫酸(H ₂ SO ₄) w/%	95.0~98.0	95.0~98.0	95.0~98.0	95.0~98.0	95.0~98.0
色度/黑曾单位 ≤	10	10	10	10	10
颗粒≥0.5 μm/(个/mL) ≤	2	4	5	25	100
颗粒≥0.3 μm/(个/mL) ≤	20	50	100	—	—
颗粒≥0.2 μm/(个/mL) ≤	100	200	300	—	—
颗粒≥0.1 μm/(个/mL) ≤	300	500	—	—	—
氯化物(Cl ⁻) w/(mg/kg) ≤	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
硝酸盐(NO ₃ ⁻) w/(mg/kg) ≤	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
磷酸盐(PO ₄ ³⁻) w/(mg/kg) ≤	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5
铵盐(NH ₄ ⁺) w/(mg/kg) ≤	0.5	0.5	0.5	1	1
还原高锰酸钾物质(以 SO ₂ 计), w/(mg/kg) ≤	1	1	1	2	2
铝(Al) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	50
砷(As) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	5	5
钡(Ba) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	50
硼(B) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	20	50
镉(Cd) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	50
钙(Ca) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	200
铬(Cr) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	20
钴(Co) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	20
铜(Cu) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	20
金(Au) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	50
铁(Fe) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	50
铅(Pb) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	50
锂(Li) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	50
镁(Mg) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	50
锰(Mn) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	20
镍(Ni) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	20
钾(K) w/(μg/kg) ≤	0.01	0.1	1	10	50

表 1 技术指标 (续)

项目	指标				
	E1 级	E2 级	E3 级	E4 级	E5 级
银(Ag) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$ \leq	0.01	0.1	1	10	20
钠(Na) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$ \leq	0.01	0.1	1	10	100
铊(Tl) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$ \leq	0.01	0.1	1	10	—
锡(Sn) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$ \leq	0.01	0.1	1	10	50
钛(Ti) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$ \leq	0.01	0.1	1	10	50
钒(V) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$ \leq	0.01	0.1	1	10	—
锌(Zn) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$ \leq	0.01	0.1	1	10	50
铂(Pt) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$ \leq	0.01	0.1	1	10	—
锑(Sb) $w/(\mu\text{g}/\text{kg})$ \leq	0.01	0.1	1	10	20

注：指标中的“—”表示该类别产品的技术要求中没有此项目。

5 试验方法

5.1 一般规定

本文件所用试剂在没有注明其他要求时均指优级纯试剂,所用水为 GB/T 11446.1 规定的 EW-I 级电子级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定配制。

5.2 外观检验

量取 50 mL 试样,注入 50 mL 比色管中,沿比色管直径对光观察,与同体积水比较,应透明,无肉眼可见杂质。

5.3 硫酸质量分数的测定

5.3.1 原理

以甲基红-亚甲基蓝混合指示液为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定,测得硫酸的质量分数。

5.3.2 试剂

5.3.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.5 \text{ mol/L}$ 。

5.3.2.2 甲基红-亚甲基蓝混合指示液。

5.3.3 分析步骤

称取约 0.7 g 试样,精确到 0.000 1 g,置于已知质量的带磨口盖的小称量瓶中,小心移入盛有 50 mL 水的 250 mL 锥形瓶中,冷却至室温。向试液中加入 2 滴~3 滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈灰绿色为终点。

5.3.4 试验数据处理

硫酸(H₂SO₄)的质量分数(w₁),按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{VcM}{2\ 000m} \times 100\% \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- w₁——硫酸(H₂SO₄)的质量分数;
- V——滴定时耗用氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- c——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- M——硫酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)(M=98.08 g/mol);
- m——试料的质量,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于0.20%。

5.4 色度的测定

量取50 mL试样,注入50 mL比色管中,在白色背景下,沿比色管轴线方向观察,试样颜色不应深于GB/T 605规定的色度标准10黑曾单位。

5.5 颗粒的测定

5.5.1 原理

液体试样通过激光通道时,试样中颗粒造成光束的散射,散射的光转化为电脉冲,电脉冲在振幅上与光量成正比,也与颗粒的尺寸成正比。

5.5.2 仪器

激光液体颗粒计数仪:检测范围为0.1 μm~0.5 μm。

5.5.3 环境条件

实验室的空气洁净度等级应不低于GB 50073中规定的2级。

5.5.4 分析步骤

根据仪器和分析要求选择仪器工作条件,按照仪器操作规程设定仪器清洗程序和测定程序。

根据分析要求进行通道设置:0.1 μm、0.2 μm、0.3 μm、0.5 μm。

试样的温度应与室温相同。试样放在工作台上静置不少于5 min后进行颗粒测定,同时记录测量结果。

5.6 氯化物质量分数的测定

5.6.1 原理

在硝酸介质中,氯离子与银离子生成难溶的氯化银。当氯离子含量较低时,在一定时间内氯化银呈悬浮体使溶液浑浊,不同浓度的氯化银悬浮体所呈的浊度不同,由此可用目视比浊法测定试液中氯化物的质量。

5.6.2 试剂

5.6.2.1 硝酸溶液:1+3。

5.6.2.2 硝酸银溶液:17 g/L。

5.6.2.3 氯化物(Cl^-)标准溶液:0.1 mg/mL。

5.6.2.4 氯化物(Cl^-)标准溶液:0.01 mg/mL。

量取 10.00 mL 氯化物标准溶液(5.6.2.3)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用时现配。

5.6.3 分析步骤

量取 27.2 mL (50 g)试样,注入 20 mL 水中,冷却至室温,稀释至 50 mL,加入 4 mL 硝酸溶液、1 mL 硝酸银溶液,摇匀,放置 10 min,溶液所呈浊度不应大于标准比浊溶液。

标准比浊溶液按照下列数量的氯化物标准溶液(5.6.2.4)制备:

——E4 级、E5 级:0.5 mL;

——E1 级、E2 级、E3 级:0.25 mL。

用水稀释至 50 mL,加入 4 mL 硝酸溶液、1 mL 硝酸银溶液,摇匀。

5.7 硝酸盐质量分数的测定

5.7.1 原理

硝酸根对靛蓝二磺酸钠的氧化作用使靛蓝二磺酸钠发生褪色反应,褪色程度与硝酸根含量呈线性关系。

5.7.2 试剂

5.7.2.1 氯化钠溶液:100 g/L。

5.7.2.2 靛蓝二磺酸钠溶液:0.001 mol/L。

5.7.2.3 无硝酸盐的硫酸:将优级纯硫酸按 1+1 的比例用水稀释后,加热蒸发至冒强烈的硫酸蒸气,冷却。重复处理一次。

5.7.2.4 硝酸盐(NO_3^-)标准溶液:0.1 mg/mL。

5.7.2.5 硝酸盐(NO_3^-)标准溶液:0.01 mg/mL。

量取 10.00 mL 硝酸盐标准溶液(5.7.2.4)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用时现配。

5.7.3 分析步骤

量取 15 mL 水,加入 1 mL 氯化钠溶液、1 mL 靛蓝二磺酸钠溶液,摇匀,在摇动过程中加入 27.2 mL (50 g)试样,冷却,所呈蓝色不应浅于标准比对溶液。

标准比对溶液按照下列数量的硝酸盐标准溶液(5.7.2.5)制备:

——E4 级、E5 级:1.0 mL;

——E1 级、E2 级、E3 级:0.5 mL。

用水稀释至约 15 mL,加入 1 mL 氯化钠溶液、1 mL 靛蓝二磺酸钠溶液,摇匀,在摇动过程中加入 27.2 mL 无硝酸盐的硫酸。

5.8 磷酸盐质量分数的测定

5.8.1 原理

在浓度 $c(\text{HNO}_3)$ 为 0.4 mol/L~1.4 mol/L 的硝酸溶液中,正磷酸能定量与钼酸铵作用,生成磷钼杂多酸(磷钼黄),磷钼黄可被乙酸丁酯从 1.0 mol/L~1.4 mol/L 的硝酸溶液中定量萃取,从而与干扰

化合物砷酸盐及过量试剂钼酸铵分离。加入氯化亚锡-抗坏血酸溶液,将磷钼黄还原为磷钼蓝。根据磷钼蓝颜色的深浅,用目视比色法测定磷酸盐含量。

5.8.2 试剂

5.8.2.1 乙酸丁酯。

5.8.2.2 无水乙醇。

5.8.2.3 盐酸溶液:1+1。

5.8.2.4 盐酸溶液:1+8。

5.8.2.5 硝酸溶液:1+5。

5.8.2.6 钼酸铵溶液:100 g/L。

5.8.2.7 氯化亚锡-抗坏血酸溶液。

5.8.2.8 磷酸盐(PO_4^{3-})标准溶液:0.1 mg/mL。

5.8.2.9 磷酸盐(PO_4^{3-})标准溶液:0.01 mg/mL。

量取 10.00 mL 磷酸盐标准溶液(5.8.2.8)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用时现配。

5.8.3 分析步骤

量取 5.5 mL(10 g)试样,注入石英皿中,置于低温电炉上加热至硫酸蒸气逸尽,加入 5 mL 水及 2 mL 盐酸溶液(5.8.2.3)溶解残渣,蒸干,用 10 mL 水分次溶解残渣,移至 50 mL 分液漏斗中。加入 10 mL 硝酸溶液、2 mL 钼酸铵溶液,放置 20 min。准确加入 10 mL 乙酸丁酯,萃取,静置分层。弃去水相,有机相用盐酸溶液(5.8.2.4)洗涤两次,每次 5 mL,分出水相。在有机相中加入 0.2 mL 氯化亚锡-抗坏血酸溶液,轻轻摇动,静置分层。弃去水相,加入 1 mL 无水乙醇,摇匀。有机相所呈蓝色不应深于标准比对溶液。

标准比对溶液按照下列数量的磷酸盐标准溶液(5.8.2.9)制备:

——E4 级、E5 级:0.5 mL;

——E1 级、E2 级、E3 级:0.1 mL。

用水稀释至 10 mL,与同体积试液同时同样处理。

5.9 铵盐质量分数的测定

5.9.1 原理

以游离的氨或铵离子等形式存在的铵氮与纳氏试剂反应生成黄棕色络合物,该络合物的色度与铵氮的含量成正比,可用目视比色法测定。

5.9.2 试剂

5.9.2.1 无氨的水。

5.9.2.2 无氨的氢氧化钠溶液:320 g/L。

5.9.2.3 硫酸溶液:1+100。

5.9.2.4 纳氏试剂。

5.9.2.5 铵(NH_4^+)标准溶液:0.1 mg/mL。

5.9.2.6 铵(NH_4^+)标准溶液:0.01 mg/mL。

量取 10.00 mL 铵标准溶液(5.9.2.5)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用时现配。

5.9.3 分析步骤

称取 10 g 试样,精确到 0.1 g,放入盛有 15 mL 无氨的水的支管蒸馏瓶中,用无氨的氢氧化钠溶液调节试液 pH 为 6~7(约 24 mL),用水稀释至约 140 mL。沿壁加入 5 mL 无氨的氢氧化钠溶液,加热蒸馏出 75 mL,用盛有 5 mL 硫酸溶液的 100 mL 比色管接收。向比色管中加入 3 mL 无氨的氢氧化钠溶液及 2 mL 纳氏试剂,用水稀释至 100 mL,摇匀,所呈黄色不应深于标准比对溶液。

标准比对溶液按照下列数量的铵标准溶液(5.9.2.6)制备:

- E4 级、E5 级:1.0 mL;
- E1 级、E2 级、E3 级:0.5 mL。

用水稀释至约 140 mL,与同体积试样溶液同时同样处理。

5.10 还原高锰酸钾物质质量分数的测定

5.10.1 试剂

高锰酸钾标准滴定溶液: $c(1/5\text{KMnO}_4)=0.01\text{ mol/L}$ 。

5.10.2 分析步骤

称取 64 g 试样,精确到 0.1 g,缓缓放入 90 mL 水中,冷却至 25 ℃,加入下列数量的高锰酸钾标准滴定溶液,摇匀,5 min 内粉红色不应消失。

- E4 级、E5 级:0.4 mL;
- E1 级、E2 级、E3 级:0.2 mL。

5.11 铝、砷、钡、硼、镉、钙、铬、钴、铜、金、铁、铅、锂、镁、锰、镍、钾、银、钠、铈、锡、钛、钒、锌、铂和铈质量分数的测定

5.11.1 通则

所有器皿均用(5+95)硝酸溶液浸泡 12 h 以上,然后用超纯水反复冲洗干净后使用。所用容量瓶、样品瓶和样品管应为全氟烷氧基树脂(PFA)或全氟乙烯丙烯共聚物(FEP)材质。

5.11.2 原理

电感耦合等离子体质谱仪由离子源和质谱仪两个主要部分构成。试样溶液经过雾化由载气送入等离子体炬焰中,经过蒸发、解离、原子化和电离等过程,转化为带正电荷的正离子,经离子采集系统进入质谱仪,质谱仪根据质荷比进行分离。对于一定的质荷比,质谱积分面积与进入质谱仪中的离子数成正比,即试样的浓度与质谱的积分面积成正比,通过测量质谱的峰面积来测定试样中元素的质量浓度。

5.11.3 试剂

5.11.3.1 硫酸溶液:1+16,使用金属离子质量浓度不大于 1 μg/L 的超纯硫酸配制。

5.11.3.2 硝酸溶液:1+99,使用金属离子质量浓度不大于 1 μg/L 的超纯硝酸配制。

5.11.3.3 铝、砷、钡、硼、镉、钙、铬、钴、铜、金、铁、铅、锂、镁、锰、镍、钾、银、钠、铈、锡、钛、钒、锌、铂、铈等多元素标准储备液:100 μg/mL,或选用其他浓度持证混合标准溶液或单一标准溶液。

5.11.3.4 多元素标准工作液:1 μg/mL。用硝酸溶液将多元素标准储备液(5.11.3.3)稀释 100 倍。

5.11.4 仪器

5.11.4.1 精密取样枪:量程分别为 100 μL、1 mL、5 mL。

5.11.4.2 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)。

5.11.5 环境条件

进行溶液配制及试样处理的实验室空气洁净度等级应不低于 GB 50073 中规定的 2 级,操作电感耦合等离子体质谱仪的实验室空气洁净度等级应不低于 GB 50073 中规定的 4 级。

5.11.6 分析步骤

5.11.6.1 仪器准备

点燃等离子体后,按照仪器使用说明书设置最佳工作条件。用质谱仪调谐溶液调整仪器的灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标,符合要求后进样测定。

5.11.6.2 工作曲线的绘制

5.11.6.2.1 取 6 只 100 mL 容量瓶,分别加入多元素标准工作液(5.11.3.4)0 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.00 mL,用硫酸溶液稀释至刻度,摇匀。此标准系列多元素质量浓度分别为 0 μg/L、1 μg/L、2 μg/L、4 μg/L、8 μg/L、10 μg/L。可根据试样中待测元素的含量,调整工作曲线的范围。

5.11.6.2.2 调整仪器的各项指标达到测定要求后,依次测定上述标准系列溶液中各元素的信号强度,以元素质量浓度(μg/L)为横坐标、信号强度为纵坐标,绘制工作曲线并计算回归方程,相关系数应不小于 0.995。

5.11.6.3 测定

称取 5 g 试样,精确到 0.01 g,缓缓放入盛有少量超纯水的 50 mL 容量瓶中,冷却至室温,用水稀释至刻度,摇匀。在与标准溶液系列同样的分析条件下测定试液中各元素的信号强度,同时进行空白试验。

5.11.7 试验数据处理

试样中各待测元素的质量分数(w_2),按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{\rho V' \times 10^{-6}}{m} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

w_2 ——各元素的质量分数,单位为微克每千克($\mu\text{g}/\text{kg}$);

ρ ——从工作曲线中查得被测元素的质量浓度,单位为微克每升($\mu\text{g}/\text{L}$);

V' ——试样溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的相对偏差应不大于 30%。

6 检验规则

6.1 电子级硫酸应由生产企业的质量检验部门按批进行检验,保证出厂产品符合本文件的要求。本文件所列的全部项目均为型式检验项目,其中硫酸的质量分数和铝、砷、钡、硼、镉、钙、铬、钴、铜、金、铁、铅、锂、镁、锰、镍、钾、银、钠、铈、锡、钛、钒、锌、铂、铋的质量分数为出厂检验项目。在正常生产情况下,每季度至少进行一次型式检验。

6.2 电子级硫酸按批检验,以每一储罐、每一合同批次或每一成交货批次为一批次。

6.3 电子级硫酸按 GB/T 6680 的规定进行采样,取样总量不应少于 1 L。将取得的试样混合均匀后,立即装入两个清洁、干燥、具塞的聚乙烯瓶中,瓶上应贴有标签,注明生产企业名称、产品名称、等级、批号、采样日期、采样者姓名等。一瓶用于检验,另一瓶应保存不少于 15 d,以备查用。

6.4 检验结果按 GB/T 8170 中规定的修约值比较法判定是否符合本文件。若检验结果有一项指标不符合本文件的要求,应重新自贮罐中取两倍量样品进行复验,复验结果即使只有一项指标不符合本文件的要求,则整批产品为不合格。

7 标志、标签

7.1 每批出厂的电子级硫酸包装容器上应有清晰的符合 GB 190 规定的“腐蚀性物质”标志。

7.2 每批出厂的电子级硫酸均应附有质量证明书或产品合格证,内容包括:生产企业名称、地址、产品名称、产品等级、生产日期或批号、本文件编号等。

8 包装、运输和贮存

8.1 电子级硫酸按照 GB 15346 的规定进行包装,包装材质可为高密度聚乙烯(HDPE)或其他不会对电子级硫酸产生二次污染的材料,也可按用户要求包装。

8.2 电子级硫酸在运输中,应保证包装密封、防暴晒、雨淋,搬运时轻拿轻放。

8.3 电子级硫酸应储存于阴凉、通风良好的库房,与易燃和可燃物、还原剂、碱类、金属粉末等分开存放,不应混贮。远离热源,不与明火接近。

9 安全

硫酸是一种强酸,具有强腐蚀性、灼伤性,操作时应穿戴防护眼镜、手套和防护服,工作现场应备有应急水源。