

ICS 13.030.99

Z 00

团体标准

T/SICA 001-2020

钛白粉用集成电路制造行业废硫酸

Waste sulfuric acid in titanium dioxide manufacturing industry

(发布稿)

2020-04-30发布

2020-06-01实施

上海市集成电路行业协会 发布

目 录

前 言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 要求.....	1
4 试验方法.....	2
5 检验规则.....	5
6 标志、包装、运输、贮存.....	5
7 安全要求.....	6

前 言

本标准针对钛白粉企业利用集成电路制造企业产生的废硫酸,提供规范化与标准化的科学依据。

本标准由上海华虹宏力半导体有限公司、上海彭博钛白粉有限公司共同提出。

本标准由上海市集成电路行业协会归口管理。

本标准起草单位:上海市集成电路行业协会、上海华虹宏力半导体制造有限公司、中芯国际集成电路制造(上海)有限公司、上海华力集成电路制造有限公司、台积电(中国)有限公司、上海积塔半导体制造有限公司、上海彭博钛白粉有限公司。

本标准首期承诺执行单位:中芯国际集成电路制造(上海)有限公司、中芯南方集成电路制造有限公司、上海华力微电子有限公司、上海华力集成电路制造有限公司、华虹宏力半导体制造有限公司、上海积塔半导体制造有限公司、台积电(中国)有限公司、上海新进半导体有限公司、上海新进芯微电子有限公司、上海彭博钛白粉有限公司。

本标准主要起草人:徐伟、陶金龙、石建宾、何姚军、张大炜、付笃、姚弘珏、孙茜、蔡静莉、孟现隆。

本标准由上海市集成电路行业协会团体标准制定委员会负责解释。

本标准于2020年5月首次发布。

钛白粉用集成电路制造行业废硫酸

1 范围

本标准规定了在用硫酸法工艺生产钛白粉时,采用集成电路制造行业废硫酸的要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输、贮存、安全要求。

本标准适用于钛白粉生产用的集成电路制造清洗工艺所产生的废硫酸(以下简称“硫酸”)。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注明日期的引用文件,仅注明日期的版本适用于本文件。凡是不注明日期的引用文件,其最新版本适用于本文件。

GB 190-2009	危险货物包装标志
GB/T 534-2014	工业硫酸
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药品的制备
GB/T 610	化学试剂 砷测定通用方法
GB/T 6680	液体化工厂品采样通则
GB/T 6682-2008	分析实验室用水规格和实验方法
GB/T 8170	数值修改规则与极限数值的表示和判定
GB 5009.226-2016	食品安全国际标准

3 要求

3.1 外观

硫酸为无色或淡黄色透明液体,无明显可见沉淀和悬浮物。

3.2 技术要求

硫酸质量应符合表 1 的规定。

表 1

性能	指标
硫酸 (H ₂ SO ₄) W/ % ≥	60
过氧化氢 (H ₂ O ₂) W/ % ≤	0.5
铁 (Fe) W/ % ≤	0.002

透明度/mm	≥	100
色度		不深于标准色度
灰分 W/ %	≤	0.01
砷 (As) W/ %	≤	0.001
铅 (Pb) W/ %	≤	0.02

4 试验方法

本标准中所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和符合GB/T 6682-2008中规定的三级水。

试验中所需标准溶液、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的规定制备。

4.1 外观

量取50mL试样，注入50mL比色管中，以水作为参比溶液，沿比色管直径对光目视测定。

4.2 硫酸质量百分数的测定

按GB/T 534--2014 第5.2条规定的方法测定。

4.3 过氧化氢的测定——钛盐比色法、高锰酸钾滴定法、硫酸铈滴定法

4.3.1 钛盐比色法

4.3.1.1 原理

过氧化氢在酸性溶液中，与钛离子生成稳定的橙色络合物，在430nm下，吸光度与水样中过氧化氢浓度成正比，用比色法测定样品中的过氧化氢的浓度。

4.3.1.2 试剂和材料

- 30%过氧化氢溶液
- 硫酸
- 草酸钾钛
- 高锰酸钾

4.3.1.3 仪器和设备

- 电子天平：感量为0.01 g
- 分光光度计：配10 mL比色皿

4.3.1.4 试剂配制

4.3.1.4.1 钛溶液制备

取272 mL 硫酸缓慢加入约300 mL水，冷却至室温，加入35.4g 草酸钾钛使其溶解并定容至1L。

4.3.1.4.2 标准溶液配制

按GB 5009.226-2016 第10.3 条规定的方法配制。

4.3.1.5 分析步骤

4.3.1.5.1 标准曲线的制作

取过氧化氢标准溶液至具塞比色管中,加水定容,分别稀释至 0 mg/L、0.5 mg/L、1mg/L、5mg/L、10 mg /L、20 mg/L。分别取上述浓度的过氧化氢溶液 8 mL置于10 mL比色皿中,各加入钛溶液 2 mL,放置10分钟,以空白管调节零点,于400nm处测量吸光度。以标准系列的过氧化氢浓度(mg/L)对吸光度绘制标准曲线。

4.3.1.5.2 水样浓度的测定

取8 mL水样置于10 mL比色皿中,加入钛溶液 2 mL,放置10分钟,以空白管调节零点,于400nm处测量吸光度。

分析结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示。

4.3.1.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

4.3.1.7 其它

本方法的检出限为0.1 mg/L,高浓度水样可稀释后测量。

水样中的氟离子会有负干扰,水样呈黄色时会干扰,可以用混凝预处理和过滤方式去除,也可用未添加试剂之样品空白扣除。

4.3.2 高锰酸钾滴定法

4.3.2.1原理

在强酸性条件下,高锰酸钾标准溶液与过氧化氢发生氧化还原反应,根据高锰酸钾标准滴定溶液的消耗量,计算过氧化氢的含量。高锰酸钾标准溶液与过氧化氢反应方程式如下:



4.3.2.2 试剂和材料

- 高锰酸钾

4.3.2.3 仪器和设备

- 自动滴定仪
- 分析天平,精确至0.0001g
- PP烧杯,100mL

4.3.2.4 分析步骤

称量干燥后的100mL PP烧杯,重量归零。加入约1.5~2g待测样品,称重并将重量输入自动滴定仪,精确至0.0001g。用水稀释至约60mL,轻轻摇匀后放入磁子。样品放在自动电位滴定仪上,开始滴定,观察显示屏电位变化。待电位发生突跃后,滴定自动停止,这时观察

样品已变微红色。直接在自动电位滴定仪上读取测试结果。处理废液，清洗烧杯并整理现场。

4.3.2.5 计算公式（仪器自动给出结果无须手动计算）

$$H_2O_2 \% = \frac{C \cdot V \cdot 0.01701}{M} \times 100\%$$

C——KMnO₄浓度, mol/L; V——滴定所用的KMnO₄体积, mL; M——双氧水称取的重量, g

4.3.3 硫酸铈滴定法

4.3.3.1 原理

在强酸性条件下，硫酸铈标准液与过氧化氢发生氧化还原反应，根据硫酸铈标准滴定溶液的消耗量，计算过氧化氢的含量。硫酸铈标准液与过氧化氢反应方程式如下：



4.3.3.2 试剂和材料

- 硫酸铈

4.3.3.3 仪器和设备

- 自动滴定仪
- 分析天平，精确至0.0001g
- PP烧杯, 100mL

4.3.3.4 分析步骤

称量干燥后的100mL PP烧杯，重量归零。加入约2.5-5g待测样品，称重并将重量输入自动滴定仪，精确至0.0001g。用水稀释至约60mL，轻轻摇匀后放入磁子。样品放在自动电位滴定仪上，开始滴定，观察显示屏电位变化。待电位发生突跃后，滴定自动停止，这时观察样品已变浅黄色。直接在自动电位滴定仪上读取测试结果。处理废液，清洗烧杯并整理现场。

4.3.3.5 计算公式（仪器自动给出结果无须手动计算）

$$H_2O_2 \% = \frac{C \cdot V \cdot M}{2000m} \times 100\%$$

C——Ce(SO₄)₂浓度, mol/L; V——滴定所用的Ce(SO₄)₂体积, mL; M——H₂O₂摩尔质量, g/mol; m——样品质量, g。

4.4 铁(Fe)质量分数的测定

按GB/T 534-2014 第 5.5 条规定的方法测定。

4.5 透明度的测定

按GB/T 534-2014 第 5.9 条规定的方法测定。

4.6 色度的测定

按GB/T 534-2014 第 5.10 条规定的方法测定。

4.7 灰分质量分数的测定

按GB/T 534-2014 第 5.4 条规定的方法测定。

4.8 砷 (As) 质量分数的测定

按GB/T 534-2014 第 5.6 条规定的方法测定。

4.9 铅 (Pb) 质量分数的测定

按GB/T 534-2014 第 5.7 条规定的方法测定。

5 检验规则

5.1 组批

检验以批为单位。每批数量以每周生产量计。

5.2 取样

产品按 GB/T 6680 规定进行采用，每批采取总样品量不得少于500mL，混匀后将样品装于清洁、干燥、具磨口塞的玻璃瓶中，瓶上贴上标签，并注明产品名称、批号、类别、取样日期和取样人姓名等。

5.3 出厂检验

出厂检验按要求中规定的外观和硫酸质量百分数进行逐批检验。

5.4 型式检验

型式检验按本标准要求中规定的全部项目进行检验。型式检验每季度进行一次。

5.5 判定规则与复验

产品按照GB/8170规定来进行，当检验结果全部符合项目标准要求时，则判定该批为合格品。若检验结果有一项不符合标准要求时，应重新自该批产品中取双倍试样，对该不合格项目进行复验。若复验结果符合本标准要求时，则判定该批为合格品；反之，则为不合格品。

5.6 仲裁检验

当供需双方对产品质量发生异议时，由供需双方协商解决，或由供需双方商定的法定质量检验机构进行仲裁检验。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 标志

每批废硫酸随车应有清晰的符合GB 190-2009中规定的“腐蚀品”标志，除此之外，还应包括下列内容：

- 企业名称
- 企业地址
- 外运日期
- 浓度
- 重量

6.2 包装

硫酸装于专用的衬塑槽车内，不得渗漏。槽车应定期检查清理。

6.3 运输

硫酸在运输过程中，严禁在槽车附近抽烟或动用明火。应防止烈日暴晒和猛烈撞击，并经常检查，确保不漏。

6.4 贮存

硫酸宜贮存在避光阴凉处，单独存放于低温干燥通风的地方。贮存过程中远离过热器（如蒸汽管线、散热器）、火源和易反应物，不得与各种酸、碱、氧化剂、可燃物、有毒物品混贮。

7 安全要求

7.1 硫酸是一种强酸，具有腐蚀性、灼伤性，操作时必须穿戴防护眼镜、手套和防护服，工作现场应备有应急水源。

7.2 严格遵守国家有关消防、危险品的安全条例。

7.3 硫酸应避免与有机物、碱、金属粉末接触。
