

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 948—20XX
代替YS/T 948-2014

再生镓原料

Gallium recovery material

(送审稿)

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。

本文件代替 YS/T 948-2014《镓废料》。本文件与 YS/T 948-2014 相比，除结构调整和编辑改动外，主要技术内容变化如下：

- a) 更改了标准名称，由“镓废料”更改为“再生镓原料”；
- b) 增加了规范性引用文件 GB/T 6679 固体化工产品采样通则和 YS/T 520 镓化学分析方法；
- c) 更改了适用范围：适用于从含镓物料的生产、加工、使用过程中产生的可回收的再生镓原（见 1,2014 年版 1）
- d) 增加了术语和定义（见第 3 章）；
- e) 更改了分类表及内容（见表 1，见 2014 年版 3 表 1）；
- f) 增加了化学成分要求（见表 2）；
- g) 增加了外观质量的要求（见 6）；
- h) 更改了试验方法（见 6,2014 年版 5）
- i) 增加了检验项目（见 7.3）；
- j) 更改取样和制样的内容（见 7.4，2014 年版的 6.3）；
- k) 增加了检验结果的判定（见 7.5）；
- l) 质量证明书更改为随行文件（见 8.4,2014 年版的 7.4）。
- m) 增加了附录 A(见附录 A)；
- n) 增加了附录 B（见附录 B）；

本标准由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件起草单位：江西格林循环产业股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、上海交通大学、中铝矿业有限公司、中金岭南有色金属股份公司韶关冶炼厂。

本文件起草人：郭苗苗、朱赞芳、格林美、上海交大、中铝、韶冶、先导、格林美、上海交大、中铝、韶冶

再生镓原料

1 范围

本文件规定了再生镓原料的分类、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存、随行文件和订货单内容。

本文件适用于从含镓物料的生产、加工、使用过程中产生的可回收的再生镓原料。

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/T 6679 固体化工产品采样通则

YS/T 520 镓化学分析方法

3 术语和定义

3.1 再生镓原料 Gallium renewable raw material

在镓或镓合金或镓化合物的生产、加工和使用过程中产生的，镓金属可再次提取使用的含镓物料。

4 分类

镓原料按来源分为三类，其存在形态和主要来源要求见下表 1：

表1 再生镓原料的类别和存在形态及主要来源

类别	存在形态	主要来源
再生纯镓原料	镓以单质形式存在的再生镓原料	包括镓粉、镓粒、镓锭、镓棒、海绵镓、液相外延残余镓及合成残余料等，颜色呈镓金属的银灰色或灰黑色等。
再生镓化合物原料	镓以化合态等形式存在的再生镓原料	包括氮化镓、砷化镓、铍化镓等半导体类等含镓半导体材料的头尾料、碎料、不合格品、切磨抛外延泥料等及加工使用的余料残料下脚料等，含镓类 LED 及荧光粉生产加工使用的余料或不合格品，含镓类太阳能材料生产加工使用的余料残料下脚料或不合格品，氧化镓类太阳能材料生产加工使用的余料或残靶或不合格品等，纯度较高的镓化合物如氧化镓、硝酸镓、氢氧化镓的使用余料或不合格品等。
再生镓合金原料	镓以合金态存在的再生镓原料	包括镓镁合金的加工使用余料或不合格品等，铜镓合金或铜铟镓硒类合金的加工余料或不合格品等，铜铟镓硒靶材使用余料或残靶或不合格品等，含镓低熔点合金如镓铟锡合金的加工余料或不合格品等。

5 技术要求

5.1 再生镓原料的化学成分应符合表2的规定。

表2 再生镓原料的化学成分

类别	品级	化学成分（质量分数），%		
		Ga	H ₂ O	AS
再生纯镓原料	/	≥90~99.99	≤1	≤0.1
再生镓化合物原料	一级	≥60~90	≤5	≤0.1
	二级	≥30~60	≤30	≤55
	三级	≥0.6~30	≤30	≤55
再生镓合金原料	一级	≥60~90	≤1	≤0.1
	二级	≥30~60	≤1	≤0.1
	三级	≥3~30	≤1	≤0.1

6 外观质量

再生镓原料呈粉泥状、粒状、碎屑状、块状、筒状等，可允许少量颜色差异，无外来夹杂物。

7 试验方法

7.1 再生镓原料中水分的测定：在 105 °C 恒温干燥箱烘干至恒重进行测定，检测方法见附件 A。

7.2 再生镓原料中镓含量的测定参照附录 B 或双方协商的方法进行。

7.3 再生镓原料的表面质量采用目视法检查。

8 检验规则

8.1 检查和验收

8.1.1 产品应由供方技术监督部门进行检验，保证产品的质量符合本文件（或订货合同）的规定，并填写质量证明书。

8.1.2 需方应对收到的产品按本标准的规定进行检验。如检验结果与本标准（或订货合同）的规定不符，应在收到产品之日起 1 个月内向供方提出，由供需双方协商解决。如需仲裁，仲裁取样应在需方由供需双方共同进行。

8.2 组批

产品应成批提交检验，每批应由同一级别的产品组成，批重不限。

8.3 检验项目

供需双方应对再生镓原料的水分、化学成分、表面质量进行检验。

8.4 取样和制样

8.4.1 取样：

粉状再生镓原料用钢制插钎在包装单元上从上到下插钎 5 点，将每个包装单元的样品混匀，然后根据每个包装单元的净重组合成一个不小于 600g 的原始综合样。

8.4.2 制样：

将原始综合样品全部置于干燥盘内，按照附录 A 的方法检测水分，将干燥后的样品全部破碎后全部过 100 目筛网，用网格法挑取 3 份样品，样品由供需双方各执一份，另一份样品由供需双方签字后作为仲裁样品由需方保留。

8.4.3 其他形状的再生镓原料的取制样方法可由供需双方商定，样品由供需双方各执一份，另一份样品由供需双方签字后作为仲裁样品由需方保留。

8.5 检验结果的判定

若再生镓原料的化学成分有一项不符合表1中的规定时，降为下一级，不符合第四级时判定为不合格品。

9 标志、包装、运输、贮存及随行文件

9.1 再生镓原料应包装后交货，一般的包装要求为袋装或铁桶装，每个包装单元的重量不大于 500Kg；也可由供需双方商定包装方式、尺寸和重量；包装要求在订货单（或合同）中注明。

9.2 包装上应注明供方名称、再生镓原料名称、等级、净重、毛重、批号、出厂日期和“防潮、防倒置”等标志。

9.3 产品不得同酸、碱、氧化剂等混装、混贮，应防潮。

9.4 每批产品应附上随行文件，应包括：

- a) 供方名称；
- b) 产品名称；
- c) 等级（或代号）；
- d) 批号、净重、件数；
- e) 本文件编号；
- f) 出厂日期。

10 订货单内容

本文件所列材料的订货单应包括下列内容：

- a) 产品名称；
- b) 要求；
- c) 数量；
- d) 本文件编号；
- e) 其他。

附录 A

再生镓原料水分量的测定 重量法

A.1 范围

本部分规定了再生镓原料中水分的测定方法。

本部分适用于再生镓水分的测定。其测定范围：0.5 %~25 %。

A.2 方法提要

称取一定量的样品，置于干燥盘中，在105°C±5°C中烘干，由此计算出样品中的水分含量。

A.3 仪器

A.3.1 分析天平：感量10 mg

A.3.2 恒温干燥箱：温度可以稳定在105°C±5°C，同时干燥箱不能干燥其他物料。

A.3.3 干燥盘

A.4 试样

试样需均匀、干燥、密封完好。

A.5 分析步骤

A.5.1 试料

将8.4取的样品全部称重，精确至0.01 g。

A.5.2 将试料（5.1）置于已在105°C±5°C恒重并称重的搪瓷或其他材质的干燥盘内，放入恒温干燥箱中，105°C±5°C下干燥4小时后取出，在干燥器冷却20分钟，称重，再放入干燥箱中，105°C±5°C下干燥2小时后取出，在干燥器冷却20分钟，称重，如此反复直至干燥恒重（前后质量不大于0.5克即可视为恒重）。

A.6 分析结果的计算

水分结果以 $\omega_{\text{水分}}\%$ 表示，按公式（1）计算：

$$\omega_{\text{水分}}\% = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_2 —— 恒重后烘样盘和样品的质量（g）；

m_1 —— 烘干前烘样盘和样品的质量（g）；

m —— 试料质量（g）。

所得结果表示至小数点后第2位。

A.7 精密度

A.7.1 重复性

在重复性条件下获得两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不大于重复性限（ r ），以大于重复性限（ r ）的情况不超过5%为前提，重复性限（ r ）按表1数据采用线性内插法或外延法求得：

表 1 重复性

ω 水分 / %	0.5	5.00	10.00	15.00	25.00
r / %	0.15	0.25	0.30	0.35	0.50

A.7.2 再现性

在再现性条件下获得两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不大于重复性限（ R ），以大于重复性限（ R ）的情况不超过5%为前提，重复性限（ R ）按表2数据采用线性内插法或外延法求得：

表 2 再现性

ω 水分 / %	0.5	5.00	10.00	15.00	25.00
R / %	0.15	0.30	0.40	0.35	0.55

附录 B

再生镓原料镓含量的测定 EDTA 容量法

B.1 范围

本部分规定了再生镓原料中镓含量的测定方法。

本部分适用于砷化镓、镓镁合金、纯镓等再生镓原料中镓的测定。其测定范围：10.0 %~99.9%。

B.2 方法提要

称取一定量的样品，置于烧杯中，用王水溶解，加入EDTA溶液，用锌标准溶液滴定过量的EDTA标准溶液，由此计算出镓含量。

B.3 试剂或材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级水。

3.1 盐酸(AR) $\rho = 1.18$ 克/毫升

3.2 盐酸溶液：1+1

3.3 六次甲基四胺

3.4 六次甲基四胺缓冲溶液（PH \approx 5.5）

3.5 EDTA溶液（0.05mol/L）

3.6 二甲酚橙指示剂溶液（0.5%）

3.7 硝酸(AR) $\rho = 1.4$ 克/毫升

3.8 氢氧化钠溶液（20%）

3.9 氨水（1+1）

3.10 氟化铵

3.11 镓标准溶液：称取0.6g 的纯镓（99.99%）（精确到0.0001g），加入20ml王水加热溶解，冷却后用水定容至200ml的容量瓶中，此镓标准溶液的浓度计为 C_{Ga} 。

3.12 锌标准溶液（0.05mol/L）

配制：称取6.15克ZnO(99.99%)，加入20毫升盐酸（3.1），溶解，蒸干，取下冷却，加入50毫升水，两滴盐酸（3.2），溶解后取下冷却，转入1000毫升容量瓶中，用水定容。

标定：移取10.00ml（即为 V_1 ）镓标准溶液，用移液管准确加入25.00 ml EDTA标准溶液（3.3），加入2g六次甲基四胺（3.3），2滴二甲酚橙指示剂（3.6），加入氨水（3.9）调节溶液颜色刚好变为紫色，再用盐酸（3.2）使溶液恢复黄色，加入10ml的六次甲基四胺缓冲溶液（3.4），用锌标准溶液

滴定溶液至微红色即为终点，记录消耗锌标准溶液的体积为 V_2 。同时做试剂空白试验记录消耗的锌标准溶液体积为 V 。

$$\text{锌标准溶液的实际浓度 } C = C_0 \times V_1 / [69.723 \times (V - V_2) \times 1000]$$

式中 C ——标定后的锌标准溶液的准确浓度 (mol/ml), 保留四位有效数字;

C_{Ga} ——镓标准溶液的浓度 (mg/ml);

69.723—镓的原子量;

V_1 ——移取镓标准溶液的体积 (ml);

V ——标定锌标准溶液空白消耗的标准溶液体积(ml)。

V_2 ——标定锌标准溶液样品镓消耗的标准溶液体积(ml)。

计算结果保留四位有效数字，数值修约按GB/T 8170的规定进行。

B.4 试样

试样在 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 下干燥2h。

B.5 分析步骤

B.5.1 试料

称取0.6g试样，精确至0.0001 g, 计为 m 。

B.5.2 平行试验

独立地进行两次测定，取其平均值。

B.5.3 空白试验

随同试料做空白试验，消耗 EDTA 标准滴定溶液体积记为 V_0 。

B.5.4 测定

B.5.4.1 样品置于 250 毫升三角烧杯中，加 20ml 王水，低温加热至样品完全溶解，冷却后定容至 100ml 容量瓶中。

B.5.4.2 移取 10.00ml 样品溶液(可根据镓含量调整移取的溶液体积)，用移液管准确加入 25.00ml 的 EDTA 溶液 (3.5)，加入 2g 六次甲基四胺 (3.3)，2 滴二甲酚橙指示剂 (3.6)，用氨水 (3.9) 调节溶液颜色刚好变为紫色，再用盐酸 (3.2) 使溶液恢复黄色，加入 0.1g 氟化铵 (3.10)，加入 10ml 六次甲基四胺缓冲溶液 (3.4)，用锌标准溶液滴定溶液至微红色即为终点，记录消耗锌标准溶液的体积为 V_3 。同时做试剂空白试验记录消耗的锌标准溶液体积为 V_0 。

B.6 试验数据处理

镓含量以镓的质量分数 w_{Ga} 记, 按公式 (2) 计算:

$$w_{Ga} = \frac{c \cdot (V_0 - V_3) \times 69.723 \times 10^{-3}}{m} \times K \times 100\% \quad \text{-----(2)}$$

式中:

C —— 锌标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

V_0 —— 测定时, 滴定空白溶液消耗锌标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

V_3 —— 测定时, 滴定试料溶液所消耗锌标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

K —— 测定时, 试料定容的体积和分取试液的体积的比值;

m —— 试料的质量, 单位为克 (g);

69.723 —— 镓的摩尔质量, 单位为克每摩尔 (g/mol)。

结果保留两位小数, 数值修约按GB/T 8170的规定进行。

B.7 精密度

B.7.1 重复性

在重复性条件下获得两次独立测试结果的测定值, 在以下给出的平均值范围内, 这两个测试结果的绝对差值不大于重复性限 (r), 以大于重复性限 (r) 的情况不超过5%为前提, 重复性限 (r) 按表1数据采用线性内插法或外延法求得:

表 1 重复性

$W_{Ga}/\%$	10.0	30.0	50.0	70.0	99.9
$r/\%$	0.15	0.25	0.30	0.35	0.40

B.7.2 再现性

在再现性条件下获得两次独立测试结果的测定值, 在以下给出的平均值范围内, 这两个测试结果的绝对差值不大于重复性限 (R), 以大于重复性限 (R) 的情况不超过5%为前提, 重复性限 (R) 按表2数据采用线性内插法或外延法求得:

表 2 再现性

$W_{Ga}/\%$	10.0	30.0	50.0	70.0	99.9
$R/\%$	0.15	0.30	0.35	0.38	0.40