

ICS 77.150.99

CCS H 66

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXXX-XXXX

粗氢氧化镓

Crude gallium hydroxide

(审定稿)

202X-XX-XX发布

202X-XX-XX实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

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。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TCxxx）提出并归口。

本文件起草单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂。

本文件参加起草单位：深圳市中金岭南有色金属股份有限公司丹霞冶炼厂、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、矿冶科技集团、广东省科学院资源利用与稀土开发研究所、江西理工大学，广州华储有色金属有限公司、江西恩凯金属科技有限公司、成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司、广西华银铝业有限公司。

本文件主要起草人：张伟、高艳芬、杨平、李尚卷、谢爱城、邓磊、张俊峰、汪胜东、张珞、段丽娟、刘付朋、李裕、李宗樑、朱赞芳、岑春笋、姜洋、毛寒成、高远、李城、苗海志、秦治峰、蒋涛、吴志华。

粗氢氧化镓

1 范围

本文件规定了粗氢氧化镓的分类、技术要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存及随行文件和订货单内容。

本文件适用于从铅锌、铝等有色金属冶炼过程中提取的粗氢氧化镓产品。

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，仅注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/T6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 3884.18-2023 铜精矿化学分析方法 第 18 部分：砷、锑、铋、铅、锌、镍、镉、钴、铬、氧化铝、氧化镁、氧化钙含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

3 术语和定义

3.1 粗氢氧化镓 crude gallium hydroxide

含镓的伴生矿物在加工冶炼过程中被逐步富集，通过浸出、萃取或树脂交换、中和沉淀等工艺得到的粗氢氧化镓。

4 分类

产品根据主含量分为两个品级：一级品、二级品。

5 技术要求

5.1 化学成分

粗氢氧化镓化学成分应符合表 1 的规定。需方如对产品的化学成分有特殊要求时，可由供需双方协商确定并在订货单中注明。

表1 化学成分（质量分数%）

品级	Ga 含量	As 含量
一级品	≥ 30.0	≤ 0.2
二级品	15.0-30	≤ 0.5

5.2 水分

产品的水分含量由供需双方协商确定。

5.3 外观质量

产品呈灰白、土黄色块状，颜色均匀，无目视夹杂物。

6 试验方法

6.1 产品水分含量的测定按附录 A 规定进行。

6.2 产品化学成分的测定按附录 B 的规定进行。

6.3 产品外观质量采用目视法检验。

7 检验规则

7.1 检验和验收

7.1.1 产品由供方进行检测，保证产品质量符合本文件及订货单的规定，并填写随行文件。

7.1.2 需方可对收到的产品按本文件的规定进行检验。如检验结果与本文件或订货单的规定不符时，应在收到产品之日起一个月内以书面形式向供方提出，由供需双方协商解决。如需仲裁，仲裁取样应由供需双方在需方共同进行。

7.2 组批

产品应成批提交验收。每批应由同一品级的产品组成，每批重量不大于 10t。

7.3 检验项目、取样规定

产品应进行化学成分、水分、外观质量的检验，具体详见表 2。

表 2 取样规定

检验项目	取样规定	要求的章节号	检验的章节号
化学成分	逐袋采样。用长度适配产品包装袋的取样钎进行取样。用取样钎从中心及周边四点，随机均匀分布，从上往下垂直插至袋底部。将取得的样品混匀，再用插钎随机均匀插取 3 个不少于 1000g 样品。1 份封存备用，2 份测定水分。将烘干的样品破碎至过 0.125mm 筛网，再分为三份，每份不少于 50g。	5.1	6.1
水分		5.2	6.2
外观质量	逐袋	5.3	6.3

7.4 检验结果判定

7.4.1 水分检验结果不符合供需双方约定要求时，判定该批产品不合格；未约定具体要求时，不做水分合格性判定。

7.4.2 化学成分检验结果不合格时，判定该批产品不合格。

7.4.3 外观质量检验不合格时，判该袋产品不合格。

8 标志、包装、运输、贮存和随行文件

8.1 标志

产品外包装上宜附有以下内容：

- a) 产品名称；
- b) 批号；
- c) 净重；
- d) 供方名称；
- e) 产地；
- f) 出厂日期；
- g) 其他。

8.2 包装、运输与贮存

8.2.1 产品采用内衬塑料袋、外层编织袋的方式包装。需方对包装有特殊要求时，由供需双方协商确定。

8.2.2 运输及贮存过程中，不应与酸、碱等化学品混运或混贮。

8.3 随行文件

每批产品应附有随行文件，其中除应包括供方信息、产品信息、出厂日期或包装日期外，还宜包括：

- a) 质量证明书：
 - 检验项目及其结果或检验结论；
 - 批号；
 - 检验日期；
 - 检验员签名或盖章。
- b) 产品使用说明：正确搬运、使用、贮存方法等；
- c) 其他。

9 订货单内容

- a) 需方可根据自身的需要，在订购本文件所列产品的订货单内，列出如下内容：
- b) 产品名称；
- c) 本文件编号；
- d) 品级；
- e) 化学分的特殊要求；
- f) 数量；
- g) 其他。

附录A
(规范性)

粗氢氧化镓 水分含量的测定 重量法

警示—使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

A.1 范围

本文件规定了粗氢氧化镓中水分的测定方法。
本文件适用于粗氢氧化镓中水分的测定。

A.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/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定。

A.3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

A.4 原理

将一定量的试料置于烘箱内，在 $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下加热烘干至恒重，测定干燥后试料减少的质量，计算水分的含量。

A.5 仪器设备

A.5.1 电子天平：量程不小于 2000g，精度不低于 0.1g。

A.5.2 电热恒温干燥箱：温度可控制在 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 。

A.5.3 盛样盘：表面光滑、清洁不锈钢金属盘或搪瓷盘 常见规格。

A.7 试验步骤

A.7.1 试料

称取试料 $1000\text{g} \pm 100\text{g}$ ，精确至 0.1g。

A.7.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

A.7.3 测定

A.7.3.1 迅速将测试部分（A.7.1）平铺于已干燥并恒重的盛样盘（ m_1 ）中。记录盛样盘和试料的总质

量 (m_2)。

A.7.3.2 将盛有试料的盛样盘置于 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 电热恒温干燥箱 (A.5.2) 中烘干超过24h。

A.7.3.3 取出后放在具有隔热垫的天平上趁热称重,再放入电热恒温干燥箱 (A.5.2) 中烘干2h,反复操作,前后两次称重之差不大于0.5g即视为质量恒重,记录盛样盘和试料总质量 (m_3)。

A.8 试验数据处理

按公式 (B.1) 计算试料中被测元素的含量,以质量分数 $\omega_{\text{水}}$ 计,数值以%表示:

$$\omega_{\text{水}} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

m_2 ——干燥前试料和盛样盘的总质量,单位为克 (g);

m_3 ——干燥后试料和盛样盘的总质量,单位为克 (g);

m_1 ——已恒重的盛样盘的质量,单位为克 (g)。

计算结果应表示至小数点后两位。

附录B (规范性)

粗氢氧化镓中镓含量的测定 Na₂EDTA滴定法

警示—使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

B.1 范围

本文件描述了 Na₂EDTA 滴定法测定粗氢氧化镓物料中镓的方法。

本文件适用粗氢氧化镓物料中镓含量的测定，测定范围：5%~57.75%。

B.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/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法。

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定。

B.3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

B.4 原理

试料用氟化铵、盐酸、硝酸溶解，加入氢氧化钠溶液，将铁、铅、镉、铜、稀土等杂质以沉淀形式与镓分离，加入 Na₂EDTA 溶液与镓络合并过量，以二甲酚橙为指示剂，用锌标准滴定溶液返滴定。

用电感耦合等离子体发射光谱仪测定滤液中的锌、钪含量及沉淀中残留的镓含量，扣除溶液中的锌、钪计算的镓含量，加上沉淀中的镓含量，由此计算得到样品的镓含量。

B.5 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯及以上的试剂和符合 GB/T6682 规定的三级及三级以上蒸馏水或纯度相当的水。

B.5.1 盐酸（ $\rho=1.19\text{g/mL}$ ）。

B.5.2 硝酸（ $\rho=1.42\text{g/mL}$ ）。

B.5.3 盐酸（1+1）。

B.5.4 六次甲基四胺缓冲溶液（ $\text{pH}=5.5\sim 6.0$ ）：200g六次甲基四胺和25mL盐酸用水溶解后定容至1L。

B.5.5 氟化铵溶液（200g/L）。

B.5.6 氢氧化钠溶液（200g/L）。

B.5.7 氢氧化钠溶液（0.5%）。

B.5.8 氯化铁溶液：称取1.16g氯化铁，加入50mL水，加入5mL盐酸（B.5.3），溶解后定容于100mL容量瓶中。

B.5.9 氯化钠溶液（10g/L）。

B.5.10 Na₂EDTA 标准溶液（0.05 mol/L）。

B.5.11 镓标准贮存溶液：称取 0.5g 的金属镓（ $\omega_{Ga} \geq 99.99\%$ ，准确到 0.0001g，称样量记作 W）于 250mL 三角烧杯中，加入 20mL 王水低温溶解，蒸发至溶液不超过 5mL，加入 50mL 水，溶液冷却后用少量水冲洗定量转移到 250mL 容量瓶中，以水定容，摇匀，此时溶液中 1mL 含 2mg 镓。

B.5.12 镓标准溶液：准确移取 5mL 镓标准贮存溶液（B.5.11）于 200mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液每 1mL 含 50ug 镓。

B.5.13 锌标准溶液（0.05mol/L）。

配制：称取约 8.14g 氧化锌于 250mL 三角烧杯中，加少量水润湿，缓慢加 30mL 盐酸（B.5.1）加热溶解，加入 100mL 水，用氢氧化钠溶液（B.5.6）和盐酸溶液（B.5.3）调溶液 pH 至 1.5 左右，然后转移至 2000mL 容量瓶，冷却，定容。

标定：准确移取 25.00mL 镓标准贮存溶液（B.5.11）于 250mL 三角烧杯中，准确加入 25.00mL Na₂EDTA 溶液（B.5.10），加入 2 滴酚酞溶液（B.5.19），用氢氧化钠溶液（B.5.6）调节至微红色，用盐酸（B.5.3）调节至红色完全消失并过量 3 滴左右，加热煮沸 3min，冷却，加入 2 滴二甲酚橙指示剂（B.5.18），加入 20mL 六次甲基四胺缓冲溶液（B.5.4），用锌标准溶液滴定至溶液由黄色变为紫红色终点。记录消耗锌溶液的体积为 V_1 。同时做试剂空白试验（除用水代替镓标准贮存溶液（B.5.11）外，其余步骤和标定步骤一致），记录消耗的锌溶液体积为 V_0 。

锌溶液的实际摩尔浓度按照下式（B.1）计算：

$$C_{Zn} = \frac{W \times 25}{69.72 \times 250 \times (V_0 - V_1)} \times 1000 \dots\dots\dots (B.1)$$

式中，

W——称取的镓质量（g）；

69.72——镓的原子量；

V_1 ——滴定镓消耗的锌溶液体积（mL）；

V_0 ——滴定空白消耗的锌溶液体积（mL）；

C_{Zn} ——标定后的锌准确浓度（mol/L），保留四位有效数。

B.5.14 锌标准贮存溶液：称取0.5000g金属锌（ $\omega_{Zn} \geq 99.99\%$ ，准确到0.0001g，记作W）于250mL三角烧杯中，加入20mL王水低温溶解，溶液冷却后用少量水冲洗定量转移到250mL容量瓶中，以水定容，摇匀，此溶液每1mL含2mg锌。

B.5.15 锌标准溶液：准确移取5mL锌标准贮存溶液于200mL的容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液每1mL含50ug锌。

B.5.16 钒标准贮存溶液：称取0.7140g的五氧化二钒（ $\omega_{V2O5} \geq 99.99\%$ ，准确到0.0001g）于250mL三角烧杯中，加入20mL盐酸（B.5.1）低温溶解，溶液冷却后用少量水冲洗定量转移到200mL容量瓶中，以水定容，摇匀。

B.5.17 钒标准溶液：准确移取 5mL 钒标准贮存溶液于 200mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀，此溶液每 1mL 含 50 μ g 钒。

B.5.18 二甲酚橙指示剂溶液（0.5%）。

B.5.19 酚酞指示剂（1g/L 乙醇溶液）。

B.6 样品

B.6.1 样品粒度应不大于 100 μ m。

B.6.2 样品应在 100℃~105℃烘箱中烘 1h，并置于干燥器中冷却至室温备用。

B.7 试验步骤

B.7.1 试料

按照称取镓量 0.50g 的量称取相应重量的样品，精确至 0.0001g。

B.7.2 平行试验

平行做两份试验，取其平均值。

B.7.3 测定

B.7.3.1 试料的溶解

B.7.3.1.1 将试料（B.7.1）置于 250mL 三角烧杯中，用少量水润湿，加入 5mL 硝酸（B.5.2）、10mL 盐酸（B.5.1），1mL 氯化铁溶液（B.5.8）盖上表面皿，低温加热分解溶解；然后取下表面皿，将溶液蒸发至不超过 5mL，取下稍冷，用水吹洗烧杯及表面皿，加水至 50mL 左右。

B.7.3.1.2 滴加 2 滴酚酞指示剂（B.5.19），摇晃下缓慢加入氢氧化钠溶液（B.5.6）至溶液变微红色，并过量 3mL，使氢氧化镓溶解完全，盖上表面皿，低温加热保持微沸 10min 左右，其间摇动烧杯数次，取下烧杯，用少量水吹洗杯壁和表面皿，用中速滤纸过滤（注意过滤之前用水润湿滤纸），用温热的氢氧化钠溶液（B.5.7）洗涤烧杯和滤纸，滤液用 250mL 的容量瓶承接，冷却，用水定容，摇匀。

B.7.3.2 镓的滴定

准确移取 25.00mL 溶液（B.7.3.1.2）于 250mL 三角烧杯中，准确加入 25.00mL Na₂EDTA 溶液（B.5.10），5mL 氟化铵溶液（B.5.5），滴加 2 滴酚酞指示剂（B.5.19），用盐酸（B.5.3）调节至红色完全消失并过量 3 滴左右，加热煮沸 3min，冷却，加入 2 滴二甲酚橙指示剂（B.5.18），加入 20mL 六次甲基四胺缓冲溶液（B.5.4），用锌标准溶液滴定至溶液由黄色变为紫红色终点。记录消耗锌溶液的体积为 V₂。

B.7.3.3 镓溶液中锌、钒及滤纸残留的镓的测定

B.7.3.3.1 镓溶液中锌、钒含量的测定溶液的制备：准确移取 25mL 的溶液（B.7.3.1.2）于 250mL 的三角烧杯中，滴加 1 滴酚酞，用盐酸（B.5.3）调节至红色消失并过量 5mL，然后定容于 100mL 的容量瓶中。

B.7.3.3.2 滤纸残留的镓含量的测定溶液的制备：将 B.7.3.1.2 的滤纸置于 250mL 的三角烧杯中，加入 5mL 盐酸（B.5.3），加热溶解，加入 50 毫升水，加热，用快速滤纸过滤，用水洗涤，滤液用 100mL 的容量瓶承接，加入与溶液（B.7.3.3.1）大约相当的钠量的氯化钠溶液，用水定容。

B.7.3.3.3 工作曲线的绘制

各移取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL 镓标准溶液、锌标准溶液、钒标准溶液分别置于一组 100 mL 容量瓶中，加入与溶液（B.7.3.3.1）大约相当的钠量的氯化钠溶液（B.5.9），加入 5 mL 盐酸（B.5.3），用水稀释至刻度，混匀。于电感耦合等离子发射光谱仪上，镓选择 417.204 nm、锌选择 213.857 nm 波长、钒选择 292.402 nm 波长，以待测元素浓度为横坐标，分别绘制镓、锌、钒的工作曲线。

B.7.3.3.4 测定

使用电感耦合等离子发射光谱仪，以水为空白，分别测定溶液（B.7.3.3.1）的锌和钒及溶液（B.7.3.3.2）的镓。从工作曲线上查出相应的待测元素的浓度。注：当由钒的浓度计算出样品中的钒含量大于 0.05%，该方法不适用。

B.8 试验数据处理

镓含量以质量分数 ω_{Ga} 计，数值以 % 表示，按公式（B.2）计算：

$$\omega_{\text{Ga}} \% = \frac{(V_0 - V_2)C_{\text{Zn}} \times 69.72}{m} - A - D + B (\%) \quad \dots \dots \dots (\text{B.2})$$

式中：

V_2 ——滴定镓消耗的锌溶液体积（mL）；

V_0 ——B.5.13 步骤中标定的空白溶液的消耗锌溶液体积（mL）；

A ——溶液（B.7.4.1.2）中的锌与 EDTA 溶液反应的对应的镓的含量；

D ——溶液（B.7.4.1.2）中的钒与 EDTA 溶液反应的对应的镓的含量；

B ——滤纸上残留的镓换算成样品中的镓量（%）；

m ——待测样品称取质量（mL）；

C_{Zn} ——标定后的锌准确浓度（mol/L），保留四位有效数字。

所得结果应表示至小数点后两位。

B.9 精密度

B.9.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 B.1 给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（ r ），超过重复性限（ r ）的情况不超过 5%，重复性限（ r ）按表 B.1 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 B.1 重复性限（ r ）

$\omega_{\text{Ga}}/\%$				
$r/\%$				

B.9.2 再现性

在再现性条件下获得的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再现性限（ R ），超过再现性限（ R ）的情况不超过 5%，再现性限（ R ）按表 B.2 数据采用线性内插法或外延法求得：

表 B.2 再现性限（ R ）

$\omega_{\text{Ga}}/\%$				
$R/\%$				

B.10 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

- 试验对象；
- 本文件的编号；
- 分析结果及其表示；
- 与基本分析步骤的差异；
- 测定中观察到的异常现象；
- 试验日期。