



中华人民共和国国家标准

GB/T 23522—20XX
代替GB/T 23522—2009

再生锗原料

Germanium renewable raw materials

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

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。

本文件代替 GB/T 23522-2009《再生锗原料》，与 GB/T 23522-2009 相比，除了结构调整和编辑性改动外，主要技术变动如下：

- a) 更改了范围。（见第1章）；
- b) 删除了规范性引用文件 GB 20664 有色金属矿产品的天然放射性限值；
- c) 删除了规范性引用文件 YS/T 422 碳化铬化学分析方法 铬量的测定；
- d) 增加了规范性引用文件 GB/T 1480 金属粉末 干筛分法测定粒度；
- e) 删除了规范性引用文件 GB/T 23523 再生锗原料中锗含量的测定 碘酸钾滴定法；
- f) 增加了术语和定义（见第3章）；
- g) 更改了分类的表述及增加了主要来源描述；（见第4章）
- h) 去除了原生固态的再生锗原料中对铬含量的要求；（见 5.1.1 表 2，2009 年版的 3.1.1 表 1）
- i) 去除了原生固态的再生锗原料中对牌号的要求；（见 5.1.1 表 2，2009 年版的 3.1.1 表 1）
- j) 删除了对再生锗原料的放射性物质的要求及检测；（见 2009 年版 3.5、4.5）
- k) 更改了外观质量及粒度的表述，增加了外观质量、粒度的检验方法；（见 5.1.2、5.1.3、6.4、6.5，2009 版 3.2、3.3、3.4）
- l) 删除了水分在化学成分中的表述，单独列要素进行规定；（见 5.1.4，2009 年版 3.1.1 表 1）
- m) 更改了需方对收到产品后检验结果与标准不符合时向供方提出的时间；（见 7.1.2，2009 版 5.1.2）
- n) 增加了组批的细分规定；（见 7.2，2009 版 5.2）
- o) 更改了取样和制样的内容；（见 7.4，2009 年版的 5.4）
- p) 更改了检验结果的判定；（见 7.5）
- q) 更改质量证明书为随行文件；（见 8.4，2009 年版的 6.4）
- r) 增加了规范性附录 A 《再生锗原料中锗含量的测定 碘酸钾滴定法》

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。

本文件由全国半导体设备和材料标准化技术委员会材料分技术委员会（SAC/TC 203/SC2）、全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）共同提出并归口。

本文件起草单位：云南临沧鑫圆锗业股份有限公司……

本文件主要起草人：XXX、XXX、XXX、。

本文件及其所代替或废止的文件的历次版本发布情况为：

- 2009 年首次发布为 GB/T 23522-2009；
- 本次为第一次修订，并入 GB/T 23523 的内容（GB/T 23523-2009 的历次版本发布情况为：
- 2009 年首次发布，本次对相关内容修订后作为规范性附录并入。

再生锗原料

1 范围

本文件规定了再生锗原料的分类、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（或合同）内容等。

本文件适用于从锗产品的生产、加工、使用过程中产生的可回收利用的再生锗原料，主要作为生产高纯四氯化锗、高纯二氧化锗、区熔锗锭等产品的原料。

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 1480 金属粉末 干筛分法测定粒度

GB/T 23513.2 锗精矿化学分析方法 第2部分：砷量测定 硫酸亚铁铵滴定法

GB/T 23513.5 锗精矿化学分析方法 第5部分：二氧化硅量的测定 重量法

YS/T 300 锗精矿

3 术语和定义

以下列术语和定义适用于本文件。

3.1

再生锗原料 germanium renewable raw materials

在锗的生产、加工和使用过程中产生的含锗原料，可再次提取锗来生产锗产品。

3.2

原生固态再生锗原料 (Primary solid Germanium renewable raw materials)

锗以单质或锗合金等形式存在的固态再生锗原料，锗主要以金属态存在。

3.3

加工再生锗原料 (Processed Germanium renewable raw materials)

锗以离子态或化合态等形态存在于溶液中，经过加工处理后得到的固态加工再生锗原料。

4 分类

再生锗原料按来源可分为原生固态再生锗原料、加工再生锗原料两类，主要来源情况见表1。

表1

原料名称	主要来源
原生固态再生锗原料	锗区熔提纯过程中产生的不合格废料；锗单晶生长过程中产生的不合格废料；太阳能电池用锗单晶、锗晶片加工过程中产生的含油锯屑锗泥、含锗金刚砂粉；红外锗晶片、锗镜片加工过程中产生的含锗废料；锗合金；电器靶材、锗衬底砷化镓废料等。
加工再生锗原料	在锗产品生产过程中的含锗腐蚀液、含锗废液，在光纤预制棒生产回收的含锗废料等，经采用沉淀法、离子交换法、蒸馏法、萃取法等方式回收得到的固态的再生锗原料。

5 要求

5.1 原生固态再生锗原料

5.1.1 化学成分

此类再生锗原料按照锗含量分为五个等级，每一等级的再生锗原料的化学成分应符合表2的规定。

表 2 化学成分（质量分数） %

等级	锗 (Ge)	砷 (As)	二氧化硅 (SiO ₂)
特级	95~100	—	—
一级	80~95	—	—
二级	50~80	<5	<5
三级	20~50	<10	<20
四级	< 20	<10	—

5.1.2 外观质量

5.1.2.1 特级再生锗原料中的区熔不合格废料、锗单晶不合格废料的外观颜色呈银灰色；红外锗废料、锗合金废料等再生锗原料的颜色呈银灰或偏黑色。

5.1.2.2 一级到四级的再生锗原料颜色呈银灰色、灰黑色或黑色等，要求同一批产品的颜色均匀一致。

5.1.2.3 再生锗原料中不应混入明显的夹杂物，若含有夹杂物时，应先剔除夹杂物。

5.1.3 粒度

5.1.3.1 特级再生锗原料中的区熔不合格废料、锗单晶不合格废料的粒度可不作要；红外锗废料、锗合金废料等再生锗原料要求粒度小于0.25 mm。

5.1.3.2 一级到四级的再生锗原料呈自然松散状态，且全部通过0.25 mm的筛孔。

5.1.4 水分

表 3 水分（质量分数） %

等级	水分
特级	<1
一级、二级	<5
三级、四级	<10

5.2 加工再生锗原料

加工再生锗原料的质量要求、检验方法、检验规则参照 YS/T 300 执行。

6 试验方法

6.1 再生锗原料中锗含量的测定按照附录 A 规定的方法进行。

6.2 再生锗原料中砷含量的测定按照 GB/T 23513.2 规定的方法进行。

6.3 再生锗原料中二氧化硅含量的测定按照 GB/T 23513.5 规定的方法进行。

6.4 再生锗原料中外观质量采用目视法检查。

6.5 再生锆原料的粒度检验按照 GB/T 1480 的规定进行。

6.6 再生锆原料中水分的测定：取好分析样后，称取 100 g 试样在 105 °C 干燥恒重后进行测定。

7 检验规则

7.1 检查和验收

7.1.1 产品出厂前应由供方进行检验，保证再生锆原料的质量符合本文件及订货单（或订货合同）的规定，并填写质量证明书。

7.1.2 需方应对收到的产品按本文件的规定进行检验，若检验结果与本文件及订货单（或订货合同）的规定不符时，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、制样和试样方法按本文件 7.4 进行，仲裁分析结果为最终结果。

7.2 组批

再生锆原料应成批提交检验，每批原料应由同一级别的物料构成。每批再生锆原料的重量应不大于 300 kg，且每批锆金属重量不应大于 100 kg。

7.3 检验项目

每批再生锆原料应对化学成分（锆含量接近 100%的特级品可不检测）、外观质量、粒度、水分进行检验。

7.4 取样和制样

7.4.1 以供方的同一批次产品作为一个采样单位，按 7.2 进行组批。

7.4.2 特级再生锆原料中的区熔不合格废料、锆单晶废料等，应经破碎，充分混匀后平铺于敞口容器内，厚度在 3 cm ~ 5 cm 待取样。

7.4.3 若水分大于 1%，粒度大于 0.25 mm 的再生锆原料需先进行烘干后破碎，充分混匀后平铺于敞口容器内，厚度在 3 cm ~ 5 cm 待取样。

7.4.4 采用经纬法取样，两采样点之间的距离为 2 cm~5 cm，采样深度至底部，取出 50 g 左右的试料，把各个取样点取到的样混合后缩分至 100 g 左右。

7.4.5 将试样分成三等份，分别装入三个清洁、干燥的自封塑料袋内密封。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，若供需双方对测试结果无争议后，需方可对保留的仲裁样品进行处理。

7.5 检验结果的判定

若再生锆原料的化学成分、外观质量、粒度、水分有一项不符合 5.1.1~5.1.4 规定时，降为下一等级使用。

其他未尽事宜由供需双方协商解决。

8 标志、包装、运输、贮存及随行文件

8.1 标志

包装上应注明供方名称、再生锆原料名称、等级、净质量、毛质量、批号、出厂日期和“防潮、防倒置”等标志。

8.2 包装

产品的外包装用铁桶或塑料桶，内包装用双层塑料袋，计量偏差为批重的 $\pm 0.2\%$ 。

8.3 运输和贮存

产品不得同酸、碱、氧化剂等混装、混运、混贮，应防潮。

8.4 随行文件

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) 锆的质量分数；
- f) 本文件编号；
- g) 出厂日期。

9 订货单（或合同）内容

本文件所列材料的订货单（或合同）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

(规范性)

再生锗原料中锗含量的测定 碘酸钾滴定法

A.1 方法原理

试料以 NaOH 和 H₂O₂ 氧化分解，盐酸蒸馏分离 Ge，在 3mol/L 磷酸和 4.5mol/L 盐酸介质中，以次亚磷酸钠把 Ge⁴⁺ 还原为 Ge²⁺，以淀粉溶液为指示剂，在 20 °C 以下，用碘酸钾标准溶液滴定。

A.2 测量范围

本方法的测量范围为 1% ~ 99%。

A.3 试剂

除另有说明外，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

A.3.1 碘化钾 (KI)。

A.3.2 无水碳酸钠 (Na₂CO₃)。

A.3.3 氢氧化钠 (NaOH)。

A.3.4 次亚磷酸钠 (NaH₂PO₂·H₂O)。

A.3.5 盐酸 (ρ 1.19 g/mL)。

A.3.6 磷酸 (ρ 1.69 g/mL)。

A.3.7 过氧化氢 (30%)。

A.3.8 盐酸 (1+1)。

A.3.9 碳酸氢钠饱和溶液。

A.3.10 淀粉溶液 (1g/L)。

A.3.11 碘酸钾标准溶液 I：

称取 0.4913 g 预先在 130 °C 下烘干至恒重的基准 KIO₃ 于 500 mL 烧杯中，加入 20 g 碘化钾 (A.3.1)、0.5 g 无水碳酸钠 (A.3.2)，200 mL 水，搅拌至完全溶解后，移入 1000 mL 容量瓶中，用水定容，混匀，放置 24 h。浓度 c (1/6KIO₃) 为 0.01378 mol/L。

A.3.12 碘酸钾标准溶液 II：

称取 1.0000 g 预先在 130 °C 下烘干至恒重的基准 KIO₃ 于 500 mL 烧杯中，加入 20 g 碘化钾 (A.3.1)、0.5 g 无水碳酸钠 (A.3.2)，200 mL 水，搅拌至完全溶解后，移入 1000 mL 容量瓶中，用水定容，混匀，放置 24 h。浓度 c (1/6KIO₃) 为 0.02804 mol/L。

A.3.13 碘酸钾标准溶液 III：

称取 3.5667 g 预先在 130 °C 下烘干至恒重的基准 KIO₃ 于 500 mL 烧杯中，加入 40 g 碘化钾 (A.3.1)、1.0 g 无水碳酸钠 (A.3.2)，200 mL 水，搅拌至完全溶解后，移入 1000 mL 容量瓶中，用水定容，混匀，放置 24 h。浓度 c (1/6KIO₃) 为 0.1000 mol/L。

A.4 分析步骤

A.4.1 试料

样品经 105 °C 烘干至恒重，测定水分，并通过 0.074 mm (200 目) 标准筛。

A.4.2 测量次数

独立地进行 3 次测定，取其平均值。

A. 4. 3 空白实验

随同试料做空白试验。

A. 5 测定

A. 5. 1 方法 I

A. 5. 1. 1 视锆含量称取试料0.1 g ~ 0.25 g (精确至0.0001 g) 于300 mL锥形瓶中, 加1 g~2 g氢氧化钠 (A. 3. 3), 加15 mL水润湿, 摇匀, 缓慢加入15 mL过氧化氢 (A. 3. 7), 低温加热分解至试料全部溶解后, 升高温度赶走过氧化氢, 取下冷却至室温。加入120 mL盐酸 (A. 3. 8)。

A. 5. 1. 2 取500 mL锥形瓶为接收瓶, 加入50 mL水, 30 mL磷酸 (A. 3. 6), 15 mL盐酸 (A. 3. 8), 7 g~10 g次亚磷酸钠 (A. 3. 4)。

A. 5. 1. 3 立即按图 A. 1 所示, 连接好蒸馏装置, 冷凝液出口端插入 500 mL 接收瓶 (A. 5. 1. 2) 中, 加热蒸馏, 蒸馏速度控制在每分钟 3 mL 左右, 蒸出 2/3 体积时停止蒸馏。拆开蒸馏导管, 用少许盐酸 (A. 3. 8) 冲洗蒸馏导管, 冲洗液并入接收瓶中。

A. 5. 1. 4 取出500 mL接收瓶 (A. 5. 1. 2), 盖上盖氏漏斗, 往漏斗中注入碳酸氢钠饱和溶液 (A. 3. 9), 缓慢升温, 煮沸15 min ~ 20 min后, 取下, 冷却至20 °C左右。

A. 5. 1. 5 揭去盖氏漏斗, 立即加入5 mL淀粉溶液 (A. 3. 10), 用碘酸钾标准溶液 (A. 3. 11或 A. 3. 12、A. 3. 13) 滴定至蓝色15 s不褪为终点。

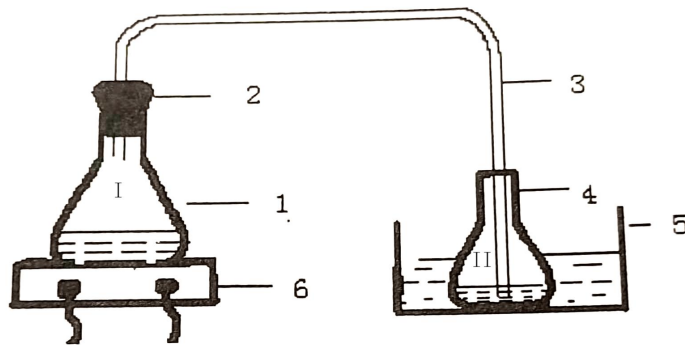


图 A. 1 锆的蒸馏装置图

标引序号说明:

- 1 — 蒸馏瓶, 容量 300 mL;
- 2 — 橡胶塞 (单孔);
- 3 — 蒸馏导管 (兼作冷凝管);
- 4 — 接收瓶 (锥形瓶), 容量 500 mL;
- 5 — 冷却接收槽
- 6 — 电热板

A. 5. 2 方法 II ()

A. 5. 2. 1 适用于锆区熔不合格废料、锆单晶废料、红外锆废料等杂质含量较少、锆含量较高的试料中锆含量的测定。

A. 5. 2. 2 视锆含量称取试料0.1 g ~ 0.15 g (精确至0.0001 g) 于500 mL锥形瓶中, 加1 g~2 g氢氧化钠 (A. 3. 3), 加15 mL水润湿, 摇匀, 缓慢加入15 mL过氧化氢 (A. 3. 7), 低温加热分解至试料全部溶解后, 升高温度赶走过氧化氢, 取下冷却至室温。

A.5.2.3 加入80 mL水，35 mL磷酸（A.3.6），7 g~10 g次亚磷酸钠（A.3.4），摇匀溶解后，盖上盖氏漏斗，以下操作同 A.5.1.4、A.5.1.5。

A.6 分析结果的计算

试料中锆的质量分数，按式 A.1 计算：

$$\omega(\text{Ge}) = \frac{36.295 c(V_1 - V_0)}{10m} \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中：

$\omega(\text{Ge})$ — 锆的质量分数，（%）；

c — $(1/6 \text{KIO}_3)$ 标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1 — 碘酸钾标准溶液的用量，单位为毫升（mL）；

V_0 — 空白试验时碘酸钾标准溶液的用量，单位为毫升（mL）；

m — 分析试料的质量，单位为克（g）；

计算结果取小数点后3位，按数值修约到小数点后2位。

A.7 精密度

A.7.1 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 A.2 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 ）的情况应不超过5%，重复性限（ r ）按表 A.2 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 A.2 重复性限

锆的质量分数/%	14.31	32.29	75.87
重复性限（ r ）/%	0.145	0.182	0.270

A.7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 A.3 所列的允许差。

表 A.3 允许差

锆的质量分数 / %	允许差 / %
> 95	0.50
80 ~ 95	0.45
50 ~ 80	0.40
20 ~ 50	0.30
≤ 20	0.20

A.8 检测报告

检测报告至少应包括以下内容：

- a) 试样信息；
- b) 本文件编号及方法名称；
- c) 检测结果及其表示；
- d) 检测设备信息；
- e) 检测环境条件；

GB/T 23522—XXXX

- f) 检测人员
 - g) 检测日期。
 - h) 其它
-