

加压浸出法从失效重整催化剂中分离铂铼

李 勇, 吴喜龙, 赵 雨*, 姚 禹, 鲁俊余, 张天环, 连汝德
(贵研资源(易门)有限公司, 云南 玉溪 651100)

摘 要: 失效铂铼催化剂中铂铼性质相似, 难以分离, 采用碳酸钠加压浸出选择性分离铼, 研究了浸出条件对铼浸出效率的影响。在反应温度为 160℃, 反应时间为 150 min, 浸出剂碳酸钠用量为物料量的 8%, 搅拌速率为 500 r/min, 液固比为 4:1, 反应压力为 0.5 MPa 的条件下, 铼浸出率 98.5%, 铂基本不溶解而留在渣中, 实现铂和铼的初步分离。

关键词: 有色金属冶金; 失效催化剂; 铂; 铼; 回收; 分离

中图分类号: TF841.8; TF833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)03-0041-06

Separation of Pt and Re from spent reforming catalysts by pressure leaching

LI Yong, WU Xi-long, ZHAO Yu*, YAO Yu, LU Jun-yu, ZHANG Tian-huan, LIAN Ru-de
(Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., Yuxi 651100, Yunnan, China)

Abstract: The properties of platinum and rhenium in spent platinum-rhenium catalysts are similar and they are difficult to separate. Sodium carbonate pressure leaching was used to selectively separate rhenium from spent catalysts. The influence of leaching conditions on the leaching efficiency of rhenium was studied. When the leaching conditions were as follows: 160℃ of reaction temperature, 150 mins of reaction time, 8% leaching agent amount of the material, 500 r/min of stirring speed, 4:1 of liquid-solid ratio, and 0.5 MPa of reaction pressure, the leaching rate of rhenium was 98.5%, and the platinum was almost insoluble and remained in the slag, thus realizing the separation of platinum and rhenium.

Key words: non-ferrous metallurgy; spent catalyst; platinum; rhenium; recovery; separation

铼是一种难熔稀散金属, 其熔点为 3186℃, 仅次于钨, 弹性模量高^[1], 在高温状态下具有很好的稳定性、硬度和低蠕变性, 这些性能使得它成为涡轮发动机叶片用高温合金的重要成分^[2-5]。此外, 铼具有较高的催化活性, 其与铂组成的铂-铼催化剂是石油催化裂化、重整过程中的良好催化剂^[6]。

铼在地壳中的含量很低, 约为 10^{-9} 数量级^[7-8]。其全球储量仅为约为 2500 t, 其中有一半在智利, 其次较大产出国为美国、加拿大、俄罗斯和秘鲁, 中国铼的保有储量仅为 237 t^[9-10]。铼主要和辉钼矿伴生, 其次和硫化铜矿伴生, 在矿中含量较低, 导致回收率不高。铼的回收资源主要有辉钼矿冶^[11-17]、

炼铜废液^[18]和废催化剂等几种。

中国的铂族金属矿产资源十分贫乏, 远景储量不到 350 t, 仅占世界总储量的 0.48%^[19-21], 每年矿产铂族金属仅约 3 t。从 2013 年开始, 中国每年铂族金属用量超过 140 t, 主要依赖进口。

重整催化剂中含铼和铂, 回收价值巨大, 但是该类物料在回收过程中铂和铼的分离难度较大。张方宇等人^[22]采用分步浸出-树脂吸附-渣氯化浸出铂的工艺对失效重整催化剂中铂和铼的回收进行了研究, 铼的 2 次浸出率为 90%, 铂的 3 次浸出率为 99%。杨志平等人^[23]对分步浸出工艺进行了研究, 先碱性浸出铼, 渣全溶回收铂, 铂回收率 98%, 铼

收稿日期: 2020-10-12

基金项目: 云南省科技人才和平台计划项目(2018HB112); 云南省重大科技专项(2018ZE001); 固废资源化专项(2019YFC1907505)

第一作者: 李 勇, 男, 研究员, 研究方向: 贵金属冶金及金属材料。E-mail: 8299262@qq.com

*通讯作者: 赵 雨, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金技术研究及应用。E-mail: 306736970@qq.com

回收率 90%。Drobot 等^[24]针对此物料,在二甲基甲酰胺和盐酸存在的情况下,使用氯气氯化浸出铂和铑,铂回收率 70%~94%,铑回收率 91%~96%。

以上工艺流程较长,并且铑回收率较低,在溶解铑的时候,造成了铂的微量溶解分散,导致铂回收率较低。本文针对失效重整催化剂的回收,采用弱碱性的碳酸钠在加压条件下对铑进行强化浸出,铂不分散全部进入渣中,提高铑和铂的回收率,便于后续的利于铂、铑分离提纯。

1 实验部分

1.1 实验原料

所用原料为国内某石化公司的含铂铑失效重整催化剂。取该物料 50 kg,在混料机中混匀取样,采用射线荧光光谱分析仪(XRF),电感耦合等离子光谱发生仪(ICP-AES)及碳硫分析仪分析其成分,结果如表 1 所列。

表 1 铂铑催化剂化学成分分析

Tab.1 Composition of spent Pt/Re reforming catalyst

成分	Al ₂ O ₃	Pt	Re	C
质量分数/%	94.54	0.31	0.22	3.64

由表 1 可见,该催化剂主要成分为氧化铝(Al₂O₃),其次是在使用过程中产生的积碳,样品中含铂 3100 g/t,含铑 2200 g/t。

1.2 设备和试剂

催化剂焙烧除碳过程中使用的马弗炉最高工作温度可达 1200℃。铑加压碱浸使用的 3 L 和 5 L 不锈钢压力反应釜,最高工作压力为 5.0 MPa。实验使用的浸出剂碳酸钠、硫酸、氯化铵等试剂纯度为分析纯。

1.3 工艺流程

将催化剂物料在马弗炉内焙烧,以除去积碳及有机物。然后采用球磨设备将焙烧后的物料研磨至 100 目粒度。取一定量的粉状物料于高压反应釜内加压浸出,得到的含铑(可能含有铂)溶液用于提取铑。浸出渣采用硫酸溶载体,含铂富集渣精炼提取铂,实现铂和铑的有效分离。主要工艺流程如图 1 所示。

1.4 铑的加压碱浸

每次取 500 g 粉状焙烧后的催化剂物料,根据不同液固比进行调浆后倒入反应釜内。随后加入一

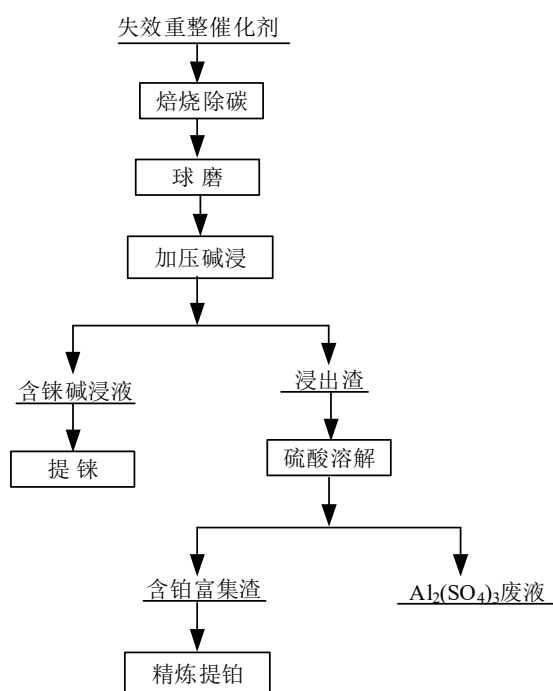


图 1 实验工艺流程图

Fig.1 The process of experiment

定量的碳酸钠浸出剂,设定不同反应温度、反应时间、搅拌速率以及釜内压力。采用陶瓷加热器将反应釜升温,在达到设定反应时间后恒温一定时间,并冷却,出料并过滤。用 ICP-AES 测定溶液中铂和铑的浓度,计算铑回收率和铂损失率。

2 结果与讨论

2.1 物料焙烧

重整催化剂物料含积碳及有机物,不利于铂和铑的浸出;同时物料中碳会吸附铂和铑,导致回收率偏低,首先需要进行物料的焙烧除碳。但是铑在焙烧过程中容易和空气中的氧气反应生成 Re₂O₇,造成挥发损失,因此需要控制温度,在除碳的同时,使铑的挥发损失最小。

影响焙烧效果主要有焙烧温度和时间两个因素,其中温度的影响最为突出。固定焙烧时间为 8 h,考察温度在 450℃~800℃范围内变化时对碳去除率和铑损失率的影响,结果如表 2 所列。

由表 2 可以看出,在温度为 650℃时,碳的去除率为 83.8%(物料中碳残留量为 0.59%),此时铑的损失相对较小,为 3.28%,综合考虑选择焙烧温度为 650℃。

表2 焙烧温度对碳去除率和铼损失率的影响

Tab.2 Effect of roasting temperature on carbon removal rate and rhenium loss rate

编号	焙烧温度/°C	碳去除率/%	铼损失率/%
1 [#]	400	12.30	0.56
2 [#]	500	30.58	0.62
3 [#]	600	74.24	1.44
4 [#]	650	83.80	3.28
5 [#]	700	89.46	4.66
6 [#]	800	93.67	7.20
7 [#]	900	94.42	8.42

固定焙烧温度 650°C, 考察焙烧时间为 4 h、6 h、8 h 和 10 h 对碳去除率和铼损失率的影响。随着时间延长, 碳的去除率逐渐升高, 焙烧时间为 8 h 时, 碳的去除率为 83.8%, 焙烧时间为 10 h, 碳的去除率为 84.1%, 综合考虑能耗及碳的去除率, 确定重整催化剂焙烧除碳的条件为 650°C 焙烧 8 h。

2.2 加压碱浸条件对铼和铂浸出的影响

采用弱碱对铼进行浸出, 可以防止铂的分散。但是弱碱对铼的浸出率较低。可采用加压的方式强化铼的浸出过程, 提高铼的浸出率。影响铼浸出率的因素主要有浸出温度、浸出时间、浸出剂用量、液固比以及浸出压力等。

2.2.1 反应温度

选取反应时间为 120 min, 液固比为 3:1, 搅拌速率为 500 r/min, 碳酸钠为物料量的 5%, 浸出压力 0.8 MPa, 反应温度在 120°C~180°C, 考察反应温度对浸出率(R_L)的影响, 结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 随着反应温度的升高, 铼的浸出率总体呈上升趋势。温度从 120°C 上升到 150°C 的过程中, 铼的浸出率快速上升, 从 82.2% 增大到

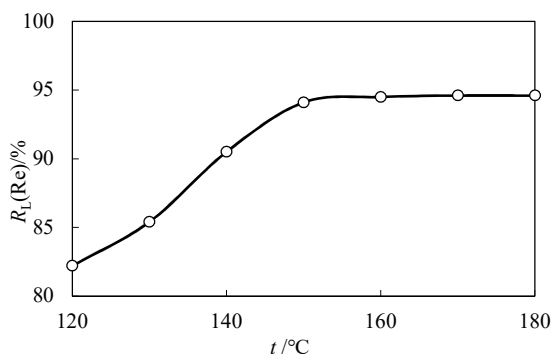


图2 反应温度对铼浸出率的影响

Fig.2 The effect of reaction temperature on leaching rate to rhenium

94.1%; 160°C 时, 铼的浸出率为 94.50%; 继续升高温度, 铼浸出率变化不大。在整个温度范围内, 溶液中未检测出铂。考虑到安全及能耗, 确定反应温度 160°C。

2.2.2 反应时间

选取反应温度为 160°C, 液固比为 3:1, 搅拌速率为 500 r/min, 碳酸钠为物料量的 5%, 浸出压力 0.8 MPa, 反应时间在 30~180 min 之间变化, 考察反应时间对浸出率的影响, 结果如图 3 所示。

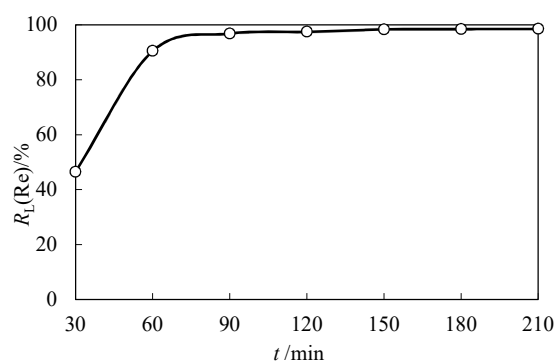


图3 反应时间对铼浸出率的影响

Fig.3 The effect of reaction time on leaching rate to rhenium

由图 3 可以看出, 随着反应时间延长, 铼的浸出率逐渐升高。在反应时间从 30 min 延长到 60 min 的过程中, 铼浸出率由 46.48% 快速上升到 90.43%; 时间为 150 min 时, 铼浸出率为 98.32%; 继续延长反应时间, 铼的浸出率有所增大, 但基本趋于平缓, 因此综合考虑确定反应时间为 150 min。

2.2.3 浸出剂用量

选取反应温度为 160°C, 反应时间为 150 min, 液固比为 3:1, 搅拌速率为 500 r/min, 浸出压力 0.8 MPa, 改变浸出剂碳酸钠的用量(用其与物料量的质量比表示), 考察其对铼浸出率及铂分散率的影响, 结果如图 4 所示。

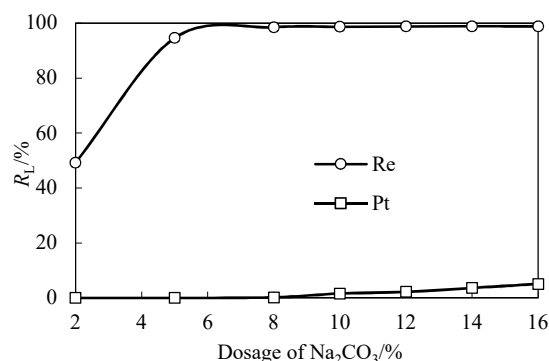


图4 浸出剂用量对铼浸出率的影响

Fig.4 The effect of reagent dosage on leaching rate to rhenium

由图 4 可以看出,当碳酸钠用量为物料量的 2%~5%时,铼浸出率从约 49.2%上升至 94.6%,铂未浸出,当碳酸钠用量为物料量的 8%时,铼浸出率 98.5%,铂微量溶解,溶解率为 0.2%,增大碳酸钠的用量,铼的浸出率上升不大,而铂的溶解较大幅度上升,碳酸钠用量由 10%上升到 16%,铂的溶解率由 1.6%上升至 5.1%。综合考虑铼和铂的浸出率,选取碳酸钠用量为物料量的 8%,此时铼的浸出率较高,而铂的分散同时较小。

2.2.4 液固比

选取反应温度为 160℃,反应时间为 150 min,碳酸钠用量为物料量的 8%,搅拌速率为 500 r/min,浸出压力 0.8 MPa,考察液固比对铼浸出率的影响,结果如图 5 所示。

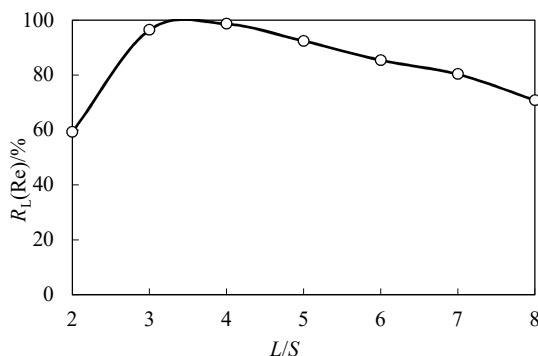


图 5 液固比(L/S)对铼浸出率的影响

Fig.5 The effect of liquid-solid ratio on leaching rate to rhenium

由图 5 可以看出,当液固比为 2:1 时,铼浸出率仅为 59.3%,其原因是液固比小,导致料浆粘稠,浸出反应不能顺利完成,当液固比增大为 4:1 时,铼的浸出率最大,为 98.60%,继续增大液固比,铼的浸出率反而下降,其原因是液固比过大,使得溶液中碳酸钠浓度大幅度降低,导致铼的浸出不完全,确定适合的液固比为 4:1。

2.2.5 反应压力

选取反应温度为 160℃,反应时间为 150 min,碳酸钠用量为物料量的 8%,搅拌速率为 500 r/min,液固比为 4:1,考察压力对铼浸出率的影响,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,在反应压力从 0.1 MPa 上升到 0.5 MPa 的过程中,铼的浸出率从 82.60%很快上升至 98.56%,随后随着压力的升高,铼的浸出率趋于平缓,通过实验得出反应压力在 0.5 MPa 时,有利于铼的浸出。

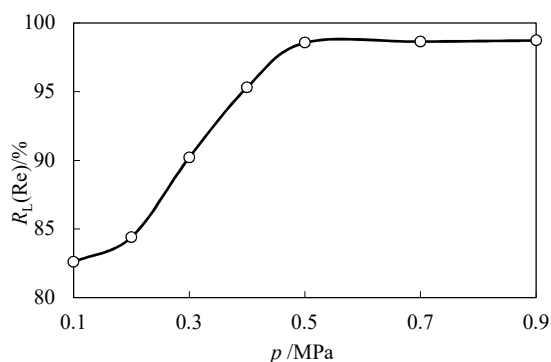


图 6 反应压力对铼浸出率的影响

Fig.6 The effect of pressure on rhenium leaching rate

2.3 扩大实验

通过小型试验铂铼重整催化剂中铼的加压浸出最佳条件为:反应温度为 160℃,反应时间为 150 min,碳酸钠用量为物料量的 8%,搅拌速率为 500 r/min,液固比为 4:1,反应压力为 0.5 MPa,在此条件下进行每次 1 kg 物料的扩大试验,铼的浸出率可稳定在 98.5%以上,铂基本不溶解,得到的含铼溶液可采用氯化铵沉淀法回收得到铼酸铵产品。

2.4 浸出渣中铂的回收

加压浸出铼后的浸出渣,其主体成分为 Al_2O_3 ,含贵金属铂和微量的铼。采用硫酸常压溶解的方法溶解去除氧化铝基体^[25],得到铂含量大于 10%的精矿,然后采用王水溶解-氯化铵沉淀分离等方法精炼,得到回收率大于 99%,纯度大于 99.95%的海绵铂。

3 结论

1) 失效铂铼催化剂经 650℃焙烧 8 h,物料中积碳的去除率为 83.8%,此时铼的氧化挥发损失较小,为 3.28%。

2) 采用碳酸钠加压浸出铼,实验确定最佳浸出条件为:反应温度 160℃,反应时间 150 min,浸出剂碳酸钠用量为物料量的 8%,搅拌速率为 500 r/min,液固比为 4:1,釜内压力为 0.5 MPa,铼的浸出率可达 98.5%以上。

3) 即使是弱碱性的碳酸钠,仍然会导致铂的分散,其分散主要和浸出剂碳酸钠的用量有关。当碳酸钠用量为物料量的 8%以下时,铂基本不分散,而碳酸钠用量大于 8%时,铂的分散将加剧。浸出渣采用硫酸溶载体-王水溶解贵金属-氯化铵沉淀法可进行铂的回收。

参考文献:

- [1] ENGHAG P. Encyclopedia of the elements [M]. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- [2] 刘红召, 王威, 曹耀华, 等. 世界铼资源及市场现状[J]. 资源保护与利用, 2014(5): 55-58.
LIU H S, WANG W, CAO Y H, et al. Rhenium resources and market status in the world [J]. Resource Protection and Utilization, 2014(5): 55-58.
- [3] 吴贤, 李来平, 张文钲, 等. 铼的性质及铼资源分布[J]. 矿业快报, 2008(11): 67-69.
WU X, LI L P, ZHANG W Z, et al. Properties and resource distribution of rhenium [J]. Mining Information Express, 2008(11): 67-69.
- [4] 王海哲, 杨胜良. 铼的特性、应用及其制造技术[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(z2): 194-198.
WANG H Z, YANG S L. Character, application and preparation method of rhenium [J]. Chinese Journal of Rare Earth, 2005, 23(z2): 194-198
- [5] 程挺宇, 熊宁, 彭楷元, 等. 铼及铼合金的应用现状及制造技术[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(2): 373-375.
CHENG T Y, XIONG N, PENG K Y, et al. The application and preparation technology of rhenium and rhenium alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(2): 373-375.
- [6] 郭建辉, 张文宏, 刘刚, 等. 铼的资源 and 提取技术研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2014, 33(2): 40-44.
WU J H, ZHANG W H, LIU G, et al. Resource and extraction technology of rhenium [J]. Comprehensive Utilization of Resources in China, 2014, 33(2): 40-44.
- [7] 高天星, 鲍负, 李顺齐, 等. 从冶炼废液中回收铼的方法研究[J]. 铜陵学院学报, 2008(4): 63-65.
GAO T X, BAO F, LI S Q, et al. Study on recovery of rhenium from smelting waste water [J]. Journal of Tongling University, 2008(4): 63-65.
- [8] 李红梅, 贺小塘, 赵雨, 等. 铼的资源、应用和提取[J]. 贵金属, 2014, 35(2): 77-81.
LI H M, HE X T, ZHAO Y, et al. Resources, application and extraction of rhenium [J]. Precious Metals, 2014, 35(2): 77-81.
- [9] 黄翀, 陈其慎, 李颖, 等. 2030 年全球及中国铼资源需求刍议[J]. 矿业, 2014, 9(23): 9-13.
HUANG C, CHEN Q Z, LI Y, et al. Discussion on rhenium resource demand of the world and China in 2030 [J]. China Mining Journal, 2014, 9(23): 9-13.
- [10] 董海刚, 刘杨, 范兴祥, 等. 铼的回收技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(6): 30-33.
DONG H G, LIU Y, FAN X X, et al. Research progress on recovery technology of rhenium [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(6): 30-33.
- [11] 徐志昌, 张萍. 从辉钼矿焙烧烟尘中回收铼[J]. 中国钼业, 2000, 24(1): 24-26.
XU Z C, ZHANG P. Recovery of rhenium from molybdenite roasting dust [J]. Molybdenum Industry in China, 2000, 24(1): 24-26.
- [12] 徐彪, 王鹏程, 谢建宏. 从钼精矿中综合回收铼的新工艺研究[J]. 矿业工程, 2012, 32(1): 92-94.
XU B, WANG P C, XIE J H. New technology of comprehensive recovery of rhenium from molybdenum concentrate [J]. Mineral Engineering, 2012, 32(1): 92-94.
- [13] 林春生. 萃取法从钼、铼溶液中回收铼[J]. 中国钼业, 2005, 29(1): 41-43.
LIN C S. Recovery of rhenium from molybdenum and rhenium solution by extraction [J]. Molybdenum Industry in China, 2005, 29(1): 41-43.
- [14] 马高峰, 雷宁, 郭金亮, 等. 钼精矿焙烧烟道灰中铼的回收[J]. 中国钼业, 2012, 36(2): 4-9.
MAG F, LEI N, GUO J L, et al. Recovery of rhenium from flue dust of molybdenum concentrate roasting [J]. Molybdenum Industry in China, 2012, 36(2): 4-9.
- [15] 常宝乾, 徐彪, 李营生, 等. 钼精矿固化焙烧-树脂交换法回收铼的工艺研究[J]. 资源综合利用, 2011(4): 22-25.
XU B K, XU B, LI Y S, et al. Technological research on recovering rhenium from molybdenum concentrate using solidification roasting-exchange resin method [J]. Multi-purpose Utilization of Mineral Resources, 2011(4): 22-25.
- [16] KHOLMOGOROV A G, KONONOVA O N, KACHIN S V. Ion exchange recovery and concentration of rhenium from salt solutions [J]. Hydrometallurgy, 1999(51): 19-35.
- [17] YING X, JIA X, SHAN W, et al. A new approach for rhenium(VII) recovery by using modified brown algae Laminaria japonica adsorbent [J]. Bioresource Technology, 2013, 127: 464-472.
- [18] 王敏. 从废液中回收贵金属铼[J]. 上海有色金属, 2002, 23(4): 169-170.
WANG M. Recovery of rhenium from waste solution [J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2002, 23(4): 169-170.
- [19] 贺小塘, 郭俊梅, 王欢, 等. 中国铂族金属二次资源及其回收产业化实践[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 82-89.
HE X T, GUO J M, WANG H, et al. Reviews of platinum

- group metals secondary resource and recycling industries in China [J]. *Precious Metals*, 2013, 34(2): 82-89.
- [20] 吴喜龙, 赵雨, 贺小塘, 等. 四甲基氯化铵沉淀法分离提纯铂和钯[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2014(1): 50-53.
WU X L, ZHAO Y, HE X T, et al. Separation and purification of platinum and palladium by tetramethyl ammonium chloride precipitation [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2014(1): 50-53.
- [21] 贺小塘. 从石油化工废催化剂中回收铂族金属的研究进展[J]. *贵金属*, 2013, 34(S1): 35-41.
HE X T. Research progress of PGMs recovery from waste petrochemical catalyst [J]. *Precious Metals*, 2013, 34(S1): 35-41.
- [22] 张方宇, 王海翔, 李耀星, 等. 从重整废催化剂中回收铂、铑[J]. *中国物资再生*, 1999, 2(2): 1-3.
ZHANG F Y, WANG H X, LI Y X, et al. Recovery of platinum and rhenium from spent reforming catalyst [J]. *Material Recycling in China*, 1999, 2(2): 1-3.
- [23] 杨志平, 李庸华, 唐宝彬. 从废催化剂中回收铂铑的工艺研究[J]. *湿法冶金*, 1996, 16(2): 9-13.
YANG Z P, LI Y H, TANG B B. Recovery of Pt re from spent catalyst [J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 16(2): 9-13.
- [24] DROBOT N F, KUPRIYANOVA T A, KRENEV V A, et al. Rhenium and platinum recovery from platinum and rhenium catalysts used [J]. *Theoretical, Foundations of Chemical Engineering*, 2009, 43(4): 539-543.
- [25] 赵雨, 王欢, 贺小塘, 等. 硫酸加压溶解法从氧化铝基废催化剂中回收铂[J]. *贵金属*, 2016, 37(2): 37-40.
ZHAO Y, WANG H, HE X T, et al. Recovering platinum from alumina-based spent catalysts by sulfuric acid pressure dissolution [J]. *Precious Metals*, 2016, 37(2): 37-40.

上接第【40】页

- [5] 陆科呈, 卢祥丰, 顾沛沛, 等. 两种原子发射光谱法测定铝合金中高含量银的方法比较[J]. *理化检验-化学分册*, 2021, 57(5): 417-419.
LU K C, LU X F, GU P P, et al. Comparison on determination of high-content silver in aluminum alloy by two atomic emission spectrometric methods [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical analysis*, 2021, 57(5): 417-419.
- [6] 全国有色金属标准化技术委员会. 金化学分析方法 银、铜、铁、铅、锑、铋、钨、钼、锡、镍、锰和铬量的测定 火花原子发射光谱法: GB/T 11066.7-2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
SAC/TC243. Methods for chemical analysis of gold: Determination of silver, copper, iron, lead, antimony, bismuth, palladium, magnesium, tin, nickel, manganese and chromium contents: Spark atomic emission spectrometry: GB/T 11066.7-2009 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.
- [7] 贾云海, 苑鹏飞, 张京成. 冶金光电直读光谱分析的进展[J]. *冶金分析*, 1999, 19(4): 30-35.
JIA Y H, YUAN P F, ZHANG J C. Advances in metallurgical photoelectric spectral analysis [J]. *Metallurgical Analysis*, 1999, 19(4): 30-35.
- [8] 张帆, 王浩杰, 王鑫磊, 等. 火花直读光谱法分析纯银中的 20 种杂质元素[J]. *贵金属*, 2017, 38(S1): 179-182.
ZHANG F, WANG H J, WANG X L, et al. Determination of 20 impurities in fine silver by spark direct-reading spectrometric method [J]. *Precious Metals*, 2017, 38(S1): 179-182.
- [9] 钱晓东, 俞耿华, 陈旭光, 等. 光电直读光谱测定非常规样品[J]. *浙江冶金*, 2008(4): 49-53.
QIAN X D, YU G H, CHEN X G, et al. Photoelectric spectral analysis of unconventional samples [J]. *Journal of Zhejiang Metallurgy*, 2008(4): 49-53.
- [10] 张彦荣. 样品铣削技术对火花源原子发射光谱法测定精度的影响研究[J]. *冶金分析*, 2013, 33(11): 54-58.
ZHANG Y R. Study on the influence of sample milling technique on the determination precision of spark source atomic emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(11): 54-58.
- [11] 冶金工业信息标准研究院. 检验研制标准样品所用材料均匀性的规则: YB/T 4143-2006[S]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
China Metallurgical Information and Standardization Institute. Standard practice for testing homogeneity of materials for development of reference materials: YB/T 4143-2006 [S]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.