

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 23/223 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03126436.0

[45] 授权公告日 2009年6月10日

[11] 授权公告号 CN 100498309C

[22] 申请日 2003.9.28 [21] 申请号 03126436.0

[73] 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司石油化学科学研究院

[72] 发明人 高萍 顾若晶

[56] 参考文献

CN1037713C 1998.3.11

X 射线荧光光谱法测定重整催化剂中铂、钨、铈. 高萍等. 分析试验室, 第 21 卷第 6 期. 2002

催化裂化催化剂上污染重金属含量测定的 XRF 光谱分析方法的研究. 顾若晶等. 光散射学报, 第 12 卷第 4 期. 2001

电子计算机在炼油催化剂的 X 射线荧光光谱分析中的应用. 顾若晶等. 石油学报, 第 2 卷第 1 期. 1986

加氢催化剂中稀土及钨、钴含量的 X 射线荧光光谱测定方法的研究. 高萍等. 光谱学与光谱分析, 第 23 卷第 3 期. 2003

审查员 王树玲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 徐舒 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

利用 X - 射线荧光法分析催化裂化催化剂中金属含量的方法

[57] 摘要

一种利用 X - 射线荧光法分析催化裂化催化剂中金属元素的方法, 包括先制备 8 - 14 个具有不同金属含量的标准样品, 所述标准样品为负载在载体上的金属氧化物, 其中载体由 60 - 80 质量%的氧化铝和 20 - 40 质量%的氧化硅组成, 所述金属为铁、钠、混合稀土、镍、铜、钒、铈和钙, 然后将压制成片制成标准样, 再建立金属含量测定经验式, 通过测定待测样品中各金属元素的 X - 射线荧光强度, 由各金属元素的经验式求得样品中所含各金属的含量。该法可快速、准确地测定催化剂样品中的金属含量, 适用于炼厂催化剂组成的实时监控。

1、一种利用 X-射线荧光法分析催化裂化催化剂中金属含量的方法，包括如下步骤：

(1) 制备标准样：制备 8-14 个具有不同金属含量的标准样品，所述标准样品为负载在载体上的金属氧化物，其中载体由 60-80 质量%的氧化铝和 20-40 质量%的氧化硅组成，所述金属为铁、钠、混合稀土、镍、铜、钒、铈和钙，所述混合稀土中  $\text{La}_2\text{O}_3$  :  $\text{CeO}_2$  :  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  :  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的质量比为 45: 40: 5: 10，各标准样品中所含金属氧化物除混合稀土元素外，以金属计的含量为：

$\text{RE}_2\text{O}_3$  0.7-3.5 质量%， Fe 0.1-2.0 质量%， Na 0.2-1.4 质量%， Ni 0.1-2.0 质量%， Cu 0.01-0.20 质量%， V 0.05-1.4 质量%， Sb 0.01-0.50 质量%， Ca 0.1-2.5 质量%，

(2) 标准样压片：将制备的具有不同金属含量的标准样品，每个样品取 1.0-2.0 克，以 2000-10000 千克/厘米<sup>2</sup> 的压力压制成片，

(3) 建立金属含量测定经验式：用 X-射线荧光光谱仪测定各标准样中所含金属元素的谱峰强度，由最小二乘法求得经验式中标准方程常数和测定元素的校正系数，建立各金属元素含量测定的经验方程式，

(4) 样品测定：将待测样品按标准样的方法压片，并在与标准样测试条件相同的条件下进行 X-射线荧光强度测定，通过待测样品各金属元素的谱峰强度，由 (3) 步建立的各金属元素的经验式求得样品中所含各金属的含量。

2、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于 (3) 步建立的经验式为  $W_i = W_i' / (1 + \sum A_{ij} W_j')$ ，其中  $W_i' = aI_i^2 + bI_i + c$ ，式中， $W_i$  为测定金属元素 i 的含量， $W_i'$  为测定金属元素 i 的表观含量， $I_i$  为测定金属元素 i 的谱峰强度， $A_{ij}$  为标准样中金属元素 j 对测定金属元素 i 影响的校正系数， $W_j'$  为标准样中金属元素 j 的表观含量，a、b、c 为标准方程常数。

3、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述标准样的制备方法为：先将氧化铝和氧化硅按 6-8: 2-4 的质量比混合均匀，然后在 800-900℃ 焙烧 1-3 小时，再加入预先按  $\text{La}_2\text{O}_3$  :  $\text{CeO}_2$  :  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  :  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  质量比为 45: 40: 5: 10 配制好的混合稀土氧化物，再加入预定量的铁、钠、镍、铜、钒、铈和钙的标准溶液，干燥后，加入无水乙醇研磨混合至匀，800-900℃ 焙烧 1-3 小时，所述铁和镍的标准液为各金属与硝酸反应后制得的水溶液，铜的标准液为 CuO 用硝酸加热溶解后制得的水溶液，钒的标准液为  $\text{V}_2\text{O}_5$  用浓氨水加热溶解制得的水溶液，钠的标准液为 NaCl 的水溶液，铈的标准液为  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  用浓盐酸加热溶解制得的水溶液，钙的标准液为  $\text{CaCO}_3$  用盐酸溶解后制得的水溶液。

4、按照权利要求 3 所述的方法，其特征在于铁、钠、镍和钙的标准溶液浓度为 8-12 毫克/毫升，铜、钒和铈的标准溶液浓度为 2-5 毫克/毫升。

5、按照权利要求 3 所述的方法，其特征在于研磨时加入的无水乙醇为固

体质量的 1-2 倍。

6、按照权利要求 3 所述的方法，其特征在于加入无水乙醇后研磨至固体颗粒粒径为 70-80 微米。

7、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的 X-射线荧光测定条件为：端窗铈靶，电压 50 千伏，电流 50 毫安，粗准直器，真空光路。

8、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于标准样放入铝制样品盒中压制密封片。

## 利用 X-射线荧光法分析催化裂化催化剂中金属含量的方法

### 技术领域

本发明为利用 X-射线荧光法分析催化剂组成的方法，具体地说，是一种利用 X-射线荧光法分析催化裂化催化剂中金属组分含量的方法。

### 背景技术

随着石油深度加工的发展，重油、渣油催化裂化工艺中使用的原料油逐渐趋向重质化、劣质化，致使油中所含重金属对催化剂的污染日益突出。已经证明，进料中少量甚至微量的重金属，特别是金属镍和钒离子，对催化剂的性能有严重的影响。金属钒与催化剂中氧化铝作用形成低熔点的共融物，几乎全部沉积在催化剂表面上。在催化剂老化过程中，它会慢慢迁移到活性组分分子筛附近，使分子筛结构遭到破坏。金属镍在裂化条件下，会加快烃类的脱氢反应。因此，重金属的存在使催化剂的活性、选择性下降，产品分布变差，汽油和液化气产率下降，干气和焦炭产率上升。为了及时决定流化床催化裂化催化剂的日卸出量，提高催化裂化装置的加工能力，保证高价值轻质油的收率，提高经济效益，必须及时监控催化剂上重金属元素含量和活性金属元素含量的变化。

以往多采用原子发射光谱、原子吸收等方法对裂化催化剂中的金属元素进行控制分析。催化剂中的稀土和重金属需要分别测定，并且需要用强酸将测试样品溶解，制样操作繁琐，分析速度较慢，每次测量一个样品至少需要 4 小时，不能满足科研和工业生产进行快速分析的需要。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种利用 X-射线荧光法测定催化裂化催化剂中金属元素含量的方法，该法可测定催化剂中多种金属元素的含量，快速、准确，操作方便。

本发明提供的利用 X-射线荧光法分析催化裂化催化剂中金属元素的方法，包括如下步骤：

(1) 制备标准样：制备 8-14 个具有不同金属含量的标准样品，所述标准样品为负载在载体上的金属氧化物，其中载体由 60-80 质量%的氧化铝和 20-40 质量%的氧化硅组成，所述金属为铁、钠、混合稀土、镍、铜、钒、锑和钙，所述混合稀土中  $\text{La}_2\text{O}_3$  :  $\text{CeO}_2$  :  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  :  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  的质量比为 45 : 40 : 5 : 10，各标准样品中所含金属氧化物除混合稀土元素外，以金属计的含量为：

$\text{RE}_2\text{O}_3$  0.7-3.5 质量%， Fe 0.1-2.0 质量%， Na 0.2-1.4 质量%， Ni 0.1-2.0 质量%， Cu 0.01-0.20 质量%， V 0.05-1.4 质量%， Sb 0.01-0.50 质量%， Ca 0.1-2.5 质量%，

(2) 标准样压片：将制备的具有不同金属含量的标准样品，每个样品取

1.0-2.0 克，以 2000-8000 千克/厘米<sup>2</sup> 的压力压制成片，

(3) 建立金属含量测定经验式：用 X-射线荧光光谱仪测定各标准样中所含金属元素的谱峰强度，由最小二乘法求得经验式中标准方程常数和测定元素的校正系数，建立各金属元素含量测定的经验方程式，

(4) 样品测定：将待测样品按标准样的方法压片，并在与标准样测试条件相同的条件下进行 X-射线荧光测定，通过待测样品各金属元素的谱峰强度，由 (3) 步建立的各金属元素含量测定的经验式求得样品中所含各金属的含量。

本发明采用 X-射线荧光测定裂化催化剂中金属元素的含量，操作中只需将样品简单压片即可直接测定，操作较为简单，测定快速、准确，单次测量一个样品只需 20 分钟，能很好地满足炼厂在线分析和实验室日常分析的需要。

### 具体实施方式

用本发明方法测定催化剂金属含量的关键是要制备数个与待测样品化学组成相当的标准样，标准样载体中的元素含量应与待测催化剂基质物质所含的元素相当，如，催化裂化催化剂的活性组分为 Y 型分子筛，其中还含有粘结剂，它们都是硅铝氧化物。因此，标准样载体也要以氧化硅和氧化铝的混合物制备，并调节二者比例，使其与催化剂中这两种物质的含量相当。否则，测试时将产生基体效应，影响测定准确性。标准样中所含金属及其含量也要与催化剂中所含金属和其使用过程中易附着其上的金属及含量相当。也就是说，标准样中含有的金属应比待测样品中含有的金属多，标准样中各金属的含量范围应大于待测样品中金属含量的波动范围。

本发明中标准样的制备方法为：先将氧化铝和氧化硅按 6-8: 2-4 的质量比混合均匀，然后在 800-900℃ 焙烧 1-3 小时，再加入预先按  $\text{La}_2\text{O}_3$ :  $\text{CeO}_2$ :  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ :  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  质量比为 45: 40: 5: 10 配制好的混合稀土氧化物，再加入预定量的铁、钠、镍、铜、钒、铈和钙的标准溶液，干燥后，加入无水乙醇研磨混合至匀，800-900℃ 焙烧 1-3 小时，所述铁和镍的标准液为各金属与硝酸反应后制得的水溶液，铜的标准液为  $\text{CuO}$  用硝酸加热溶解后制得的水溶液，钒的标准液为  $\text{V}_2\text{O}_5$  用浓氨水加热溶解制得的水溶液，钠的标准液为  $\text{NaCl}$  的水溶液，铈的标准液为  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  用浓盐酸加热溶解制得的水溶液，钙的标准液为  $\text{CaCO}_3$  用盐酸溶解后制得的水溶液。配制铁、镍、铜标准液所用的硝酸优选 1: 1 硝酸，配制钙标准液所用的盐酸优选 1: 1 的盐酸。

上述配制的标准液中，铁、钠、镍和钙的标准溶液浓度为 8-12 毫克/毫升，铜、钒和铈的标准溶液浓度为 2-5 毫克/毫升。

配制标准样所用的物质要有极高的纯度，制备载体所用的氧化铝为分析纯样品，氧化硅纯度为 99.9%。配制标准液所用的各种氧化物及盐均为光谱纯，使用的铁丝和镍片纯度均应高于 99.9%。配制时各种物质加量应准确称量至精

度不超过 0.2‰。

上述配制标准样加入的各标准液总体积与载体的液/固体积比为 5-9: 1, 加入标准液后的载体经干燥, 研磨至粒径为 70-80 微米的均匀颗粒。研磨时加入无水乙醇作为润滑剂, 无水乙醇的加入量为固体质量的 0.8-2.0 倍。待样品中乙醇挥发完全后, 将样品在 800-900℃ 焙烧。

焙烧后制得的样品要压片后, 才能用 X-射线荧光仪测定。压片使用的样品量为 1.0-2.0 克, 将标准样放入铝制样品盒中, 以 2000-10000 千克/厘米<sup>2</sup> 的高强压力压制密封片。

本发明采用经验式预测待测催化剂中的金属含量, 因此, 制备的标准样越多, 建立的经验式越准确。一般需制备 8 个以上的标准样, 每个标准样中的各种金属含量均不相同, 在其规定的含量范围内随机变化。

标准样制好后, 用 X-射线荧光仪测定各金属元素的谱峰强度, 测定条件为: 端窗铑靶, 电压 50 千伏, 电流 50 毫安, 粗准直器, 真空光路。各金属元素根据其特征峰的性质, 选择一定的波高范围, 对谱峰强度进行计算, 具体测定条件如表 1。

表 1

分析元素	分析线	分析晶体	探测器	2θ, °	计数时间, 秒	波高选择
Fe	k <sub>α</sub>	LiF <sub>1</sub>	闪烁计数器	57.58	20	80-370
Ni	k <sub>α</sub>	LiF <sub>1</sub>	闪烁计数器	48.72	20	80-380
Cu	k <sub>α</sub>	LiF <sub>1</sub>	闪烁计数器	45.10	20	80-300
V	k <sub>α</sub>	LiF <sub>1</sub>	闪烁计数器	77.05	20	95-370
Sb	k <sub>α</sub>	LiF <sub>1</sub>	闪烁计数器	13.53	20	100-300
Ca	k <sub>α</sub>	LiF <sub>3</sub>	正比计数器	113.18	20	100-300
Na	k <sub>α</sub>	TAP	正比计数器	55.30	40	100-340
La	L <sub>α</sub>	LiF <sub>1</sub>	闪烁计数器	82.90	20	84-400
Ce	L <sub>α</sub>	LiF <sub>1</sub>	闪烁计数器	79.09	20	80-360
Pr	L <sub>β</sub>	LiF <sub>1</sub>	闪烁计数器	68.31	20	80-374
Nd	L <sub>β</sub>	LiF <sub>1</sub>	闪烁计数器	65.18	20	84-400

本发明方法中, (3) 步是通过标准样测试结果建立各金属含量的经验式。经验系数法是最常用的数学校正方法, 有多种形式的经验方程。本发明采用的经验式方程为  $W_i = W_i' (1 + \sum A_{ij} W_j')$ , 其中  $W_i' = aI_i^2 + bI_i + c$ ,

式中,  $W_i$  为测定金属元素 i 的含量,

$W_i'$  为测定金属元素 i 的表观含量,

$W_j'$  为标准样中金属元素 j 的表观含量,

$I_i$  为测定金属元素 i 的谱峰强度,

$A_{ij}$  为标准样中金属元素  $j$  对测定金属元素  $i$  影响的因数，或称基体元素  $j$  对测定元素  $i$  的校正系数，

$a$ 、 $b$ 、 $c$  为标准方程常数。

采用最小二乘法由标准样测试数据计算标准方程常数的方法为：

先测定一组配制好的标准样品中各金属元素不同含量时的 X-射线荧光谱峰强度，将测得的强度和标准样品中金属的已知含量值（质量分数）代入标准方程  $W_i' = aI_i^2 + bI_i + c$  中，用最小二乘法求出各金属元素的曲线常数  $a$ 、 $b$  和  $c$ 。由此，测得待测样品金属元素  $i$  的强度后，即可通过标准方程算出样品中金属元素  $i$  的表观含量  $W_i'$ 。

催化裂化催化剂需测定的主要金属组分为稀土元素、铁和钠，催化剂使用后，会含污染元素铜、镍、钒、锆和钙，稀土元素的存在会对其它元素的测定产生影响，形成较严重的基体效应，其它重金属之间也会有相互影响。因此，由标准方程求得样品中各元素的表观含量后，还要确定样品中其它元素对测定元素的校正系数，对测定的金属元素的表观含量进行系数校正，才能得到准确的测定结果。

校正系数  $A_{ij}$  的测定方法为：由实验测得标样组中各元素在不同浓度时的表观浓度，将样品中测定元素的表观浓度设为  $W_i'$ ，其它元素的表观浓度设为  $W_j'$ ，将它们代入方程  $W_i = W_i' (1 + \sum A_{ij} W_j')$  中，可对每一个元素列出与标样个数相同的方程，使用最小二乘法即可求出  $A_{ij}$ ，将各个基体元素  $j$  对测定元素  $i$  的校正系数和基体元素的表观浓度之积加和即为  $\sum A_{ij} W_j'$ 。

此外，用配制的标样测定催化剂样品中的钠含量，由于存在结构效应，会有较大误差，因此，钠的校正系数除了进行基体校正外，还需用有准确含量的催化剂样品对钠的标准曲线进一步校正而得。

应用本发明方法测试样品时，不需焙烧，只需将其研磨成粒径为 70-80 微米的颗粒，即可装入样品盒中，在与制备标准样完全相同的条件下压片，调整仪器测试条件，在与测定标准样完全相同的条件下进行测试，将测得的各金属元素的谱峰强度代入标准方程，求得各金属的表观含量，再将表观含量代入  $W_i = W_i' (1 + \sum A_{ij} W_j')$  中，即可求得各金属元素的含量。

在测试样品前，最好先校正仪器漂移。方法是在标样系列中选择 1 或 2 个被测元素含量适中的标准样品，测量其中各金属元素的峰强度，存入计算机。测量样品时，先测定已知含量的标准样品，将仪器漂移量调整至零，然后再测定样品。

下面通过实例详细说明本发明，但本发明并不限于此。

## 实例 1

本实例制备标准样。

(1) 制备载体: 将高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (分析纯 4N, 北京化工厂) 和高纯  $\text{SiO}_2$  (纯度为 99.9%, 上海试剂厂) 按 7: 3 的质量比例混合均匀,  $850^\circ\text{C}$  灼烧 1 小时, 制成标准样载体。

### (2) 配制标准液

混合稀土氧化物: 将光谱纯稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  按 45: 40: 5: 10 的比例混合均匀, 配成混合稀土氧化物。

Fe 标准溶液(10 毫克/毫升): 准确称取纯度为 99.9% 金属铁丝 2 克 (称准至  $\pm 0.0002$  克), 用 1: 1 硝酸溶解, 用去离子水稀释至 200 毫升。

Ni 标准溶液(10 毫克/毫升): 准确称取纯度为 99.99% 金属镍片 2 克 (称准至  $\pm 0.0002$  克), 用 1: 1 硝酸溶解, 用去离子水稀释至 200 毫升。

Cu 标准溶液(3 毫克/毫升): 准确称取  $120^\circ\text{C}$  干燥 1 小时的光谱纯  $\text{CuO}$  0.75 克 (称准至  $\pm 0.0002$  克), 用 1: 1 硝酸加热溶解, 用去离子水稀释至 200 毫升。

V 标准溶液(3 毫克/毫升): 准确称取  $120^\circ\text{C}$  干燥 1 小时的光谱纯  $\text{V}_2\text{O}_5$  1.0712 克 (称准至  $\pm 0.0002$  克), 用浓氨水加热溶解, 用 1: 9 氨水稀释至 200 毫升。

Sb 标准溶液(3 毫克/毫升): 准确称取  $120^\circ\text{C}$  干燥 1 小时的光谱纯  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0.7219 克 (称准至  $\pm 0.0002$  克), 用浓盐酸加热溶解, 用 1: 9 盐酸稀释至 200 毫升。

Ca 标准溶液(10 毫克/毫升): 准确称取  $120^\circ\text{C}$  干燥 1 小时的光谱纯  $\text{CaCO}_3$  克 (称准至  $\pm 0.0002$  克), 用 1: 1 盐酸溶解, 用去离子水稀释至 200 毫升。

Na 标准溶液(10 毫克/毫升): 准确称取  $120^\circ\text{C}$  干燥 1 小时的光谱纯  $\text{NaCl}$  5.0870 克 (称准至  $\pm 0.0002$  克), 用去离子水溶解并稀释至 200 毫升。

### (3) 制备标准样

取 2.8239 克载体, 先按预定量加入稀土氧化物 0.0300 克, 再按预定量加入 (2) 步配制的其它金属的标准液, 加入的标准液总体积为 15.1 毫升。在红外灯下将样品烤干, 加入 2.5 毫升无水乙醇研磨混合均匀,  $850^\circ\text{C}$  焙烧 1 小时。各标准样的金属元素含量见表 2。将制好的系列标准样各取 1.5 克, 放入铝制样品盒中, 在 5000 千克/厘米<sup>2</sup> 的压力下压成直径为 25 毫米的圆片。

## 实例 2

建立金属含量测定的标准方程, 确定校正系数。

将实例 1 制得的标准样, 逐一按表 1 的条件进行测试, 将测得的峰强度代入标准方程, 求得各金属含量测定标准方程的常数, 列于表 3。

将不同金属含量的各标准样的峰强度值，代入标准方程，求得各个标准样中金属元素的表观含量，再将其代入  $W_i = W_i' (1 + \sum A_{ij} W_j')$  中，对每种元素列出十个方程，求得基体元素对测定元素的校正系数见表 4。表 4 中校正系数的查找方法为：先在横行选定测定金属元素  $i$ ，再在纵行确定基体影响元素  $j$ ，两行交汇处即为基体元素  $j$  对测定元素的校正系数。

### 实例 3

取十个炼油厂用过的催化裂化催化剂，将其研磨至粒径为 74 微米的颗粒。取 1.5 克研磨后的催化剂，放入样品盒中，按实例 1 的方法压成十六个圆片，置于仪器中按表 1 的条件测定各样品，将各样品中不同金属元素的峰强度值代入经验式，计算出各样品中的金属元素含量见表 5。

由表 5 可知，本发明方法测定结果与其它参比分析方法的测定结果基本一致。

### 实例 4

考察本发明方法精密度。

取一催化剂样品，压制成 11 个圆片，进行重复性测定，结果见表 6。另取一个催化剂样品，压制成片，在不同的时间测定 11 次，结果见表 7。由表 6、表 7 可知，本发明测定的相对标准偏差小于 2%。

### 实例 5

测定新鲜催化裂化催化剂中的金属元素含量。

取新制备的稀土元素改性的新鲜催化裂化催化剂，将其研磨至粒径为 74 微米的颗粒。取 1.5 克研磨后的催化剂，放入样品盒中，按实例 1 的方法压成圆片，置于仪器中按表 1 的测量条件测定样品，将样品中不同金属元素的峰强度值代入经验式，计算出各元素的含量见表 8。表 8 中所列的参比法与表 5 相同。

表 2

样号	金属元素及稀土氧化物含量, %												
	Fe	Ni	Cu	V	Sb	Ca	Na	La <sub>2</sub> O	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	载体
1	0.10	2.0	0.01	0.05	0.01	2.5	0.20	0.45	0.40	0.050	0.10	1.0	94.13
2	0.40	1.6	0.03	0.10	0.05	2.0	0.40	0.90	0.80	0.10	0.20	2.0	93.42
3	0.80	1.2	0.06	0.20	0.10	1.5	0.50	1.35	1.3	0.15	0.30	3.0	92.64
4	1.2	0.80	0.10	0.30	0.20	1.0	0.60	1.58	1.4	0.18	0.35	3.5	92.30
5	1.6	0.40	0.15	0.40	0.30	0.50	0.80	0.23	0.20	0.025	0.050	0.50	95.35
6	2.0	0.10	0.20	0.50	0.50	0.10	1.0	0.68	0.60	0.075	0.15	1.5	94.10
7	1.2	1.2	0.01	0.30	0.05	1.5	0.8	0.90	0.80	0.10	0.20	2.0	92.94
8	0.80	0.40	0.03	0.20	0.20	0.50	0.60	1.35	1.20	0.15	0.30	3.0	94.27
9	0.40	0.80	0.06	0.10	0.10	1.0	0.50	0.45	0.40	0.050	0.10	1.0	96.04
10	0.38	0.55	0.00	1.4	0.06	0.73	0.32	1.1	1.0	0.13	0.25	2.5	94.06

表 3

金属常数	Fe	Ni	Cu	V	Sb	Ca	Na	La	Ce	Pr	Nd
a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
b	0.05503	0.02906	0.02124	0.2551	0.01865	0.07918	2.203	0.7010	1.075	0.6936	0.6663
c	-0.03552	-0.03754	-0.009226	-0.01016	-0.1007	-0.12214	-0.02119	0.2016	-0.1062	-0.07734	-0.1137

表 4

测定金属 i 基体金属 j	Fe	Ni	Cu	V	Sb	Ca	Na	La	Ce	Pr	Nd
Fe		0.05946	0.1323	0.03689	0.1494		-0.02041	0.01370	0.01736		0.02606
Ni	0.02550		0.06327	0.03979	0.1523	0.01492	-0.5751	0.06925		0.07336	0.02142
Cu											
V											
Sb											
Ca							0.4378				
Na											
La	0.03959	0.06106	0.1559	0.3364	-0.6624	-0.3780	-0.2109		0.02446	0.1869	0.4234
Ce	0.1121	0.1183	0.03661	-0.3953	1.2436	0.08317	0.2577	0.3878		-0.08596	-0.6365
Pr											
Nd											

表 5

样品号	分析法	各元素含量, 质量%							
		Fe	Ni	Cu	V	Sb	Ca	Na	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	本法	0.47	0.83	0.002	0.18	0.21	0.11	0.28	0.61
	参比法	0.41	0.91	<0.005	0.22	0.26	/	0.26	0.63
2	本法	0.66	0.80	0.003	0.16	0.26	0.36	0.17	1.86
	参比法	0.66	0.77	<0.005	0.15	0.27	0.38	0.17	1.84
3	本法	0.80	1.08	0.005	0.22	0.41	0.54	0.27	1.86
	参比法	0.88	1.03	<0.005	0.19	0.42	0.51	0.26	1.84
4	本法	0.45	0.59	0.003	0.026	/	0.099	0.32	1.93
	参比法	0.41	0.55	<0.005	0.020	<0.01	0.10	0.34	1.87
5	本法	0.36	0.38	0.002	0.017	0.013	0.12	0.15	2.68
	参比法	0.32	0.30	<0.005	<0.01	<0.01	0.11	0.14	2.62
6	本法	0.62	0.80	/	0.089	0.37	0.45	0.33	0.29
	参比法	0.55	0.78	<0.005	0.070	0.33	0.41	0.33	0.24
7	本法	0.87	0.35	0.003	0.031	0.008	0.23	0.38	2.19
	参比法	0.82	0.31	<0.005	<0.01	<0.01	0.21	0.38	2.29
8	本法	0.68	0.39	0.002	0.24	0.026	2.1	0.40	1.46
	参比法	0.71	0.43	<0.005	0.23	0.090	1.7	0.41	1.57
9	本法	0.30	0.050	-	0.027	0.015	0.031	0.29	1.45
	参比法	0.28	0.050	<0.005	<0.01	0.010	0.040	0.30	1.54
10	本法	0.51	0.55	0.001	0.028	0.28	0.12	0.57	1.46
	参比法	0.43	0.51	<0.005	<0.01	0.25	0.13	0.58	1.43
11	本法	0.74	0.38	0.003	0.26	0.018	1.96	0.43	1.38
	参比法	0.77	0.40	<0.005	0.25	0.020	1.96	0.44	1.50
12	本法	0.68	0.39	0.003	0.24	0.022	2.2	0.42	1.44
	参比法	0.69	0.39	<0.005	0.23	0.010	1.78	0.41	1.56
13	本法	0.78	1.01	0.005	0.16	0.33	0.46	0.22	1.89
	参比法	0.84	0.96	<0.005	0.14	0.29	0.46	0.22	1.92
14	本法	0.40	0.49	-	1.24	0.043	0.55	0.26	2.49
	参比法	0.41	0.47	-	1.17	0.070	0.51	0.23	2.51
15	本法	0.38	0.55	-	1.40	0.057	0.73	0.30	2.53
	参比法	0.38	0.53	-	1.41	0.080	0.67	0.24	2.44
16	本法	0.34	0.37	-	0.92	0.069	0.40	0.25	2.64
	参比法	0.36	0.35	-	0.93	0.070	0.41	0.23	2.49

注: 1 Fe. Ni. Cu. V. Sb. Ca 的结果与 ICP (发射光谱) 法对照。

2 Na 的结果与 AAS (原子吸收) 法对照。

3 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结果与比色法对照。

表 6

测定元素	平均值, 质量%	标准偏差, %	相对标准偏差, %
Fe	0.82	0.0031	0.38
Ni	0.48	0.0015	0.31
Cu	-	-	-
V	0.23	0.0032	1.39
Sb	0.12	0.00077	0.65
Ca	2.19	0.0055	0.25
Na	0.42	0.0045	1.07
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.63	0.0043	0.26

表 7

测定元素	平均值, 质量%	标准偏差, %	相对标准偏差, %
Fe	0.35	0.0011	0.31
Ni	0.086	0.00063	0.74
Cu	-	-	-
V	0.15	0.0029	1.93
Sb	0.026	0.00051	1.96
Ca	0.050	0.00055	1.10
Na	0.32	0.0031	0.97
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.49	0.0037	0.25

表 8

样品号	分析法	各元素含量, 质量%						
		Fe	Na	La <sub>2</sub> O	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	本法	0.25	0.32	0.95	1.3	0.20	0.074	2.52
	参比法	0.26	0.31	-	-	-	-	2.40
2	本法	0.22	0.23	0.91	1.4	0.19	0.084	2.58
	参比法	0.21	0.24	-	-	-	-	2.51
3	本法	0.30	0.28	0.81	1.0	0.15	0.065	2.03
	参比法	0.32	0.26	-	-	-	-	2.15