

四苯砷氯酸盐重量法测定粗铈化合物中铈

郭俊梅, 李 锐, 贺小塘, 熊庆丰, 郑 允, 张选冬

(贵研资源(易门)有限公司, 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南昆明 650106)

摘 要:粗铈化合物高铈酸、铈酸钾、铈酸铵是湿法冶金新工艺从铂铈废催化剂中回收铈得到的中间产品, 生产要求对铈含量进行准确测定。取含铈约 100 mg 的高铈酸、铈酸钾、铈酸铵样品于烧杯中, 加入水至总体积为 50 mL, 加热溶液或溶解样品, 加入 0.2 mL 过氧化氢氧化铈为铈(Ⅷ)、5 mL EDTA 溶液掩蔽干扰离子、45 mL 氨水、10 mL 四苯砷氯酸盐溶液沉淀铈(Ⅷ), 沉淀于烘箱中 110 °C 烘除水分 1 h, 恒重, 建立了四苯砷氯酸盐重量法测定粗铈化合物高铈酸、铈酸钾和铈酸铵中铈的方法。实验表明: 于选定条件下, 铈与四苯砷氯酸盐沉淀完全, 铂(Ⅳ)等 20 种共存离子不干扰测定。将方法分别用于 3 个管理样品、6 个实际样品中 45.30~84.34 g/L、40.93%~69.42% 铈的测定, 测定值与参考值基本一致, 相对标准偏差(RSD, $n=7\sim 11$)为 0.023%~0.085%, 加标回收率为 99.8%~100.1%。

关键词:铈; 粗铈化合物; 四苯砷氯酸盐重量法; 高铈酸; 铈酸钾; 铈酸铵

文献标志码: A 文章编号: 1000-7571(2016)11-0029-05

铂铈催化剂是石油化工行业用于生产无铅、高辛烷汽油过程中的重要催化原料, 全球 70% 的铈用于制备铂铈催化剂, 当其中毒失去活性即成为铂族金属二次资源废料之一^[1-3]。含铂粗铈化合物是湿法冶金新工艺从该二次资源废料中循环回收利用铈得到的中间产品, 其中高铈酸(液体)含铈 45.30~48.50 g/L, 铈酸钾、铈酸铵(固体)含铈 40.93%~67.38%。此外, 还含有一定量的共存元素, 如铂 0.2~0.6 g/L、1.1%~1.2%, 钙和镁 0.08~0.6 g/L、0.03%~0.6%, 铝 0.1~0.5 g/L、0.02%~0.06%, 铁 0.06~0.07 g/L、0.03%~0.05%。由于铈的稀缺, 而铈价格和铈化合物中铈含量较高, 故准确测定其中铈含量, 有利于指导新工艺研究顺利开展, 同时可保证生产对大宗物料金属平衡考察和市场公平交易。

关于铈的分析已有综述报道^[4], 高含量铈的测定有硫脲分光光度法^[5]、丁二肟分光光度法^[6-7]、紫外分光光度法^[8]和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[9]。前述方法用于高含量铈的测定,

存在如下问题: (1) 测定体系中最大铈量分别为 0.60~1.00 mg (分光光度法), 10.00 mg (ICP-AES); (2) 测定铈量的方式和过程分别为分光光度法绝对量, ICP-AES 为相对量, 两种方法均需经历定容试液→分取试液→定容测定溶液的过程; (3) 方法的其他特点分别为分光光度法选择性较差, ICP-AES 对铈的发射强度较高。故两种方法均易使分析结果误差较大和精密度较差。而四苯砷氯酸盐重量法测定铈的绝对量高达 100 mg, 且选择性较好和操作简便, 故分析结果误差较小。本文系统地研究了该方法用于粗铈化合物中铈测定的条件, 以及共存离子的影响与消除方法, 进而建立了四苯砷氯酸盐重量法测定粗铈化合物高铈酸、铈酸钾和铈酸铵中铈含量的方法。方法用于实际样品分析, 结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与设备

METTLER TOLEDO 分析天平(德国梅特勒

收稿日期: 2016-01-12

基金项目: 云南省标准化研究与建设基金资助项目(2015-BZH-05); 云南省科技厅省院省校科技合作项目(2013IB020); 云南省地方标准制修订基金资助项目(DBZD024-2016)

作者简介: 郭俊梅(1971-), 女, 硕士, 正高级工程师, 主要从事稀贵金属冶金和分析研究与应用工作; E-mail: gjm@ipm.com.cn

仪器股份公司); DOA-P504-BN 真空抽气泵(美国智能空气技术设备制造公司); SPECTRO XEPSO X 射线荧光能谱仪(德国斯派克仪器股份公司)。

1.2 主要试剂与材料

铼化合物管理样品: 高铼酸 C-1 [$\rho(\text{Re}) = 48.50 \text{ g/L}$], Re 1406 [$\rho(\text{Re}) = 84.34 \text{ g/L}$]; 铼酸钾 C-2 [$w(\text{Re}) = 41.02\%$], Re 262 [$w(\text{Re}) = 64.36\%$]; 铼酸铵 C-3 [$w(\text{Re}) = 53.11\%$], Re 2014 C 26 [$w(\text{Re}) = 69.41\%$]。以上管理样品 Re 1406、Re 262、Re 2014 C 26 均由株洲凯特实业有限公司提供。

四苯砷氯盐酸盐溶液: 30 g/L; 乙二胺四乙酸二钠溶液(EDTA): 100 g/L; 氨水洗涤液: 38% (V/V) 氨水; 氯化钠; 氨水; 过氧化氢; 玻璃砂芯漏斗(G4): 容积为 30 mL; 干燥器: 规格 CM 28, 内置有效硅胶干燥剂。

实验所用试剂为分析纯; 水为一次蒸馏水。

1.3 实验方法

移取 10.00 mL 粗高铼酸样品溶液于 50 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 分取 10.00 mL 溶液于 200 mL 烧杯中; 或者称取 0.15~0.25 g 粗铼酸钾、粗铼酸铵样品于 200 mL 烧杯中。

分别于上述样品中加水至总体积为 50 mL, 加热溶液或溶解。加入 0.2 mL 过氧化氢、5 mL EDTA 溶液、45 mL 氨水, 搅拌下加入 10 mL 四苯砷氯盐酸盐溶液, 加热至微沸约 1 min, 冷却约 1 h, 用玻璃砂芯漏斗过滤后, 用氨水洗涤液洗涤烧杯和沉淀各为 7 次, 用量为每次 6 mL。置于烘箱中 110 °C 恒温 1 h, 取出, 置于干燥器中冷至室温, 称重。高铼酸和铼酸钾、铼酸铵中铼含量分别按照式(1)和(2)计算。

$$w_{\text{Re}} = \frac{(m_1 - m_2 - m_0) \cdot V \times 0.2941}{V_1 \cdot V_2 \times 10^{-3}} \times 100 \quad (1)$$

$$w_{\text{Re}} = \frac{(m_1 - m_2 - m_0) \times 0.2941}{m} \times 100 \quad (2)$$

式中: m_1 为沉淀和玻璃砂芯漏斗的质量, g; m_2 为玻璃砂芯漏斗的质量, g; m_0 为玻璃砂芯漏斗的空白试验量, g; V 为试液总体积, mL; V_1 为移取试液体积, mL; V_2 为分取试液体积, mL; m 为试料的质量, g; 0.2941 为过铼酸四苯砷沉淀换算成铼的系数。

2 结果与讨论

2.1 过氧化氢用量

粗铼化合物样品因放置时间、环境等因素易使

其中的铼(VII)有少部分被还原为铼(III), 而形成过铼酸四苯砷沉淀的主要条件为溶液中铼以铼(VII)离子形式存在, 且不含强氧化性试剂。考虑到过氧化氢能氧化铼(III)为铼(VII), 且过氧化氢于煮沸条件下易分解为水, 分别选择管理样品高铼酸 C-1、铼酸钾 C-2 和铼酸铵 C-3, 对过氧化氢用量进行试验。结果表明, 过氧化氢用量为 0~0.05 mL 时, 测得铼结果较参考值偏低; 过氧化氢用量为 0.1~0.3 mL 时, 测得铼结果与参考值基本一致。实验选择过氧化氢用量为 0.2 mL。

2.2 氯化钠用量

从四苯砷氯盐酸盐结构式 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 中可知: 试剂溶于水后应有游离氯离子(Cl^-)存在。根据高铼酸产品行业标准^[10]配套分析方法中加入 3 g 氯化钠的操作表述, 分别选择管理样品高铼酸 C-1、铼酸钾 C-2 和铼酸铵 C-3, 对氯化钠用量进行试验。结果表明, 氯化钠用量为 0~5 g 时, 测得铼结果与参考值基本一致。尽管增加 Cl^- 对测定没有影响, 但考虑到氯化钠和 EDTA 中均含有 Na^+ , 若溶液中 Na^+ 太多不易洗涤干净, 易使结果偏高。实验选择不加入氯化钠(更高量未做)。

2.3 EDTA 溶液用量

利用 EDTA 是金属离子广普络合剂的特性, 对 Pd(II)、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、Fe(III)、 Cu^{2+} 等共存离子进行掩蔽, 以提高方法的选择性。分别选择管理样品高铼酸 C-1、铼酸钾 C-2 和铼酸铵 C-3, 对 EDTA 溶液用量进行试验。结果表明, EDTA 溶液用量为 1~6 mL 时, 测得铼结果均与参考值基本一致。实验选择 EDTA 溶液用量为 5 mL。

2.4 氨水用量

过铼酸四苯砷沉淀在氨水介质中结构稳定, 分别选择管理样品高铼酸 C-1、铼酸钾 C-2 和铼酸铵 C-3, 对氨水用量进行试验。结果表明, 氨水用量在 30~35 mL 时, 测得铼结果较参考值明显偏低; 氨水用量在 36~60 mL 时, 测得铼结果与参考值基本一致。实验选择氨水用量为 45 mL。

2.5 四苯砷氯盐酸盐溶液用量

四苯砷氯盐酸盐是沉淀铼(VII)的主要试剂, 溶液中的铼(VII)以高铼酸根(ReO_4^-)形式与四苯砷氯盐酸盐反应基团中的砷离子(As^+)形成过铼酸四苯砷沉淀。分别选择管理样品高铼酸 C-1、铼酸钾 C-2 和铼酸铵 C-3, 对四苯砷氯盐酸盐溶液用量进行试验。结果表明, 四苯砷氯盐酸盐溶液用量为 6~7 mL

时,测得铈结果较参考值明显偏低;四苯砷氯酸盐溶液用量为 8~12 mL 时,测得铈结果与参考值基本一致。实验选择四苯砷氯酸盐溶液用量为 10 mL。

2.6 沉淀铈(Ⅳ)方式、温度和时间

由于溶液于煮沸状态下氨水挥发较快、四苯砷氯酸盐溶液与铈(Ⅳ)形成沉淀较快而包裹共存离子,以及沉淀物易爆沸,故选择沉淀前于一定温度和搅拌下滴加四苯砷氯酸盐溶液沉淀铈(Ⅳ),以及沉淀后于搅拌下加热至沸,使沉淀完全的方式。分别选择管理样品高铈酸 C-1、铈酸钾 C-2 和铈酸铵 C-3,对沉淀前、后的加热温度和搅拌时间进行试验。结果表明:(1) 沉淀前加热温度为 30~<50 °C 时,沉淀后于搅拌下加热至微沸的时间较长,不利于操作,且氨水挥发较多,影响沉淀完全;沉淀前加热温度为 50~70 °C 时,沉淀后于搅拌下加热至微沸的时间较短,氨水挥发较少、且形成沉淀缓慢,不易包裹共存离子,测得铈结果与参考值基本一致;(2) 沉淀后加热温度约 90 °C 和搅拌 0.5~3 min 时,测得铈结果较参考值偏低;沉淀后加热搅拌至微沸,并于微沸搅拌 0.5~1 min 时,测得铈结果与参考值基本一致,而于微沸搅拌 2~3 min 时,测得铈结果较参考值偏低。综合考虑,实验选择沉淀前加热温度约 60 °C,搅拌下滴加四苯砷氯酸盐溶液,沉淀后加热搅拌至微沸,并于微沸搅拌时间为 1 min。

2.7 静置温度和时间

分别选择管理样品高铈酸 C-1、铈酸钾 C-2 和铈酸铵 C-3,对过铈酸四苯砷沉淀先用冷水冷却或不冷却,对静置温度和时间进行试验。结果表明,先用冷水冷却,静置温度为 20~25 °C 时,测得铈结果与参考值基本一致;不冷却,静置温度为 20~25 °C 时,测得铈结果较参考值偏低;先用冷水冷却,静置时间为 0.5 h 时,测得铈结果较参考值偏低,静置时间为 1~2 h 时,测得铈结果与参考值基本一致。实验选择先用冷水冷却过铈酸四苯砷沉淀,静置温度为 20~25 °C 和时间为 1 h。

2.8 洗涤液浓度、用量和洗涤次数

分别选择管理样品高铈酸 C-1、铈酸钾 C-2 和铈酸铵 C-3,对洗涤过铈酸四苯砷沉淀用的氨水洗涤液浓度、用量和洗涤次数进行试验。结果表明,氨水洗涤液体积分数在 3%~35% 时,过滤液中有微量白色沉淀,测得铈结果较参考值偏低;氨水洗涤液体积分数在 36%~40% 时,过滤液清亮无色,测得铈结果与参考值基本一致;每次用量为 5~7 mL

时,测得铈结果与参考值基本一致;洗涤烧杯、沉淀次数各为 7~8 次时,测得铈结果与参考值基本一致。实验选择氨水洗涤液体积分数为 38%、用量为每次 6 mL、洗涤烧杯和沉淀次数各为 7 次。

2.9 烘除水分温度和时间

分别选择管理样品高铈酸 C-1、铈酸钾 C-2 和铈酸铵 C-3,对过铈酸四苯砷沉淀在烘箱内烘除水分的温度和时间进行试验。结果表明,烘除水分温度与时间有关,温度为 100 °C 和时间为 1.5~2 h,以及温度为 105~115 °C 和时间为 1 h 时,测得铈结果与参考值基本一致。实验选择温度为 110 °C 和时间为 1 h。

2.10 恒重时间和次数

分别选择管理样品高铈酸 C-1、铈酸钾 C-2 和铈酸铵 C-3,对过铈酸四苯砷沉淀于室温恒重时间和次数进行试验。结果表明,恒重时间在 1~2 h 和次数在 1~2 次时,测得铈结果与参考值基本一致。实验选择恒重时间为 1 h 和次数为 1 次。

2.11 共存离子影响与消除

采用 X 射线荧光能谱仪定性、半定量测得高铈酸 C-1、铈酸钾 C-2 和铈酸铵 C-3 样品中其他元素的质量浓度、质量分数依次为 Pt(Ⅳ)0.2~0.6 g/L、1.1%~1.2%、Ca²⁺、Mg²⁺ 0.08~0.6 g/L、0.03%~0.6%、Al(Ⅲ)0.1~0.5 g/L、0.02%~0.06%、Fe(Ⅲ)0.06~0.07g/L、0.03%~0.05%。选择含铈约 100 mg 的铈化合物管理样品高铈酸 Re 1406、铈酸钾 Re 26 和铈酸铵 Re 2014 C 2,加入一定量预先浓缩处理过的金属干扰离子溶液,再加入 5 mL EDTA 溶液、45 mL 氨水后进行试验。结果表明,控制铈质量分数绝对误差不大于 0.10% 时,以下量金属离子(mg)不干扰测定:Pt(Ⅳ)(5.0),Pd(Ⅱ)、Rh(Ⅲ)、Ir(Ⅳ)、Ag⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cu²⁺ (2.0),Al³⁺、Fe(Ⅲ)、Co(Ⅲ)、Ni²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Bi³⁺、Cd²⁺、Mo(Ⅵ)、Sb(Ⅲ)、Si(Ⅳ)、P(V)、Cr(Ⅲ)、Ce(Ⅲ)和 V(V)(0.2);Ag⁺ 于预先浓缩和盐酸驱除硝酸时形成 AgCl 白色沉淀,Ce(Ⅲ)加入 EDTA 溶液时析出白色沉淀,但加入氨水后沉淀均立即溶解,溶液清亮;Pd(Ⅱ)被 EDTA 溶液络合掩蔽,溶液呈棕黄色,Pt(Ⅳ)、Rh(Ⅲ)和 Ir(Ⅳ)离子不被 EDTA 溶液络合掩蔽,溶液呈各离子混合色,但加入氨水后均被络合掩蔽,且溶液颜色基本褪去。

按照移取 10.00 mL 粗高铈酸样品溶液于 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,再分取 10.00 mL 溶液,以及称取 0.15~0.25 g 粗铈酸钾、粗铈酸铵样品计算,测定液中最大含 3.0 mg Pt(Ⅳ),1.5 mg

Ca²⁺、Mg²⁺, 0.15 mg Al(III), 0.13 mg Fe(III), 均小于各共存离子的允许量。

3 样品分析

分别选择高铼酸 Re 1406、铼酸钾 Re 262、铼

酸铵 Re 2014 C 26 管理样品和 6 个实际样品按照实验方法测定铼, 并分别选择前述 Re 1406、Re 262、Re 2014 C 26 管理样品加入到相应的 6 个实际样品中, 进行精密度和正确度考察, 结果见表 1。

表 1 粗铼化合物样品中铼的测定结果 (n=7~11)

Table 1 Analytical results of rhenium in raw rhenium complex samples

样品 Sample	编号 No.	测定值 Found w/%	相对标准 偏差 RSD/ %	本底值 Background/ mg	加标量 Added/ mg	回收量 Recovered/ mg	回收率 Recovery/ %	参考值 Reference w/%
高铼酸	Re1406	84.34*	0.034					84.34*
	014-17	45.30*	0.033	45.30*	42.17*	42.11*	99.9	
	015-37	48.21*	0.035	48.21*	42.17*	42.13*	99.9	
铼酸钾	Re 262	64.34	0.085					64.36
	014-33	40.93	0.033	49.12	51.49	51.42	99.9	
	015-15	41.99	0.063	50.43	51.49	51.55	100.1	
铼酸铵	Re2014C26	69.42	0.062					69.41
	015-26	67.22	0.039	47.73	54.97	55.05	100.1	
	015-19	67.38	0.023	40.43	55.54	55.49	99.9	

注: * 的计量单位为 g/L。

参考文献:

[1] 贺小塘, 李勇, 吴喜龙, 等. 等离子熔炼技术富集铂族金属工艺初探[J]. 贵金属, 2016, 37(1): 1-5.
HE Xiao-tang, LI Yong, WU Xi-long, et al. Study on the process of enrichment platinum group metals by plasma melting technology[J]. Precious Metals, 2016, 37(1): 1-5.

[2] 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 Hong-mei, HE Xiao-tang, ZHAO Yu, et al. Resources, application and extraction status of rhenium[J]. Precious Metals, 2014, 35(2): 77-81.

[3] 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 Hai-gang, LIU Yang, FAN Xing-xiang, et al. Research progression recovery of research[J]. Nonferrous Metals; Extractive Metallurgy, 2013(6): 30-33.

[4] 梁波, 沈宏伟, 罗明标, 等. 铼的分析方法研究进展[J]. 江西化工, 2014(3): 76-80.
LIANG Bo, SHEN Hong-wei, LUO Ming-biao, et al. Research progress the determination of rhenium[J]. Jiang Xi Hua Gong, 2014(3): 76-80.

[5] 周煜, 谭艳山, 朱利亚, 等. 硫脲光度法测定粗铼酸钾中铼时钼干扰的消除[J]. 冶金分析, 2013, 33(9): 57-60.
ZHOU Yu, TAN Yan-shan, ZHU Li-ya, et al. Elimination of the interference of molybdenum in determination

of rhenium in raw potassium rhenate by thiourea spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(9): 57-60.

[6] 孙宝莲, 周恺, 李波, 等. 分光光度法测定铼回收溶液中的铼含量[J]. 光谱实验室, 2013, 30(2): 3922-3925.
SUN Bao-lian, ZHOU Kai, LI Bo, et al. Determination of rhenium comount in the liquids of rhenium recovering by spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(2): 3922-3925.

[7] 史谊峰, 郑文英, 房勇, 等. 丁二酮肟分光光度法测定富铼渣中铼[J]. 冶金分析, 2015, 35(12): 68-72.
SHI Yi-feng, ZHENG Wen-ying, FANG Yong, et al. Determination of rhenium in rhenium rich slag samples by dimethylglyoxime spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(12): 68-72.

[8] 周恺, 孙宝莲, 李波, 等. 高含量铼的紫外分光光度法测定研究[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(3): 46-49.
ZHOU Kai, SUN Bao-lian, LI Bo, et al. Determination of high level rhenium using UVS spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2011, 1(3): 46-49.

[9] 国家标准局, 国营成都第七四五厂. SJ 20963—2006 铼铼合金 电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[10] 国家标准局, 徐州浩通新材料股份有限公司. YB/T 836—2012 高铼酸[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.

Determination of rhenium in raw rhenium compounds by tetraphenylarsonium hydrochloride gravimetry

GUO Jun-mei, LI Kun, HE Xiao-tang, XIONG Qing-feng
ZHENG Yun, ZHANG Xuan-dong

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Sino Platinum Metals Resources (Yi men) Co., Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Raw rhenium compounds were the intermediate products of rhenium recovered from spent platinum-rhenium catalyst by new technology of hydrometallurgy, including perrhenic acid, potassium rhenate and ammonium rhenate. The accurate determination of rhenium content was required in production process. The perrhenic acid, potassium rhenate and ammonium rhenate sample containing about 100 mg of rhenium was transferred into beaker, respectively. After adding water to 50 mL, the solution was heated to dissolve the sample. Then, 0.2 mL of hydrogen peroxide was added to oxidize rhenium to rhenium(VII), which was precipitated by adding 5 mL of EDTA solution for masking the interference ions, 45 mL of ammonia water and 10 mL of tetraphenylarsonium hydrochloride solution. The precipitate was dried in oven at 110 °C for 1 h to remove the moisture until constant weight. The determination method of rhenium in raw rhenium compounds including perrhenic acid, potassium rhenate and ammonium rhenate by tetraphenylarsonium hydrochloride gravimetry was established. The experimental results showed that rhenium could be fully precipitated by tetraphenylarsonium hydrochloride under selected conditions. Twenty coexisting ions such as platinum(IV) did not interfere with the determination. The proposed method was applied to the determination of rhenium (45.30-84.34 g/L, 40.93%-69.42%) in three control samples and six actual samples. The found results were basically consistent with the reference values. The relative standard deviations (RSD, $n = 7-11$) were between 0.023% and 0.085%. The recoveries were between 99.8% and 100.1%.

Key words: rhenium; raw rhenium compound; tetraphenylarsonium hydrochloride gravimetry; perrhenic acid; potassium rhenate; ammonium rhenate

广告目次

封面……赛默飞世尔科技(中国)有限公司
封二……岛津企业管理(中国)有限公司
封三……南京和澳机电实业有限公司
封底……艾力蒙塔贸易(上海)有限公司
内 1……株式会社理学
内 2……奥林巴斯(中国)有限公司
内 3……德国 OBLF 分析仪器公司
内 4……天津市耀安金属制品有限公司

内 5……北京海光仪器有限公司
内 6……上海德凯仪器有限公司
内 7……醴陵市金利坭坭瓷厂
内 8……钢研纳克检测技术有限公司
内 9……钢研纳克检测技术有限公司
内 10……唐山市丰南区燕山工业瓷厂
内 11……四川新先达测控技术有限公司
内 12……珀金埃尔默仪器(上海)有限公司