

高纯铂制备技术研究进展

赵家春, 吴跃东, 童伟锋, 杨海琼, 保思敏, 裴洪营*, 董海刚*

(贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘要: 纯度大于 99.999% 的高纯铂广泛用于电子工业等领域, 且需求量越来越大。介绍了高纯铂制备技术研究现状, 并对主要制备技术存在的优缺点进行了评述。现有的铵盐沉淀法、氧化水解法、氧化载体水解法、离子交换法和萃取法等不同程度地存在铂纯度低、流程长、直收率低以及环境污染等问题。未来还需深入研究铂溶液体系中贱金属杂质元素及相似元素的赋存状态等特性, 合理设计除杂顺序, 开发出高纯铂高效清洁制备技术。

关键词: 有色金属冶金; 高纯铂; 制备技术

中图分类号: TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)01-0092-06

Research Progress on Preparation of High Purity Platinum

ZHAO Jia-chun, WU Yue-dong, TONG Wei-feng,

YANG Hai-qiong, BAO Si-min, PEI Hong-ying*, DONG Hai-gang*

(Sino-platinum Metals Co. Ltd., State key Laboratory of Advanced Technology of Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: High purity platinum with a purity greater than 99.999% is widely applied in electronic industry and other fields, and the demand is increasing. The preparation technologies of high purity platinum were introduced, and the advantages and disadvantages of main preparation technologies were reviewed. The existing ammonium salt repeated precipitation, oxidation-hydrolysis, oxidation carrier hydrolysis, ion exchange and extraction methods all have different levels of low purity, long process, low direct yield and environmental pollution issues. It is necessary to develop high efficient and clean preparation technology of high purity platinum by studying the characteristics of base metal impurities and similar elements in the platinum solution system, designing the reasonable order of removing impurities and shortening the process flow in the future.

Key words: non-ferrous metallurgy; high purity platinum; preparation technology

铂族金属包括铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)、铱(Ir)、锇(Os) 6 个元素, 由于其独特、优越的物理化学性质在现代工业和新技术产业中具有重要而不能被其它金属或材料取代的特殊应用, 被誉为“现代工业维生素”和“第一高技术金属”^[1]。铂作为铂族金属中的重要元素, 具有良好的化学稳定性, 高电导率和热导率, 特有的电学、磁学、光学等性

能, 是半导体器件、磁记录材料、集成电路等电子工业领域的关键基础源材料之一^[2]。通常铂的纯度以化学杂质的含量作为评价金属纯度的标准, 即以主金属减去杂质总含量的百分数表示, 其纯度是相对于其他杂质而言的。铂作为电子工业基础源材料之一, 其纯度及杂质元素直接影响着下游深加工材料以及电子器件的性能。在电子工业领域, 随着电

收稿日期: 2019-09-26

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305401, 2017YFB0305402)、云南省科技计划项目(2016BA006, 2017FA030, 2016FB096)

第一作者: 赵家春, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: zhaojiachun@ipm.com.cn

*通讯作者: 裴洪营, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属提纯加工。E-mail: phy@ipm.com.cn

*通讯作者: 董海刚, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 稀贵金属冶金。E-mail: donghaigang0404@126.com

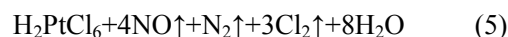
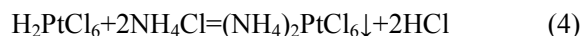
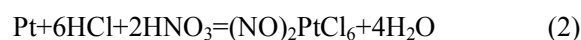
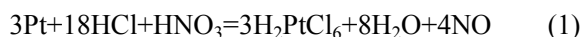
子材料向多功能化、复合化、低维化和智能化方向发展, 电子工业技术不断进步和升级^[3-5], 对铂原料的纯度要求也越来越高, 如集成电路用铂基溅射靶材、蒸镀薄膜材料等都要求铂原料纯度 $\geq 99.999\%$ (表示为“5N”), 且需求量越来越大。同时, 在铂基溅射靶材方面还对于碱金属元素(Na、K 等)、过渡金属元素(Fe、Ni、Co、Cu 等)、放射性金属元素(U、Th 等)和非金属元素(C、O、N、H 等)需要严格控制, 但还没有统一的标准要求。目前国内尚无高纯铂产品的国家标准, 仅有高纯海绵铂产品有色行业标准^[6], 该标准中对于 5N 纯度海绵铂产品的化学成分中涉及 12 种杂质元素, 要求杂质总量不大于 10×10^{-6} 。铂的精炼提纯方法主要包括^[1, 7-8]: 氯化铵反复沉淀法、氧化载体水解法、溴酸钠水解法、氯化羰基铂法、电解法、区域熔炼法等, 通常采用上述部分方法可将粗铂($\omega_{\text{Pt}} \approx 99\%$)精炼成纯度 99.99% 的铂产品。

在高纯铂(5N)制备技术方面, 国内外公开的相关文献较少。高纯铂的制备技术是在现有铂精炼提纯方法的基础上发展起来的, 通常常规单一的提纯方法很难满足铂高纯化的要求, 要实现深度净化与除杂, 需要通过多种提纯方法联合提纯精炼来制备高纯铂。基于高价铂铵盐难溶, 低价态易溶; 在强酸性溶液中铂氯配合物以络合阴离子形式存在; 高 pH 值条件下高价态铂能形成可溶性的铂盐等一些独有的特性, 合理设计杂质元素分离顺序, 控制合适的工艺条件, 通过优化组合, 形成了一系列高纯铂制备技术。目前工业应用较多的高纯铂制备技术主要有铵盐沉淀法、溴酸钠水解法、氧化载体水解法、离子交换法、萃取法等。

1 铵盐沉淀法

铵盐反复沉淀法原理是根据高价态铂(IV)的氯配合铵盐难溶于水的特性, 在铂的氯化物酸性溶液中加入氯化铵等铵盐, 生成难溶的氯铂(IV)酸铵沉淀, 而其它贱金属及低价态的铂族金属不会生成沉淀, 达到除杂的目的, 氯铂酸铵沉淀煅烧后获得高纯铂^[1, 7]。其具体过程为采用王水溶解粗铂, 生成相应的氯配合物, 王水溶解铂的过程中会产生一种难溶的氯亚硝基化合物 $[(\text{NO})_2\text{PtCl}_6]$, 铂溶液煮沸赶硝, 破坏硝基配合物及多余的硝酸, 同时煮沸也可以保证铂(IV)价态存在, 而钯、铑等铂族金属被还原为低价态钯(II)、铑(III); 调整赶硝后的铂溶液含铂 50~80 g/L, 搅拌, 加入过量的氯化铵, 生成黄色

氯铂酸铵沉淀, 冷却后过滤, 用 5% 的氯化铵溶液洗涤, 使氯铂酸铵沉淀与其他杂质金属分离; 获得的氯铂酸铵沉淀再用王水煮沸溶解, 铂溶液进行赶硝、氯化铵沉淀、洗涤的等过程, 重复上述操作多次; 然后将氯铂酸铵沉淀经过高温煅烧分解后, 获得高纯海绵铂。整个过程发生的反应如下:

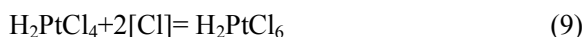


经反复多次王水溶解、氯化铵沉淀操作可得到高纯氯铂酸铵沉淀, 煅烧后可得纯度为 99.99% 的海绵铂。该方法工艺简单, 成本低, 但此法生产过程冗长, 王水溶解氯铂酸铵速度慢, 蒸发赶硝时间长, 产生的 NO_x 气体污染环境, 对设备及气体吸收装置要求高, 得到的铂粉的纯度达不到 99.999% 的要求。

有不少研究在氯化铵反复沉淀法的基础上提出了一些改进的方法试图缩短工艺流程, 如氯铂酸铵还原溶解-氧化再沉淀法、氯化铵沉淀-碱溶-还原法、季铵盐沉淀法等。潘从明等^[9]的专利提出将粗制氯铂酸铵浆化, 在热态下采用弱还原剂饱和亚硫酸氢钠溶液将氯铂(IV)酸铵还原溶解获得氯亚铂(II)酸铵, 再通入 Cl_2 将氯亚铂(II)酸铵盐氧化成氯铂酸(IV)铵沉淀, 煮沸, 得到的氯铂酸铵经煅烧后, 得到 99.99% 的铂粉。姚志刚等^[10]提出了一种制备高纯铂的专利工艺, 具体步骤为: 将铂物料细磨至 200 目以下, 用 3~4 mol/L 的盐酸浸泡, 加热至温度 75~85 $^{\circ}\text{C}$, 滴加 30% 的双氧水溶液, 直至溶解完, 加入过量氯化铵沉淀出氯铂酸铵, 得到的氯铂酸铵沉淀采用氢氧化钠溶解, 得到的铂溶液加热, 用水合肼溶液还原 0.5~1 h, 得到铂粉, 烘干洗涤后, 纯度 99.9995%。也有采用季铵盐沉淀制备高纯铂粉的方法^[11], 其具体过程是通过采用氢溴酸+液溴溶解粗铂、加季铵盐(四丁基溴化铵、四乙基溴化铵、四甲基溴化铵、溴化十二烷基三甲基铵)沉铂、含铂沉淀碱溶(氢氧化钠、氢氧化钾、氨水)造液、浓缩沉铂、重结晶、含铂沉淀盐酸溶解造液、还原剂(甲酸、水合肼、二氧化硫、维生素 C)液相还原等步骤, 最终获得 99.999% 的高纯铂粉, 铂的直收率 95% 以上, 该方法采用氢溴酸+液溴代替王水溶解铂, 季铵盐代替氯化铵沉淀铂, 成本高, 获得的铂溶液需要赶溴, 存在溴污染等问题。

2 氧化水解法

氧化水解法的主要原理是, 将粗铂进行溶解, 得到的铂溶液通过添加氧化剂进行氧化, 使溶液中的贵贱金属杂质全部氧化到高价状态, 然后加碱调整溶液 pH 值, 使溶液中的贵贱金属水解成高价氢氧化物沉淀, 而铂仍然以可溶的铂盐存在于溶液中, 达到净化除杂的目的, 铂溶液经后续氯化铵沉淀、煅烧获得高纯铂^[1, 7]。粗铂可采用王水、盐酸+氯气、盐酸+氯酸钠溶解、或采用电化学溶解。常用的氧化剂包括溴酸钠、氯气、双氧水、氧气、硝酸等。一般是将含铂 50 g/L 溶液煮沸, 搅拌下缓慢加入 20% 的 NaOH 溶液调节 pH 值约为 2.5, 按溶液含铂质量的 10% 加溴酸钠溶液(浓度 10%)氧化, 第一次加入溴酸钠总量的 70%, 煮沸后用 10% 的 NaOH 或 NaHCO₃ 溶液调整体系 pH 值约为 5, 再加入剩余 30% 的溴酸钠溶液, 调整 pH 值 7.5~8, 铂生成可溶的 Na₂Pt(OH)₆, 其他铂族金属及贱金属生成沉淀, 过滤洗涤后, 含铂溶液用加盐酸酸化至 pH 值约为 1.5, 煮沸浓缩赶溴, 至近干后加纯水溶解, 再加入氯化铵沉淀出铂铵盐, 煅烧后, 获得的铂纯度 99.99%。以溴酸钠作氧化剂, 氧化水解整个过发生的主要化学反应如下:



采用溴酸钠、双氧水、氯气、硝酸、氧气等作为氧化剂各有利弊。双氧水氧化速度较慢, 但不引入其他杂质元素; 由于氯气在溶液体系中的溶解度低导致氧化过程有部分氯气逸出污染环境; 氧气氧化能力较弱, 氧化作业时间过长; 硝酸作氧化剂, 会产生王水, 后续还需要赶硝, 否则会导致铂盐沉淀反溶问题。溴酸钠作为氧化剂的缺点是价格昂贵, 赶溴时间长, 溴化物分解产生气态的 HBr 或 Br₂, 溴蒸汽腐蚀性强, 对人体及设备有害, 污染环境, 且获得的铂的纯度仅 99.99%。

3 载体氧化水解法

载体氧化水解法主要原理是, 在铂溶液中添加水解载体(FeCl₃), 调整溶液氧化电位、pH 值, 使溶液体系中杂质离子保持高价态, 载体离子水解沉淀

提高其他杂质离子一同水解沉淀, 而铂(IV)在高 pH 值的条件下不会生成沉淀, 实现铂与杂质金属元素的分离, 然后经后续氯化铵沉淀、煅烧, 获得高纯铂^[1, 7]。对氯铂酸钠溶液, 调整铂浓度 50~80 g/L, 加入 FeCl₃ 溶液作为水解载体, 添加双氧水调整氧化电位, 煮沸, 使贵贱金属氧化为高价态, 加入氢氧化钠中和至 pH 值为 7.5~8, 生成的大体积絮状氢氧化铁, 吸附漂浮在溶液中的水解沉淀颗粒以及各种难沉淀的胶状颗粒并一起沉淀, 强化了其他杂质元素的水解沉淀分离效果; 冷却, 过滤分离洗涤, 滤液反复多次氧化水解, 最终得到的含铂溶液用盐酸酸化至 pH 值为 1~1.5; 加入高纯氯化铵或直接通入氨气, 沉淀出氯铂酸铵, 煅烧后得到纯度 99.999% 的海绵铂。

在载体氧化水解法的基础上, 有研究^[12-13]对该方法进行了优化改进, 减少氧化水解次数, 提出了海绵铂(纯度 99.95%)王水溶解-氧化载体水解-离子交换-氯化铵沉淀联合法制备高纯铂的方法: 将海绵铂采用王水溶解造液, 调整含铂溶液浓度 66.7 g/L, 加入含铂质量的 0.3% 的铁(以 FeCl₃ 溶液加入)作为载体, 再加入双氧水, 加热, 然后用优级纯 NaOH (10% 溶液)调整溶液 pH=7~8, 冷却, 过滤分离, 得到铂溶液; 调整 pH 值, 通过两段阳离子树脂交换, 获得纯净铂溶液; 调整溶液 pH 值约为 1, 加入氯化铵溶液, 使铂沉淀为氯铂酸铵, 过滤洗涤, 煅烧后获得海绵铂, 其中杂质元素含量为 3×10^{-6} , 纯度大于 99.999%, 整个过程铂的直收率为 81.6%, 总回收率大于 99.5%。熊大伟^[14]以纯度为 99.9% 的铂原料, 采用王水溶解-赶硝-水解沉淀-离子交换联合工艺制备出了纯度为 99.999% 的铂, 可作为光谱分析用铂基体。

氧化水解过程氧化剂的选择与氧化水解法中氧化剂的选择类似, 可根据实际情况灵活选用。此方法主要用于低杂质含量的铂溶液提纯制备高纯铂, 但由于工艺流程复杂, 需要通过多次反复氧化水解, 添加载体增加水解沉淀量、离子交换工序都会造成铂的吸附或夹杂包裹损失, 导致铂的直收率降低, 还需要进一步优化改进, 缩短工艺流程, 提高铂的直收率。

4 离子交换法

离子交换法的原理是在强酸性氯化物溶液体系中, 贱金属主要以阳离子形式存在, 而铂以氯络合

阴离子形式存在，通常通过选择合适的阳离子交换树脂吸附杂质离子，而铂氯络合阴离子不被吸附，实现铂与杂质离子的分离，经过后续精炼提纯获得高纯铂^[1]。

罗瑶等^[15]通过理论分析，选择具有合适功能基的离子交换树脂用于高纯铂的制备，并对离子交换过程中铂溶液的浓度、pH值对贵、贱金属杂质去除效果的影响进行了研究。对铂溶液采用001×7型强酸性阳离子树脂进行离子交换除杂，当铂浓度为50 g/L，在pH=1.5时K、Ca、Si、Pb等贱金属杂质得到去除，铂及其他贵金属以阴配离子形式存在溶液中，实现了贵金属与贱金属的有效分离；当pH≈3时，贵金属以配阴离子转变为羟基阳离子被离子交换树脂交换、吸附，到了去除其它贵金属杂质元素的目的。提纯后的氯铂酸溶液加入氯化铵沉淀，氯铂酸铵煅烧得到了纯度为99.999%的高纯铂。在单一离子交换法制备高纯铂的基础上也衍生了一些高纯铂的制备方法，专利^[16]公开了一种全湿法制备高纯铂粉的方法，其步骤为：将海绵铂($\omega_{Pt} \approx 99.95\%$)采用王水进行溶解，获得氯铂酸溶液，调整铂溶液的pH值，在一定压力下按一定的流量将溶液用压力泵输入纳滤膜中，除去部分杂质离子，将含铂透过液通过多级离子交换柱，进一步除去杂质离子，往获得的纯净铂溶液中缓慢加入水合肼进行还原，获得铂粉；在聚四氟容器中采用硝酸+氢氟酸混合溶液煮洗铂粉，过滤洗涤，置于管式炉中在氮气气氛下升温烘干，获得的铂粉纯度大于99.999%。胡建华^[17]提出一种高纯铂的专利，其步骤为：将金属铂用王水溶解，加入氯化铵生成氯铂酸铵沉淀；再将氯铂酸铵加水后与强酸性阳离子树脂、水置于石英容器中，搅拌，进行离子交换，使氯铂酸铵沉淀转变为氯铂酸进入溶液；过滤分离洗涤，加热铂溶液，缓慢加入氯化铵溶液，生成氯铂酸铵沉淀，干燥、煅烧后得到高纯铂。董海刚等^[18]提出的一种超高纯铂粉制备的专利方法步骤为：往氯铂酸溶液中加入氯化铵生成氯铂酸铵沉淀，用去离子水将氯铂酸铵沉淀制成悬浊液；加入还原剂，控制溶液电位进行还原，获得氯亚铂酸铵溶液；再将其采用阳离子交换树脂进行离子交换除去杂质，除杂后的铂溶液加入水合肼进行深度还原，使铂还原为粉末形式；用硝酸+氢氟酸混合溶液煮洗，去离子水充分洗涤，干燥后，获得纯度大于99.999%高纯铂粉。克拉利克等^[19]采用离子交换-旋转蒸发-氯化铵沉淀-水合肼还原-灼烧联合工艺，具体过程为：将 K_2PtCl_6 溶

解在70℃的热完全去离子水中并通过阳离子交换树脂；交换后得到的 H_2PtCl_6 溶液在旋转蒸发器上130℃蒸发浓缩，收集到的 H_2PtCl_6 溶液加入盐酸、氯化铵，搅拌，得到 $(NH_4)_2PtCl_6$ 沉淀；过滤分离，往 $(NH_4)_2PtCl_6$ 沉淀加入去离子水制成悬浮液并加热至60℃左右，搅拌，加入水合肼溶液进行还原；反应完全后，冷却，过滤，用热的完全去离子水洗涤至不含氯；固体物干燥、灼热后，得到99.999%高纯海绵铂。也有研究以粗铂为原料^[20]，经王水溶解获得氯铂酸，赶硝后，调整铂溶液pH值，将其缓慢通过001×7型强酸性阳离子树脂进行离子交换除杂，然后添加氯化铵沉淀出氯铂酸铵，将氯铂酸铵加蒸馏水进行喷雾干燥，获得氯铂酸铵微球颗粒，将其在 N_2/H_2 混合气体气氛中500℃温度下煅烧30 min，冷却后，获得高纯超细球形铂颗粒，纯度达到99.999%，其中Na、Ca、Fe和Si含量分别为 1.9×10^{-6} 、 2.6×10^{-6} 、 1.8×10^{-6} 和 1.9×10^{-6} 。

离子交换法在除杂过程中需要严格通过控制溶液pH值，才能有效除去杂质元素。阳离子交换除杂过程，溶液pH值低，铂族金属均以络合阴离子形式存在，无法通过阳离子交换树脂除去；提高溶液pH值，使铂族金属杂质以羟基阳离子形式存在，若溶液pH值控制不当，就不能保证铂族金属杂质完全以阳离子形式存在，会影响其去除效果。

5 萃取法

萃取法的原理^[1, 7]是利用溶质在2种不相混溶的液体之间的不同分配来达到分离的目的。具体过程为采用合适的萃取剂，使水溶液中的铂配合物离子与有机萃取剂选择性地形成新的有机配合物，铂进入有机相，再通过反萃使铂从负载有机相中重新分离进入水相的过程，达到除杂的目的。

常用的萃取剂主要为磷类，胺类，硫类等。如对某含杂质铂溶液，采用三烷基胺(N_{235})萃取铂，在O/A=1:1、室温下逆流六级萃取，在O/A=2:1、室温条件下用柠檬酸溶液逆流三级洗涤，在O/A=2:1、室温条件下用氢氧化钠溶液逆流三级反萃，反萃液直接用水合肼还原、煅烧、精炼后，海绵铂纯度99.99%。中国专利^[21]公开了一种高纯铂粉的制备方法，具体步骤为以含铂氯化液为原液，采用 N_{235} +长链高级脂肪醇(C7~C9)+溶剂，溶剂为正十二烷、二乙苯、磺化煤油中的一种或几种组合，进行三级逆流萃取，然后用0.15 mol/L盐酸溶液洗涤，用8%

氢氧化钠+添加剂水溶液进行反萃,反萃液加入氯化铵和氯酸钠,沉淀出氯铂酸铵,浆化、还原后得到铂粉,分别用浓硝酸和去离子水洗涤,得到纯度99.995%海绵铂,铂的直收率95%以上。

6 结语

高纯铂(纯度大于99.999%)被广泛应用于电子工业等领域,且需求量越来越大。通常常规单一的提纯方法很难满足铂高纯化的要求,要实现深度净化与除杂,需要通过多种提纯方法联合提纯精炼来制备高纯铂。高纯铂的制备方法主要有铵盐沉淀法、溴化钠水解法、氧化载体水解法、离子交换法、萃取法等,都不同程度地存在铂纯度低、流程长、金属铂的直收率低、环境污染等问题。且制备的高纯铂粉纯度方面仅检测20种左右金属杂质元素含量,对C、H、O、N、S等非金属杂质元素含量尚未进行全面系统分析检测,高纯铂产品相关产品标准尚不完备,其性能还有待进一步研究,目前尚无法为半导体集成电路等电子工业提供高质量稳定的基础原料,制约着我国电子工业的发展。

因此,需要根据电子行业的要求,制定相应的电子行业用高纯铂产品标准,同时在现有工艺的基础上,对铂氯化物溶液体系中贱金属杂质元素及相似元素的赋存状态等特性进行深入研究,从而设计合理的除杂顺序,优化缩减除杂工序,开发具有规模化、工业化应用的高纯铂制备技术,提高铂的直收率,减少污染,是今后高纯铂高效制备技术发展的重要方向。

参考文献:

- [1] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013: 1-9.
LIU S J. Metallurgy of platinum group metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2013: 1-9.
- [2] MURRAY G T. High-purity platinum for microelectronics[J]. Platinum metals review, 1970, 14(2): 42-46.
- [3] 张永俐. 半导体微电子技术用贵金属材料的应用与发展[J]. 贵金属, 2005, 26(4): 49-57.
ZHANG Y L. Application and development of precious metal materials for semiconductor-microelectronic technology[J]. Precious metals, 2005, 26(4): 49-57.
- [4] 尚再艳, 江轩, 李勇军, 等. 集成电路制造用溅射靶材[J]. 稀有金属, 2005, 29(4): 475-477.
SHANG Z Y, JIANG X, LI Y J, et al. Sputtering targets used in integrated circuit[J]. Chinese journal of rare metals, 2005, 29(4): 475-477.
- [5] 何金江, 陈明, 朱晓光, 等. 高纯贵金属靶材在半导体制造中的应用与制备技术[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 79-83.
HE J J, CHEN M, ZHU X G, et al. Application and fabrication method of high purity precious metal sputtering targets used in semiconductor[J]. Precious metals, 2013, 34(S1): 79-83.
- [6] 谭文进, 石红, 柴湖军, 等. YS/T81-2006, 高纯海绵铂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
TAN W J, SHI H, CHAI H J, et al. YS/T81-2006, High pure sponge platinum[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006.
- [7] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 196-216.
YU J M. Separation and refining technology of precious metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 196-216.
- [8] 郭学益, 田庆华. 高纯金属材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 190-196.
GUO X Y, TIAN Q H. High purity metal materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 190-196.
- [9] 潘从明, 谢振山, 陈治毓, 等. 一种还原提纯铂的方法: CN106319341A[P]: 2017-01-11.
PAN C M, XIE Z S, CHEN Z Y, et al. A method on refining platinum by reduction: CN106319341A[P]. 2017-01-11.
- [10] 姚志刚, 王健, 李忠飞. 一种制备高纯铂的新工艺: CN108655415A[P]. 2018-10-16.
YAO Z G, WANG J, LI Z F. A new process for preparation of high purity platinum: CN108655415A[P]. 2018-10-16.
- [11] 常全忠, 任志勇, 张静, 等. 一种医药用高纯铂粉的制备方法: CN108555313A[P]. 2018-09-21.
CHANG Q Z, REN Z Y, ZHANG J, et al. A method on preparation of high purity platinum powder used in medicine: CN108555313A[P]. 2018-09-21.
- [12] 杨海琼, 赵家春, 陈家林, 等. 高纯铂粉制备的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2018, 46(2): 64-67.
YANG H Q, ZHAO J C, CHEN J L, et al. Study on preparation of high-purity platinum[J]. Rare metals and cemented carbides, 2018, 46(2): 64-67.
- [13] 董海刚, 赵家春, 杨海琼, 等. 一种电子元件用高纯铂粉的制备方法: CN104889413A[P]. 2015-09-09.

DONG H G, ZHAO J C, YANG H Q, et al. A method on high purity platinum powder used in using electronic components: CN201510243840[P]. 2015-09-09.

[14] 熊大伟. 高纯铂(99.999%)基体的制备[J]. 贵金属, 1999, 20(1): 33-34.

XIONG D W. The preparation of high pure Pt-matrix (99.999%) used for spectrographic analysis[J]. Precious metals, 1999, 20(1): 33-34.

[15] 罗瑶, 贺昕, 熊晓东, 等. 离子交换法除去高纯铂中杂质离子的研究[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 1-4.

LUO Y, HE X, XIONG X D, et al. Mechanism of removing impurities in high purity platinum using ion exchange[J]. Precious metals, 2013, 34(S1): 1-4.

[16] 董海刚, 赵家春, 崔浩, 等. 一种全湿法制备高纯铂粉的方法: CN107838434A[P]. 2018-03-27.

DONG H G, ZHAO J C, CUI H, et al. A method on preparation of high purity platinum powder by whole hydrometallurgical method: CN107838434A[P]. 2018-03-27.

[17] 胡建华. 一种高纯铂的制备方法: CN102296183A[P]. 2011-12-28.

HU J H. A method on preparation of high purity platinum: CN102296183A[P]. 2011-12-28.

[18] 董海刚, 赵家春, 杨海琼, 等. 一种超高纯铂粉的制备方法: CN107838434A[P]. 2018-03-27.

DONG H G, ZHAO J C, YANG H Q, et al. A method on preparation of high purity platinum powder: CN 107838434A[P]. 2018-03-27.

[19] 克拉利克 J, 施泰特纳 M, 冯艾夫 H, 等. 制备高纯铂粉末的方法、可根据所述方法得到的铂粉末及其用途: CN104028773A[P]. 2014-09-10.

KRALIK J, STETNER M, VONEIFF H, et al. Method on preparing high-purity platinum powder and its use: CN104028773A[P]. 2014-09-10.

[20] ZHAO P C, YI W, CAO Q, et al. Synthesis and characterization of high-purity ultrafine platinum particles by chemical refining method[J]. Journal of nanomaterials, 2019: 1-8. <http://downloads.hindawi.com/journals/jnm/2019/8524950.pdf>. DOI: 10.1155/2019/8524950.

[21] 胡意文. 一种高纯铂粉的制备方法: CN107150128A[P]. 2017-09-12.

HU Y W. A method on preparation of high purity platinum powder: CN107150128A[P]. 2017-09-12.

上接第【91】页

[38] 谭欣, 王中明, 刘书杰, 等. 提高某高硫铜矿石伴生金银指标的试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(2): 24-30.

TAN X, WANG Z M, LIU S J, et al. Experiment on improving associated gold and silver recoveries of a high-sulfur copper ore[J]. Nonferrous metals (Mineral processing section), 2018(2): 24-30.

[39] 叶国华, 蒋京航, 张世民, 等. 硫氧混合型铜矿中 Cu 及伴生 Au, Ag 的综合回收[J]. 稀有金属, 2017, 41(3): 311-318.

YE G H, JIANG J H, ZHANG S M, et al. Comprehensive recovery of copper and associated gold-silver from mixed sulphide-oxide copper ore[J]. Chinese journal of rare metals, 2017, 41(3): 311-318.

[40] 李文孝, 王德华. 加强从氧化硫化混合铜矿浮选回收金银的研究[J]. 矿产综合利用, 1990(4): 9-11.

LI W X, WANG D H. Strengthening the study of recovering gold and silver from oxysulfide mixed copper ore by flotation[J]. Multipurpose utilization of mineral resources, 1990(4): 9-11.