

2021—2024 年中国金分析测定的进展

陈永红^{1,2}, 韩冰冰^{1,2}, 芦新根^{1,2}, 王 菊^{1,2}, 洪 博^{1,2}

(1. 长春黄金研究院有限公司; 2. 国家金银及制品质量监督检验检测中心(长春))

摘要:通过查阅 2021—2024 年国内发表的金分析测定文献,分类综述了这 4 年金分析测定的进展概况,主要包括含金矿物加工制备、金的分离富集、不同含金物料中金测定方法等,并对金分析研究方法的研究发展方向提出建议和展望,引用文献 116 篇。

关键词:金;加工制备;分离富集;含金物料;分析测定;综述

中图分类号:TD926.3

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2025)01-0056-08

doi:10.11792/hj20250109

引 言

黄金是一种商品,也是货币的载体,具有双重属性^[1-4]。随着科学技术的进步和现代工业的发展,黄金广泛应用于电子通信、航空航天、医疗医药、珠宝首饰、精密仪器、金融投资等诸多领域^[5-10],其需求量与日俱增,世界各国对黄金的勘探及生产都十分重视。

金的分析测定作为黄金地质勘查工作和黄金生产事业的“眼睛”,为黄金找矿及生产提供理论依据,提高金的分析测定水平具有重要现实意义。因此,对于黄金检测行业来说,研究更先进、实用的金分析技术,同时在金的分析测定过程中采取更富实效的质量控制方法,提高金测定数据的准确度,才能真正起到传递信任、服务行业发展的作用。

本文依据 2021—2024 年国内期刊发表的关于金分析测定方法的相关文献,对这 4 年金分析测定的进展概况进行综述,并对黄金行业分析技术的发展方向作出展望。

1 含金矿物加工制备

矿石中金一般以自然金状态存在,嵌布不均匀,粒度大小不一,加工难度较大^[11-14]。按照相关标准要求,金矿样品加工包括粗碎、中碎、细碎。于建华等^[15]以代表性矿区的实际样品为材料,深入探讨了取样量的影响因素、取样量的控制、不同粒度样品中金的分布、样品缩分、残金比、磨矿时间等关键步骤对矿石测定的影响。廖沈阳^[16]针对传统加工分析方法存在纯度分析精度低等问题,开展金矿石样品加工及分析方法优化研究,并提出了一种新的加工及分析方法:①根据试样粒度要求,对颚式破碎机、圆盘中碎机、密封细碎机、棒磨细碎机和圆盘细碎机等设备进

行精细化选型;②对棒磨条件进行优化,选用圆挫型棒磨,提高金矿石敲击过程中的摩擦力,从而显著提升了切割性能;③选择乙酸丁酯萃取法进行最小留样量的纯度分析。优化后的金矿石样品加工及分析方法的精密度显著提升,为后续金矿床的勘探提供数据支撑。

试样分析过程中,样品的代表性直接影响检测数据的准确性及重现性。样品的采集和制备是 2 个主要环节。采样量足够、采样尺度合理是质量控制的前提;针对不同含金矿物,选择与之匹配的加工流程,在最大程度上保证待检样品的代表性是整个检测成败的关键步骤。采样、制样与分析应具有相当的不确定度与重现性,三者不可分割。

2 金的分离与富集

金的分离与富集是除样品加工制备外影响检测结果的另一关键因素。自然金中金含量较低,这对金矿石测试工作的开展造成了诸多困难。采用合适的分离与富集方法,可以有效消除共存离子及基体效应干扰,增强金元素测试信号,提高信噪比。目前,火试金法是应用最为广泛的贵金属分离与富集方法。同时,随着新材料和合成技术的不断涌现,绿色、高效的共沉淀法、吸附法、离子交换法、溶剂萃取法等也取得了显著进展^[17-21]。

活性炭是一种孔隙发达的微晶无定型碳,广泛应用于黄金选矿生产中,吸附金氰络合阴离子,达到富集金的目的^[22-23]。活性炭吸附金的影响因素包括温度、离子强度、pH、CN⁻浓度、氧溶解量等,吸附机理符合离子对吸附模型与 π 电子给受模型。虽然活性炭提金工艺较成熟,但鉴于吸附行为的复杂性,仍有较大研究空间。杨杰等^[24]研究了常温、碱性、低氧环境

收稿日期:2024-10-10; 修回日期:2024-11-20

作者简介:陈永红(1981—),男,正高级工程师,从事矿物分析方法和标准分析方法研究工作;E-mail:379835825@qq.com

中 pH 对活性炭吸附金氰络合阴离子的影响,发现金吸附量随 pH 的变化受离子强度控制。赵芳芳等^[25]采用活性炭富集-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定精矿中金,优化了实验条件,该方法干扰小、准确度高、精密度好,适合大批量样品的同时检测,且已应用于实际生产,并取得了满意的效果。

聚氨酯泡沫塑料是一种多孔、比表面积大的高分子有机合成物。其吸附金为物理吸附,因此其吸附的氯金酸很容易被极性更强的表面活性剂洗脱,而不容易被非极性表面活性剂洗脱^[26-28]。孔晓彦等^[29]对聚氨酯泡沫塑料吸附-原子吸收光谱法测定地质样品中金含量进行了研究,采用焙烧去除硫、有机物和易挥发的干扰物质,吸附过程中控制王水体积分数 10%~20%,吸附温度 30℃~40℃,环境温度 20℃~25℃。该方法测定地质样品中金元素是可行的,且较活性炭吸附法分析效率高。

离子交换法利用溶液中离子与离子交换剂(阴离子树脂、阳离子树脂等)的复分解反应,使同种电荷离子互换,实现目标离子的分离回收^[30-32]。随着科技的快速发展,新型离子交换树脂种类越来越丰富。咎敏娇^[33]采用 717 型强碱性苯乙烯系阴离子对铜尾矿进行预分离富集,考察了上柱液流速、上柱液酸度、样品体积对吸附率的影响,建立了离子交换树脂分离富集-分光光度法测定铜尾矿中金含量的方法。

溶剂萃取法是利用贵金属化合物在 2 种溶剂中溶解度的不同实现分离,具有选择性好、回收率高、设备简单、操作简便快速等特点,因此在贵金属的分离富集中应用较多^[34-35]。雷日华^[36]采用溶剂萃取法进行金、铂、钯的分离,分析了不同萃取剂对金的萃取效果,最终选择酮类萃取剂甲基异丁酮(MIBK),其单级萃金率可达 98%以上,且 Pd、Pt 萃取率小于 2%。马王蕊等^[37]建立了乙醚萃取分离-草酸铵还原-重量法测定金,金铂废液中金测定结果的相对标准偏差为 0.030%~0.036%,加标回收率为 99.88%~100.19%。郝雅萍等^[38]利用非离子型表面活性剂 TritonX-114 的浊点现象萃取金络合物,采用分光光度法测定地质样品中的痕量金,加标回收率为 97.8%~103.0%。该方法简单、快速,结果准确、精密度好。

在实际样品检测中,分析测试人员应根据样品的性质特点,选择最优、最适合的分离富集方法,确保样品中金与基体分离,并最大程度富集,去除干扰因素的影响,保证样品中金测定的准确性、可靠性。

3 火试金法

火试金法和分析化学中最古老的方法之一,是将

冶金学原理和技术运用到分析化学中的一种经典分析方法^[39]。该方法具有适用性广、取样代表性好、富集效率高、分析结果稳定可靠等优点,是金、银及贵金属化学分析的重要手段。常用的火试金方法有铅试金法、铋试金法、硫化镍(镍铈)试金法、锑试金法、铁试金法、锡试金法、硫化铜试金法、铜铁镍试金法和铜试金法等^[40-43]。目前,最常用的火试金法为铅试金法和镍铈试金法,可从大量试样中富集分离微量、痕量、超痕量贵金属元素。

火试金法已在金银物料检测、含金矿物检测、地质找矿、铂族元素富集、金银首饰检测等领域得到广泛应用,通常被用作金属交易中金、银及贵金属含量检测的仲裁方法。郭家凡等^[44]为了提高测试效率,探讨了主要试金配料硼砂、碳酸钠、二氧化硅及覆盖剂在试金熔炼过程中的反应原理及对熔渣的影响,发现当熔渣中酸性熔剂硼砂与二氧化硅质量比为 1~2 时,冷却过程中熔渣易自然碎裂,实现扣渣分离。同时,研究了物料主要成分氧化钙、氧化镁、二氧化硅、铁和硫对熔渣状态的影响,针对不同物料给出调整熔渣性质和状态的方法,获得良好的熔炼效果。张广盛等^[45]采用国家标准推荐的火试金富集-火焰原子吸收分光光度法测定金矿石中的金,对实验条件进行了优化研究,包括称样量、出炉温度、铅扣大小、配料比、灰吹温度、测定介质浓度等,采用盐酸溶液作为测定介质,提高了较低品位矿石中金分析的准确度、精密度,改善了分析作业环境。崔行宪等^[46]采用传统的火试金重量法与火焰原子吸收光谱法联合测定二氧化硅和金含量较高的砂金矿中的金,结果的准确度和精密度满足要求。

近年来,对火试金法的研究越来越多,建立了火试金法与原子吸收光谱法、电位滴定法、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)和容量法等现代分析技术相结合的分析方法,用于测定粗铋、粗铜、硫铁矿、锡精矿、铜精矿、锌精矿、铅铋合金等复杂样品中的金(见表 1),均取得了令人满意的结果。

火试金法由于取样量大,基本克服了样品“粒金效应”的影响,但试剂量大、能耗高、流程长、操作相对繁琐、环境污染相对较大、职业健康安全风险高。为改变目前行业现状,推动火试金分析向自动化、智能化方向发展,长春黄金研究院有限公司经过充分论证,结合火试金检测特点,设计开发了“火试金自动化检测系统”,实现了火试金的自动化检测,检测效率比人工模式提高了 167 个百分点以上,且检测结果准确可靠,操作过程统一、稳定,不受人员主观因素影响。该系统的成功应用标志着火试金检测正式进入了自动化时代。

表 1 火试金法及其联合方法测定金

Table 1 Determination of gold content by fire assay and its combined method

分析对象	方法提要	加标回收率/%	RSD/%	文献
粗铋	采用火试金法富集,灰吹不完全情况下形成含铅金银合粒,合粒用硝酸溶解铅、银后,金粒用王水溶解,采用原子吸收光谱法测定试液中金	96.09~98.32	1.22~2.52	[47]
粗铜	试样经硫酸溶解、过滤,金银沉淀经灰化、配料、熔融获得铅扣。铅扣经灰吹得到金银合粒,硝酸分金,重量法测定金	99.26~100.11	0.19~5.54	[48]
硫铁矿	称取适量的硫铁矿样品,与熔剂在高温试金炉中熔融,形成含金银的铅扣,灰吹得到金银合粒,合粒经硝酸溶解,重量法测定金	98.7~100.4	1.15~1.98	[49]
锡精矿	锡精矿与熔剂混料,高温熔融,铅捕集金、银等贵金属形成铅扣,铅扣灰吹,得到贵金属合粒,洗净合粒并称量,硝酸分金,重量法测定金	98.1~101.2	≤5	[50]
铜精矿	采用单一变量法对分金时间进行研究。当合粒为 2 000 μg 左右、含金 20 μg 左右时,稀酸分金时间不低于 30 min,浓酸分金时间为 35~40 min 时效果最佳	101.0		[51]
锌精矿	采用火试金法富集锌精矿中的贵金属,通过熔炼、灰吹,得到合粒;灰皿与炉渣二次试金,两次得到的合粒用乙酸洗净,硝酸分金,退火,称量得到金量	98.1~100.5	1.45~1.98	[52]
铅铋合金	采用硝酸和酒石酸分解试样,利用金不溶于硝酸的性质使其与 Ag、Pb、Sn 等杂质分离,于滤液中加入 NaCl 沉淀 Ag,使 Ag 与其他杂质元素分离,之后采用火试金法测定 Au	98.0~100.5	≤3.00	[53]
文丘里泥	采用火试金预富集得到金银合粒,经硝酸、盐酸消解后,在稀盐酸介质中采用原子吸收光谱法测定金	99.5~100.5	≤3.00	[54]
石英砂	对火试金熔融配料、样品中银量对分金的影响、重量法和原子吸收光谱法测定金量的误差来源等方面进行了考察和优化	96.5~104.0	2.36~4.75	[55]
卡尔多炉吹炼渣	采用火试金法测定卡尔多炉吹炼渣中金。通过合适的配料,去除 Cu、Bi、Sb、Se、S、As、Te 等杂质元素,使残留量对测定无干扰。同时,控制灰吹过程能够得到表面光滑圆润的合粒	99.9	1.11~2.61	[56]
斑岩铜矿	将样品与配料混匀后,在瓷碟中进行还原性熔炼,待氧化铅被还原为金属铅后,打开炉门直接灰吹除去部分铅(铅扣除杂),待熔渣盖住铅扣后,取出铅扣,放在镁砂灰皿中灰吹,生成的银合粒用硝酸(1+1)、盐酸消解,电感耦合等离子体质谱法测定金	96~107	2.7~9.5	[57]
高镍铜	试液用碲共沉淀,贵金属进入滤渣,经火试金分离富集得到贵金属合粒,合粒经王水溶解后,于王水介质中在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上同时测定金、钯、铂	92.2~104	3.2~10.6	[58]

4 含金矿物中金量测定

4.1 地质样品

地质样品范围较广,按性质可分为矿石、土壤、岩石及沉积物等,其成分复杂,需要根据检测样品的性质采用不同的检测方法^[59]。随着地质样品分析测试技术水平的提升和仪器设备的改进,地质样品中金的分析精度得到了很大提高,且已建立相对较为完整的检测方法^[60-66],但一些特殊岩石矿物和对检测时限有要求、采集运输困难样品的检测仍然存在问题^[67-68]。地质样品分析工作者一直在努力拓宽地质样品检测领域的适用性,提升检测的准确度。

瞿步业^[69]针对地质样品中存在的不稳定、干扰

因素进行分析,含金地质样品通常含碳、砷、硫、汞、铈、有机质等影响样品的分解、分离、富集,可采取焙烧、王水溶解、分离富集、氢醌容量法等方式进行预处理。同时,根据地质样品的种类和干扰元素的含量选择分析方法,提高样品中金分析的准确度。赵路等^[70]采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定地质样品中的痕量金,确定了前处理条件为聚氨酯泡沫塑料 3 cm × 3 cm × 1.5 cm,振荡吸附时间 30 min,硫脲解吸时间 30 min。当样品含金小于 100 ng/g 时,采用电热炉消解;当样品含金较高时,采用水浴消解 1.5 h。以 10 μg/L Re 为内标元素,将样品稀释 10 倍进行测量。该方法准确度及精密度高,满足地质样品中 5~320 ng/g 痕量金的测定,可为大批量地质样品

中痕量金的检测分析提供支持。赵娜^[71]采用电感耦合等离子体质谱法测定戴家河金矿样品中的金含量,通过优化仪器参数消除了质谱干扰,选择 Re 作为内标元素进行基体校正,方法的检出限、准确度、精密度等均能满足该矿区样品中金的测定要求。翟银玲^[72]在 Fe^{3+} 存在、10 % 王水中,利用聚氨酯泡沫塑料吸附金,之后采用 1.2 % 硫脲溶液解吸,石墨炉原子吸收光谱法进行测定。该方法检出限低,测定结果的精密度和准确度均满足要求。

近年来,随着贵金属资源日益贫化及选冶工艺水平的不断进步,为了满足地质找矿、低品位贵金属矿床综合开发利用的需要,对地质样品中痕量、超痕量贵金属元素分析技术水平提出了更高的要求。同时,在满足各类地质样品中金测试要求的同时,也要提高测试分析的准确度和精密度,简化分析流程,提高工作效率。

4.2 含金矿石

金在矿石中含量很低且分布不均匀,具有块金效应,所以需要取大量样品进行分离富集处理。常用的分离富集方法包括聚氨酯泡沫塑料富集、火试金富集、活性炭富集,测试方法主要采用滴定法、火试金法、火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法。中国金矿资源比较丰富,类型繁多,金矿床中富矿少,中等品位多,品位变化大,且难处理矿石多,因此需要不断探究应用范围广、准确度高的测定含金矿石中金的方法。

郭晓瑞等^[73]利用三氧化二锑与还原剂面粉发生氧化还原反应后生成的金属锑粒捕集样品中金,在微波消解仪中用 40 % 王水溶解锑合粒,建立了一种锑试金-微波消解-高分辨率连续光源火焰原子吸收光谱法测定金矿石中金的新方法。胡振隆^[74]在样品中加入 Re 内标,王水溶解,静置澄清后,不用分离滤渣,分取 0.10 mL 溶液,加入 10 mL 硫脲溶液,直接用电感耦合等离子体质谱仪测定金矿中的金,可以省去复杂的过滤、灰化、复溶、定容流程,操作便捷、准确度高,提高了金的分析效率,具有很强的适用性。

经过长期开采,优质资源逐年下降,难采选、低品位资源已普遍成为黄金矿山可开采的资源。矿产样品测试工作是黄金矿山企业开发利用矿产资源的基础,其质量把控决定了资源利用率,了解矿石特点才能够制订更加针对性的开采方案,最大化降低运营成本。作为分析测试人员应努力为采矿、选矿等上游生产流程优化提供准确可靠的检测数据,助力黄金产业的有序发展。

4.3 精矿

含金精矿是将矿石中的金富集精选后得到的,金

品位较高,测试方法选择的局限性大,实验室常采用火试金(重量)法、火试金富集-火焰原子吸收光谱法、火试金富集-ICP-AES 法、活性炭吸附-火焰原子吸收光谱法等对含金精矿中的金进行测定。这些方法通常被用作含金精矿的定值方法,但也存在实验条件要求较高、操作繁琐、流程冗长等不足。

任向荣^[75]采用碘量法分析含碳金精矿中的金,采用传统的酸溶法测定硫、碳、砷等含量高的金精矿样品时,难溶解完全,导致检测结果偏低。实验采用分段焙烧法去除干扰,样品不易结块,经王水溶解,活性炭富集金与干扰元素分离,灰化后提取金,在酸性介质中,用碘化钾使 Au^{3+} 还原为 Au^+ ,释放出一定量的碘,以淀粉为指示剂,用硫代硫酸钠标准溶液滴定,分析结果准确可靠,重复性、再现性较好。王丽丽^[76]通过对铜精矿样品的分段焙烧、混酸溶解、聚氨酯泡沫塑料吸附和解吸金等条件探究,确定各项实验参数,建立了聚氨酯泡沫塑料吸附法测定铜精矿中金的检测方法。该方法安全、环保、操作流程简单,分析实验室常用的原子吸收光谱仪加配金空心阴极灯即可满足要求,具有较强的适用性、科学性和可操作性。郎元钦^[77]采用活性炭吸附-原子吸收光谱法测定金,优化了温度、酸度、 Na_2SO_4 加入量,有效消除了铅的干扰,提高了检测结果的准确度及精密度。钟贵远等^[78]采用火试金重量法测定黄铁矿中金,考察了称样量、熔样配料、熔样温度、灰吹温度、杂质干扰等因素对检测结果的影响,确定了最佳条件,结果达到要求。邓海航等^[79]采用火试金重量法测定铅锑合金中金,优化了硅酸度、金银合粒中杂质等条件,金测定结果的相对标准偏差为 0.46 % ~ 5.97 %,加标回收率为 93.75 % ~ 100.24 %,结果准确、可靠。郝明阳等^[80]以重砂为研究对象,通过探究样品磨制过程中颗粒金粒径及形态变化规律,优化磨制条件,将重砂进行过筛预处理,筛下样品经多次火试金重量法测定金量,相对标准偏差最小可达 1.10 %,明显低于未经过筛选的样品(相对标准偏差 9.66 %),提高了火试金法测定重砂中金的准确度。

随着测试技术的不断成熟和大型仪器在分析测试中的广泛应用,新分析方法正在被尝试,实验操作简单、污染小、成本低、稳定性好、结果准确、报告及时始终是分析测试工作者努力的方向。

5 其他含金物料中金量的测定

5.1 冶炼中间产品

含金矿物、含金物料、有色金属冶炼产品等是黄金生产的主要原料。随着冶炼水平的不断提高,有色金属冶炼中间产品,如铜阳极泥、铅阳极泥、冰铜、粗

银、铜铈、粗铜、粗铅、冶炼烟尘及冶炼炉渣等所产黄金份额持续提升,且贸易活跃,准确测定冶炼中间产品中金含量具有重要的经济价值和社会意义。通常采用火试金富集-原子吸收光谱法/电感耦合等离子体发射光谱法、火试金(重量)法测定。

赵凯等^[81]建立了一种高杂质铜阳极泥中金量的测定方法,在硝酸(1+1)溶解体系下,样品于 170 ℃ 消解 15 min,杂质去除率达 85 % 以上;当火试金配料中氧化铅用量为 80 g,生成的铅扣质量为 40 g 时,贵金属捕集效果好,杂质去除率高。胡忠强等^[82]建立了乙酸除铋-火试金重量法测定粗铋中金的方法。粗铋焙烧氧化,乙酸溶解粗铋中氧化物,过滤除去铋;沉淀物灰化后,配料、高温熔融,生成的铅扣灰吹,得到的金银合粒采用硝酸分金,采用重量法测定金。金的加标回收率为 99.2 % ~ 101 %,方法准确度高、精密度好,满足粗铋中金的测定。石奇超等^[83]采用湿-干法联用测定废杂铜中的金,实验优化了配料比,经过熔融、灰吹,熔渣灰皿补正后,利用原子吸收光谱法测定金。齐白羽等^[84]建立了低温乙醇分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定粗铅中金含量的方法。试样采用硝酸-盐酸溶解,液溴作为氯金酸保护剂,微沸赶酸至体积约 20 mL 后,再加入液溴和水,重复赶酸,以降低体系酸度,之后加入 60 mL 乙醇,0 ℃ 放置 2 h 后过滤,向滤液中加入液溴,加热除去乙醇至体积约为 10 mL,用盐酸溶液定容,ICP-AES 分析滤液中的金。李婵贞等^[85]采用活性炭富集-原子吸收分光光度法测定金,通过加入石英砂混合焙烧的方式,消除了试样结块和熔融黏结现象;同时通过焙烧消除试样中 C、S 等杂质元素干扰问题,避免了铅试金中铅的消耗,方法环保、准确高效、易操作、实用性强。赵凯等^[86]建立了火试金重量法测定含氯金物料中金的方法,采用调整试剂加入量的方式将氯固定于熔渣中,提高了方法的准确度和稳定性,测定结果的相对标准偏差为 0.35 % ~ 0.74 %,加标回收率为 96.6 % ~ 101.4 %。王佳俊等^[87]采用火试金重量法测定白烟尘中金,优化了称样量、配料方式,将熔渣和灰皿进行二次试金对结果进行校正,方法的重复性和再现性均较好,金的加标回收率为 99.74 % ~ 100.20 %。王建军等^[88]通过加入标准金,降低杂质元素在样品中含量的分析方法测定复杂基体粗金中的金含量,结果的相对标准偏差为 0.92 % ~ 2.05 %,操作简单、结果准确。陈魏等^[89]研究了离子交换吸附-原子吸收光谱法测定粗铜中的微量金,王水分解,离子交换树脂吸附后,原子吸收光谱仪进行测定,方法的检出限为 0.2 g/t,加标回收率为 97.4 % ~ 107.3 %,满足粗铜中微量金的测定。

随着黄金冶炼技术的不断提高,冶炼中间产品在富集金的过程中,一些杂质元素铋、碲、铟、钼、铂、铈、钨等也会随同富集到有色金属冶炼中间产品中,其可能会对结果产生一定影响,因此需要对分金后金粒和分金液进行补正测试,进而获得准确结果。

5.2 金制品

黄金制品及饰品用金占比有逐年增长的趋势。随着经济的不断发展和人民生活水平的不断提高,消费者越来越关注产品的品质和内涵。近年来,传统工艺与新技术不断融合,黄金制品及饰品不断丰富,如“5D”硬金、“5G”硬金、古法黄金等,越来越受到人们的关注和青睐^[90-91]。这也对黄金纯度、杂质元素等检测提出了新的要求。纯金制品及饰品的检测可以分为有损检测和无损检测两大类,有损检测有化学法(沉淀滴定法)、火试金法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法等^[92]。在这些方法中,火试金法由于准确度和精密度高,是黄金纯度仲裁的主要方法,但不适用于含铂、依、铈等不溶于硝酸的首饰的测定。无损检测包括条痕法、密度法、X 射线荧光光谱法^[93-94]等。刘雪松等^[95]采用火试金重量法对白色 18K 镀铈金饰品中金含量进行测定时,结合 X 射线荧光光谱法分析,含铈低于 2 % 时,火试金重量法能够测定白色 18K 镀铈金饰品中金含量。王萍等^[96]采用王水消解-水合肼还原的方法测定金饰品中的金含量,并对银、铜、锌、铂、钯、钨、铟、钨等杂质元素及滤液中金量进行补正,方法准确可靠。祝培明等^[97]探讨了 999 ‰ 金饰品中杂质元素的分布规律,以 ICP-OES 检验报告中的分析数据为统计分析样本,探讨了杂质元素的分布规律,指出 Ag、Cu、Zn、Fe 等 4 种元素为主要杂质元素,占杂质总量的 95 % 以上,且 Ag 为影响检测结果准确性的重要因素,而影响银分析测定的关键因素为盐酸酸度。同时,结合日常工作实践经验,提出了具体实验操作步骤与注意事项,为保障与提高 999 ‰ 金饰品有损分析的准确性提供了技术支持,为从业人员提供借鉴与参考。关黎晓^[98]研究了高纯金电解工艺流程中各阶段金电解液中金含量的测定,通过加入盐酸及水合肼还原的方式得到海绵金,烘干、熔融后火试金重量法测定金含量,结果准确。曹素巧等^[99]采用电感耦合等离子体质谱仪测定高纯金中 Ag、Cd、Se、As、Sb、Te、Bi、Cu、Cr、Mn、Ni、Pb、Pd、Pt、Sn、Ti、Zn、Cr、Rh 等 19 种杂质元素的含量,采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定 Fe、Al、Na、Mg 等 4 种杂质元素的含量,最后采用差减法测得含金达 999.99 %。该方法的精密度为 1.05 % ~ 3.78 %,加标回收率为 93.0 % ~ 109.0 %,满足测试要求,且安全环保。王耀杰等^[100]

采用王水溶解,水合肼还原的方式,经熔融灰吹得到含贵金属的金卷,火试金重量法结合 ICP 减杂的方法测定金含量,该方法适用于含铂、铱、铑等贵金属合金中金含量的检测。蒋晓梅等^[101]采用焙烧-电感耦合等离子体发射光谱法测定无氰硬金首饰中金含量,方法的精密密度为 0.1%,可测定含金为 995.0‰~999.9‰ 的金饰品。

随着科技的进步和经济的发展,新工艺和新材质会不断被研发,以满足人们对黄金制品及饰品颜色、硬度、外观、工艺的追求,这需要在黄金中添加某些微量元素以改变材料性状,与此同时检测的难度也随之提升,往往需要结合多种检测方式和检测设备,以得到准确的检测结果。

6 测量不确定度评估

测量不确定度作为检测结果的一部分,是评价检测结果的重要指标。实验室通过评定不确定度,分析对结果影响较大的因素,进而在检测过程中采取有效措施,严格控制可能影响结果的各个环节,最大程度保证检测数据的可靠性^[102-109]。评定不确定度的基本流程通常为建立变量模型、确定不确定度来源、评定不确定度分量、计算合成标准不确定度及扩展不确定度等步骤。近 4 年,关于金量测定不确定度评估的文献主要涉及含金矿石^[110-112]、地质样品^[113-114]及金首饰^[115-116]。影响测量不确定度的因素主要为校准曲线的拟合、方法的回收率、方法的重复性、样品与标准物质基体的一致性,而称量、试剂纯度、溶液体积、测定仪器则对测量不确定度影响较小。

在样品检测过程中,应严格控制影响测量不确定度的主要因素,提高测量结果的重复性,提升检测结果的准确度。

7 结 语

随着黄金行业的快速发展,易采选金矿资源日益枯竭,难采选矿石成为当前开采的重点,金含量的分析测定对地、采、选、冶及黄金制品/首饰加工全流程有着指导作用。未来需从 3 个方面加强探索:

1) 技术创新。优化样品的前处理流程,完善实验条件和操作步骤,减少过程污染和化学伤害,降低方法的检出限和测定下限,提高方法的精密度和准确度,达到绿色环保、快速分析、准确可靠的目的。

2) 装备升级。针对关键核心仪器设备进行技术攻关。加强仪器核心部件的技术创新和国产替代,打破进口检测设备的技术依赖,朝着科技赋能、体系完备、自主可控的产业链条努力发展。

3) 人工智能。检测行业与人工智能、大数据信

息等创新技术的结合也日渐成熟,融合后将颠覆传统人工检测现状,实现检测要素资源的集成管理、高效协作、科学检测,推进人、机、料、法、环、测等资源的最优化。

[参 考 文 献]

- [1] 陈永红,孟宪伟,王立臣.2019—2020 年中国金分析测定的进展[J].黄金,2022,43(1):105-112.
- [2] 李增仁,王敖东.基于黄金属性分析黄金价格影响因素及相关性[J].黄金,2021,42(8):1-3,7.
- [3] 王开,肖成哲,冯婧雯.黄金的三重属性和价值的三轮重估[J].国际金融,2021(8):61-66.
- [4] 齐剑,潘成龙,田惠敏.我国黄金行业发展趋势及政策建议[J].中国市场,2021(15):1-8.
- [5] 张启迪.黄金战略资产配置的价值分析及展望[J].国际金融,2022(7):32-38.
- [6] 黄硕.免疫胶体金技术在临床检验领域的应用研究进展[J].中文科技期刊数据库(引文版)医药卫生,2022(12):225-228.
- [7] 张广利,赵玉平.浅谈黄金选矿技术与应用[J].中文科技期刊数据库(全文版)自然科学,2022(4):4-7.
- [8] 王蓓.走具有中国特色的黄金市场高质量发展之路——党的十八大以来我国黄金市场开放发展综述[J].中国黄金珠宝,2022(10):18-23.
- [9] 周卫荣,孟祥伟.中国古代早期黄金与黄金货币问题研究[J].中国国家博物馆馆刊,2021(3):114-124.
- [10] 毛文.黄金美好跨越国界[J].中国黄金珠宝,2022(8):12-13.
- [11] 陈小辉.某金矿石工艺矿物学研究[J].现代矿业,2022,38(8):140-142.
- [12] 宋晓明.新疆某金矿选矿工艺试验研究[J].新疆有色金属,2021,44(6):10-11.
- [13] 吴晓丽.浅析关于矿物制样与化验分析的方法[J].世界有色金属,2022(23):136-138.
- [14] 罗东.岩石矿物分析化验中的质量控制要点研究[J].世界有色金属,2022(18):119-121.
- [15] 于建华,卞大勇.金矿分析样品取样量和制备的探讨与研究[J].新疆有色金属,2022,45(2):48-50.
- [16] 廖沈阳.金矿石样品加工及分析方法优化分析[J].世界有色金属,2021(9):217-218.
- [17] 王楠,周宇,任士远,等.分离富集技术在痕量贵金属分析中的应用与进展[J].冶金分析,2022,42(12):12-22.
- [18] 周雯,佟珊珊.新型吸附材料分离和富集贵金属的研究进展[J].应用化学,2021,38(8):897-910.
- [19] 韩正,郝强.城市污泥中贵金属元素萃取分离体系的初步研究[J].广东化工,2022,49(20):159-161.
- [20] 张福元,张广安,马玉天,等.铋试金富集精准检测镍阳极泥中 Au、Pt 和 Pd[J].稀有金属,2021,45(11):1368-1375.
- [21] 李杰阳.复杂多金属铜硫矿物中金含量的测定[J].云南冶金,2022,51(1):110-115.
- [22] 李沛,鄒博洋,白杨,等.载金活性炭活化再生技术研究现状与进展[J].黄金,2022,43(3):61-66.
- [23] 王文,宋翔宇,张振,等.提金活性炭吸附材料的制备与研究现状[J].黄金,2022,43(1):83-90.
- [24] 杨杰,白杨,苗腾飞,等.碱性低氧环境中 pH 对活性炭金吸附的影响[J].有色金属(选矿部分),2022(1):68-72.
- [25] 赵芳芳,赵改红.活性炭富集-电感耦合等离子体发射光谱法测定精矿中金的含量[J].辽宁化工,2022,51(9):1345-1348.

- [26] 王小强,赵亚男,梁倩,等.泡沫塑料富集-火焰原子吸收光谱法测定金矿石中金[J].中国无机分析化学,2022,12(3):110-114.
- [27] 杨菊,唐瑞玲,徐进力.电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定元素活动态中的金[J].中国无机分析化学,2021,11(3):36-41.
- [28] 夏自然.泡塑吸附原子吸收法测 Au 探讨[J].广东化工,2021,48(12):210,180.
- [29] 孔晓彦,马龙,何媛媛,等.泡塑吸附-原子吸收法测定地质样品中金含量的方法研究[J].当代化工,2021,50(9):2 265-2 268.
- [30] 张高峰.基于重金属的化学分离研究[J].中国金属通报,2022(6):165-167.
- [31] 张启修,肖连生.膜技术在稀有金属冶炼中的应用[J].稀有金属,2003,27(1):1-7.
- [32] 程振林.离子交换树脂在处理含重金属废水中的应用[J].塑料助剂,2022(5):67-70.
- [33] 咎敏娇.离子交换树脂分离富集-分光光度法测定铜尾矿中金含量[J].山西化工,2021,41(2):49-51.
- [34] 邢仕歌,贺本易,刘通,等.固相萃取材料在金属离子前处理应用中的研究进展[J].色谱,2021,39(5):455-462.
- [35] 白向林,李勇,马王蕊,等.溶剂萃取分离钯研究进展[J].贵金属,2022,43(增刊1):101-107.
- [36] 雷日华.萃取法分离金钯铂工艺研究[J].世界有色金属,2022(7):133-135.
- [37] 马王蕊,姚艳波,林波,等.萃取分离-重量法和电感耦合等离子体原子发射光谱法分别测定金钯废液中金和铂[J].冶金分析,2022,42(12):52-59.
- [38] 郝雅萍,石佳颖,范玉梅.浊点萃取-分光光度法测定地质样品中的痕量金[J].化工时刊,2022,36(10):17-19.
- [39] 陈永红,韩冰冰,洪博,等.2019—2020 年中国银分析测定的进展[J].黄金,2022,43(2):104-110.
- [40] 张梦杰,侯宝君,周志明,等.不同灰吹温度对铅火试金法检测结果的影响[J].现代测量与实验室管理,2015,23(4):12-14.
- [41] 闫琼琼.铅阳极泥火试金法过程中贱金属的行为与控制[J].有色冶金节能,2022,38(1):22-24,35.
- [42] 刘娜,刘芳美,赖秋祥,等.火试金重量法测定碲化铜中的金和银[J].中国有色冶金,2022,51(6):65-70.
- [43] 李可及,赵朝辉,范建雄.铋试金-电感耦合等离子体质谱法测定贫铂矿石中痕量金铂钯[J].冶金分析,2013,33(8):19-23.
- [44] 郭家凡,来新泽,王琳,等.火试金反应原理及熔渣影响因素探究[J].冶金分析,2022,42(12):1-11.
- [45] 张广盛,马丽军,王佳俊,等.火试金富集—FAAS 测定金矿石中金的条件优化[J].广东化工,2022,49(16):203-206.
- [46] 崔行宪,石奇超.火试金重量法与原子吸收光谱(AAS)法测定砂金矿中金的含量[J].中国无机分析化学,2021,11(4):45-49.
- [47] 刘辉,李云,李亮.留铅灰吹-原子吸收光谱法测定粗铋的金含量[J].世界有色金属,2022(22):140-142.
- [48] 叶翠情.火试金重量-湿干法测定粗铜中的金量和银量[J].山西冶金,2022,45(6):30-31.
- [49] 王国栋,陈健.火试金-重量法测定硫铁矿中的金和银[J].中国资源综合利用,2022,40(6):13-16.
- [50] 陈健,王国栋,宋蒙蒙.火试金-重量法测定锡精矿的金、银含量[J].中国资源综合利用,2022,40(5):36-39.
- [51] 吕启栋,胡忠强,国佃宇.火试金法测定铜精矿中低品位金含量-分金时长的探讨[J].山东化工,2021,50(21):97-98,100.
- [52] 程飞,谢大伟,秦龙.火试金法测定锌精矿的金银含量[J].中国资源综合利用,2021,39(8):13-15.
- [53] 熊方祥,杨炳红,符招弟,等.酸分离-火试金法连续测定铅铋合金中的金、银[J].湖南有色金属,2021,37(5):69-71.
- [54] 巫贞祥,赖秋祥,袁水平,等.火试金预富集-原子吸收光谱法测定文丘里泥中的金[J].黄金,2021,42(1):88-90.
- [55] 张千强,左青,王淑媛.火试金重量法测定石英砂中金含量[J].铜业工程,2021(3):87-89,108.
- [56] 尹良晨,陈涛,周宏鼎,等.火试金法测定卡尔多炉渣中金、银含量[J].山东化工,2021,50(13):93-94.
- [57] 邵坤,朱志敏,范建雄,等.铅试金-电感耦合等离子体质谱法测定斑岩铜矿中金铂钯[J].冶金分析,2021,42(12):36-44.
- [58] 段爱霞,李希凯,赵勇,等.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定高镍铜液体样品中金、铂、钯[J].中国无机分析化学,2022,12(3):134-138.
- [59] 刘向磊,孙文军,文田耀,等.地质样品中贵金属分析方法现状及展望[J].冶金分析,2022,42(12):23-35.
- [60] 杨狄威.贵金属饰品检测中特殊样品分析研究[J].世界有色金属,2021(21):227-228.
- [61] 陆海川,王立华,夏祥.泡塑富集硫脲解脱-石墨炉原子吸收光谱法测定地球化学样品中痕量金的条件优化[J].辽宁化工,2021,50(6):920-924.
- [62] 孙启亮,毛香菊,郭晓瑞,等.铅试金富集-高分辨率连续光源石墨炉原子吸收光谱法测定地球化学样品中痕量金铂钯[J].冶金分析,2021,41(7):10-16.
- [63] 姚明星,王威,毛香菊,等.铋试金-石墨炉原子吸收光谱法测定地球化学样品中痕量金铂钯钨铋[J].冶金分析,2022,42(9):40-47.
- [64] 王甜甜,郭晓瑞,毛香菊,等.锡试金富集-微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定地球化学样品中痕量铋和铈[J].冶金分析,2021,41(9):70-76.
- [65] 赵忠良.地质样品中金的测定方法探讨[J].中国金属通报,2022(12):177-179.
- [66] 张强.存在颗粒金的矿石中金元素的分析方法研究[J].甘肃冶金,2021,43(1):115-117.
- [67] 李仲夏.探讨原子吸收在地质实验测试中的应用[J].中国金属通报,2022(2):136-138.
- [68] 陶成曦.化学检测过程对矿山地质样品中元素的分析[J].世界有色金属,2022(15):223-225.
- [69] 瞿步业.地质样品中金分析方法的不稳定因素与干扰消除[J].世界有色金属,2021(22):219-220.
- [70] 赵路,运威旭.电感耦合等离子体质谱测量地质样品中痕量金前处理条件优化[J].山东化工,2021,50(13):97-99,101.
- [71] 赵娜.ICP-MS 法在测定戴家河金矿地质样品中金元素的应用分析[J].安徽地质,2024,34(1):88-92.
- [72] 翟银铃.化探样品中石墨炉痕量金测定技术研究[J].科技创新与生产力,2024,45(3):108-110,113.
- [73] 郭晓瑞,樊蕾,王甜甜,等.铋试金-微波消解-高分辨率连续光源火焰原子吸收光谱法测定金矿石中金[J].冶金分析,2022,42(12):45-51.
- [74] 胡振隆.水溶样-电感耦合等离子体质谱法直接测定金矿中的金[J].世界有色金属,2022(9):160-162.
- [75] 任向荣.含碳金精矿中金的碘量法实验分析[J].化工设计通讯,2022,48(2):79-81.
- [76] 王丽丽.泡塑吸附火焰原子吸收光谱法测铜精矿中金量的应用研究[J].中国检验检测,2022,30(3):23-28.

- [77] 郎元钦.活性炭吸附原子吸收法测金含量时铅的干扰与消除[J].山西冶金,2024,47(4):55-56,59.
- [78] 钟贵远,邓海航,黄其宗.火试金法-重量法测定黄铁矿中金的含量[J].质量与认证,2023(5):60-62.
- [79] 邓海航,刘晓玲,白利洲.火试金重量法测定铅铋合金中金、银含量[J].质量与认证,2024(11):32-34.
- [80] 郝明阳,芦新根,陈永红,等.基于过筛预处理提高重砂中金量的测定准确性探讨[J].冶金分析,2024,44(3):77-83.
- [81] 赵凯,芦新根,李正旭,等.硝酸除杂-火试金重量法测定高杂铜阳极泥中的金量[J].云南冶金,2022,51(6):117-121.
- [82] 胡忠强,周宏鼎.乙酸除铋-火试金法测定粗铋中的金、银含量[J].中国无机分析化学,2021,11(3):79-83.
- [83] 石奇超,崔行宪,陈涛,等.火试金湿-干联用测定废杂铜中金、银含量[J].山东化工,2021,50(8):96-98,101.
- [84] 齐白羽,王丁,王卓,等.低温乙醇分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定粗铅中金[J].理化检验(化学分册),2021,57(11):977-980.
- [85] 李婵贞,邓雁,李凤.混合焙烧-活性炭富集-原子吸收分光光度法测定铅精矿中的金量[J].四川有色金属,2022(1):56-58.
- [86] 赵凯,苏本臣,李征鹏,等.含氯金物料中金测定方法的研究[J].云南冶金,2024,53(4):125-132.
- [87] 王佳俊,陈永红,芦新根,等.火试金重量法测定白烟尘中的金和银[J].云南冶金,2024,53(2):109-113.
- [88] 王建军,庄宇凯,徐剑瑛,等.加标法测试复杂基体粗金中金含量[J].云南冶金,2023,52(4):107-112.
- [89] 陈魏,曾蕾,慎蓉,等.离子交换吸附-原子吸收光谱法测定粗铜中微量金的研究[J].化工管理,2023(31):13-16.
- [90] 何志强,李栋,田庆华,等.湿法提金技术发展历程及应用现状[J].黄金,2022,43(2):65-74.
- [91] 申桂英.2019 年黄金行业运行情况[J].精细与专用化学品,2020,28(4):8.
- [92] 张小飞.浅析黄金生产矿山成本管控——以 A 金矿有限公司为例[J].中文科技期刊数据库(全文版)经济管理,2022(5):30-33.
- [93] 梁丝柳,高超.火试金法测定 3D 硬金和 5G 黄金首饰中金含量的研究[J].超硬材料工程,2021,33(2):53-56.
- [94] 韩雅彤,佟雨佳,程佑法,等.EDXRF 检测黄金首饰纯度技术研究现状分析[J].标准科学,2022(增刊 1):279-283.
- [95] 刘雪松,李桂华,胡建华,等.镀铬白色 18K 金饰品中金量的测定[J].黄金,2022,43(7):88-90.
- [96] 王萍,祝培明,舒磊,等.含钹铍钨金饰品均匀性及金量测定[J].黄金,2022,43(11):91-95.
- [97] 祝培明,李桂华,王萍,等.999‰金饰品中金及杂质元素分析结果准确性评判[J].黄金,2022,43(4):91-94.
- [98] 关黎晓.高纯金的电解工艺电解液中金含量的测定研究[J].新疆有色金属,2023,46(5):39-40.
- [99] 曹素巧,戴慧,刘洪青,等.高纯金中金含量的测定—差减法[J].宝石和宝石学杂志(中英文),2024,26(1):71-75.
- [100] 王耀杰,王清,冯桂坤,等.含铂、铱等贵金属的合质金中金含量的检测[J].世界有色金属,2023(20):122-124.
- [101] 蒋晓梅,仲伟娜,徐剑瑛,等.失重法-ICP 光谱法测定无氧硬金首饰金含量的研究[J].世界有色金属,2023(6):118-121.
- [102] 胡婷婷,陆鸣,刘洋,等.如何进行测量不确定度的评定[J].现代科学仪器,2022,39(4):74-79.
- [103] 涂满娣.铜精矿中铁含量测定的不确定度评定[J].福建分析测试,2021,30(2):59-62.
- [104] 王伟,徐新忠,宁海龙.原子吸收光谱法测定铜精矿中铅含量的不确定度评定[J].分析仪器,2015(3):48-51.
- [105] 侯亚茹,陆继龙,范玉超,等.原子吸收光谱法测定岩石中铜、铅和锌的不确定度评定及方法改进[J].光谱学与光谱分析,2022,42(7):2 101-2 106.
- [107] 李鹏,刘平,曲直.X 荧光光谱分析测量贵金属含量不确定度的评定[J].品牌与标准化,2022(6):27-29.
- [108] 司徒渊,曾令军,王运锋.浅谈火试金法测试中抽样不确定度评定[J].中国检验检测,2022,30(5):64-67,10.
- [109] 宋晓红.对原子吸收仪测定金元素稳定性的研究[J].世界有色金属,2021(19):125-126.
- [110] 易建春,邵坤.火试金富集-火焰原子吸收法测定金矿石中金含量的不确定度评定[J].矿产综合利用,2021(4):197-200.
- [111] 单召勇,周发军,赵兰兰,等.原子吸收光谱法测定低品位矿石中金的不确定度评定[J].中国金属通报,2021(9):209-210.
- [112] 刘晓红,赵兰兰,柏述文.矿石中金银铜铅锌的测定及不确定度研究[J].世界有色金属,2022(18):125-127.
- [113] 李政.石墨炉原子吸收法测定化探样品中痕量金结果不确定度评定[J].安徽化工,2021,47(4):114-116,118.
- [114] 钱银弟.地质矿物中金属元素含量的不确定度化学分析[J].世界有色金属,2021(15):229-230.
- [115] 陈守剑,王黎明,林园,等.X 射线荧光光谱法测定铂首饰中铂[J].中国检验检测,2021,29(2):40-42,46.
- [116] 仲伟娜,蒋晓梅,徐剑瑛.高含量金合金首饰中金含量的测定不确定度评估[J].世界有色金属,2021(14):120-122.

Advances in gold analysis and determination in China 2021-2024

Chen Yonghong^{1,2}, Han Bingbing^{1,2}, Lu Xingen^{1,2}, Wang Ju^{1,2}, Hong Bo^{1,2}

(1. Changchun Gold Research Institute Co., Ltd.;

2. National Quality Inspection and Testing Center for Gold & Silver Products (Changchun))

Abstract: This review summarizes the advances in gold analysis and determination in China from 2021 to 2024 based on domestic publications during this period, including the processing and preparation of gold-bearing minerals, the separation and enrichment of gold, and methods for determining gold in various gold-bearing materials. Suggestions and prospects for future advances in gold analysis methods are also discussed. A total of 116 references were cited in the review.

Keywords: gold; processing and preparation; separation and enrichment; gold-bearing materials; analysis and determination; review