doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2014.03.004

中国现代金湿法分析技术的发明与革新

杨理勤[1] 孙 鹏[2] 谢 璐[1] 王 岚[1]

(1 武警黄金地质研究所,河北 廊坊 065000;2 武警黄金第六支队,河南 三门峡 472000)

摘 要 回顾了中国金的分析技术的发展历程,重点论述了活性碳柱分离技术和泡沫塑料分离富集金技术的发明和革新对现代金的分析技术体系建立和发展的重要作用,阐述了微量金分析技术革新和金的活动态分析、地电化学样品分析技术的新进展。

关键词 活性碳;泡沫塑料;金分析

中图分类号:O657.3;TH744.1 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2014)03-0000-00

Invention and Innovations on Modern Wet Analysis of Gold in China

YANG Liqin[1], SUN Peng[2], XIE Lu[1], WANG Lan[1]

(1. *Gold Geological Institute of CAPF, Langfang, Hebei* 065000, *China*;
2. *The 6th Gold Detachment of CAPF, Sanmenxia, Henan* 472000, *China*)

Abstract This paper reviewed the development of gold analysis technique and discuss the great effect of activated separation technique and the invention and inovation on the separation and enrichment of gold by foam plastics on the establishment and develoment of modern gold analysis technique in China. It also elaborates the technique innovation for trace amount gold analysis and the new development on the analytical method for the mobile forms of gold and the technique for analyzing geoelectrical sample.

Keywords activated carbon; foam plastics; gold analysis

0 引言

中国金的分析技术经历了从干法—干湿结合法—湿法的发展过程。现代金的分析技术,以活性碳柱分离技术[1]和泡沫塑料分离富集金技术的发明和革新为标志,促进了现代金湿法分析体系的形成,在金的分析技术发展中具有里程碑意义。微量金分析、金的活动态分析和泡塑埋入法为代表的地电化学样品分析技术的发展为现代地球化学方法寻找隐伏金矿提供了有力的技术支持。

以铅试金为代表的火试金法是贯串古今的金分析方法,它的特点是将样品完全熔融、分解、将金的富集和杂质的分离一并完成。火试金-重量法是典型的准确可靠的金的干法分析法,它适用于金的提纯和地质及其它物料中常量金的分析。火试金与现代湿法测定技术相结合,产生了诸如火试金-分光光度法(比色法)、火试金-滴定法、火试金-原子吸收光谱法等金的干湿结合法,准确度与干法一致,而灵敏度更高[2]。目前,金矿石外验和仲裁分析以及标准样品研制中常常优先推荐使用干法或干湿结合的火试金法。火试金法具有:取样量大,代表性好,富集效果好,适应性广等优点。同时也存在:要用大量化学试剂,成本高,不适用大批样品分析;所使用的富集剂如铅和铅化合物有毒;试金效果好坏取决于配

收稿日期:2014-04-06 **修回日期**:2014-04-24

基金项目:武警黄金指挥部黄金专项费项目(HKY2012-05)资助

作者简介:杨理勤,男,高级工程师,主要从事金及多元素偏提取技术及分析质量管理工作。E-mail:Ylqgold@163.com

料方案,不易掌握;工作环境差,劳动强度大等一些缺点[3]。

20 世纪 70 年代以来,活性碳柱分离富集金和泡沫塑料振荡吸附金一经发明,相继与现代金的分光光度法、原子发射光谱法、滴定法和原子吸收光谱法相结合[4],形成了具有中国特色金的湿法分析方法,并以其简易、快速、完全吸附金的特点迅速在全国推广应用,形成体系[5]。目前,现行的分析方法的行业标准中,矿石和化探样品中金的分析广泛采用了活性碳和泡塑两大吸附体系的分析方法。而且,"泡塑富集-石墨炉原子吸收法测定金量"不仅是微量金分析的行业标准,还是地球化学样品中微量金形态分析方法的有效手段[6-7];活性碳和泡塑两大吸附体系与最新测金手段相结合,促进了现代金的分析技术的进一步发展[8]。

1 技术发明

1.1 活性碳柱吸附金

招远金矿化验室于 1976 年公开报道了活性碳柱吸附金的技术方法和抽滤吸附装置图——标志着这项技术发明的正式诞生。尽管报道没有署名具体作者的姓名,也没有申请发明专利,但对后来中国地质样品中金的分析具有划时代意义,是金分析领域普遍认同的重要发明。

1.2 泡沫塑料分离富集金

湖北冶勘 604 队化验室和安陆铝厂化验室共同署名,报道了他们在研究简便富集分离金的方法中的一个重要发现——"俗用泡沫塑料具有吸附金的性能",标志着泡沫塑料分离富集测定金这一技术发明在行业内发布。在此之前,国外曾发表有关泡塑吸附水中金的报道,但是,从矿浆中直接分离富集金乃属首创。

2 革新与应用

2.1 小型活性炭柱吸附-化学-光谱法

1979 年底,河南省地矿局实验室在山东招远金矿活性碳纸浆动态吸附富集金和降低活性碳灰分等先进经验基础上,研制完成了"化学光谱法测定地质试样中痕量金"的测金方法。将测金灵敏度提高到 10 ng,取样 10 g 可测定含金量为 1×10^{-9} ng/g 的地质样品,分析效率为 20 个样品/(人·d)。这一方法代表当时国内微量金分析先进水平,从而结束了我国单纯依靠间接元素寻找金矿的历史,开辟了以金找金的新阶段。这个方法用于熊耳山地区的化探找金工作,圈出了新的金矿成矿有利地段,经勘探已证实为一大型金矿——上宫金矿[9]。"化学光谱法测定超痕量金"是在 1979 年方法的基础上进行了重大技术改进。采用新研制的小型吸附柱和抽滤装置,进一步降低了灰分,应用了光谱能量集中的快速曝光新技术(曝光 6 s)和灰分分散剂圆满解决了测金灵敏度和精密度,将测金的灵敏度提高到 1 ng,取样 10 g 可测定含金量为 0.1×10^{-9} ng/g 的地质样品,能 100%地报出被测试样的含金量,分析效率为 30 个样品/(人·d)。使我国微量金分析技术进入了世界先进行列。用此方法于 1982 年 9 月顺利完成了我国第一幅质量合格的 1∶20 万化探扫面的金元素地球化学分布图幅——商南、洛南幅,为小秦岭地区圈出了大面积新的金矿成矿有利地段。1983 年在整个地矿部门推广普及此方法,后普及到全国冶金、有色、核工业等 300 余个单位,是 20 世纪 80 年代中国应用最广,效益最明显的方法[10]。

2.2 泡塑吸附-硫脲解脱-石墨炉原子吸收光谱法

1977-1980 年,天津地质调查所成功实验了用硫脲解脱聚氨酯泡塑上的吸附金,此后,泡塑吸附、硫脲解脱的石墨炉原子吸收光谱法得到普遍推广。1983-1986 年,地矿部在全国开展 1∶20 万区域化探扫面工作,应用了这种方法。

2.3 泡塑吸附-TMK 野外快速分析法

1962 年,美籍华人程广禄博士等人发表了硫代米氏酮(TMK)测金的新方法[11],1965 年国内合成了该试剂并用于测金的推广应用。1975 年底全国冶金、黄金、地质科研会议要求解决痕量金(10^{-9} g)分析方法,由此推动了高灵敏度的 Au-TMK 快速分析方法的研究开发,20 世纪 80 年代,中国黄金出现大发展局面,涌现出金的野外现场快速分析设备。代表性的技术方法见表 1。

3 标准和专著

活性碳柱吸附和泡沫塑料振荡吸附金的技术,在广泛应用推广中逐渐完善,总结出版了一些专题报告和专著,形成了金分析的一些行业标准,现列举如表 2。

4 进展与发展趋势

4.1 最近进展

20 世纪 90 年代以来,金矿找矿的方向从易识别的露头矿转向难识别的隐伏矿。以地球气纳米级金测量和金的活动态测量为代表,具有中国特色的

深穿透地球化学技术应运而生;高效灵敏的微量金及其形态分析方法取得了发展。地电化学(泡塑)技术也有新的发展。

表 1　Au-TMK 野外快速分析方法一览表

Table 1　List of rapid field analysis methods of Au-TMK

方法名称	方法摘要	配套设备	研制单位
Au-TMK 泡沫塑料载体比色法	泡塑吸附 Au,无臭灰化,残渣用 HCl-H_2O_2 浸取,再用一小块泡塑富集浸取液中 Au,然后在该泡塑上用 TMK 显色,目视比色,可测样品中 0.004 g/g～10 μg/g 的 Au。	便携式标准色阶	地矿部金应用试验专题研究组(1988)
异戊醇萃取 Au-TMK 目视比色法	称样 5 g,HCl-H_2O_2 分解,泡塑吸附 Au,pH=3～4 时 EDTA 等掩蔽干扰,异戊醇萃取 Au-TMK 目视比色,检出限 0.5 μg/g。	WJ-1;2 型便携式野外快速测金箱	武警黄金地质研究所(1988-1991)
Au-TMK 水相光电比色及微珠目视比色法	称样 10 g,王水冷浸分解,泡塑吸附 Au,pH=3～4 时 Au-TMK-DBS 体系光电比色测定 1 μg/g Au;Au-TMK-TBP 微珠目视比色测定 1 ng/g Au。	XBG-1 型光导比色计及野外分析配套设备	地矿部物化探研究所(1998)

表 2　活性碳和泡沫塑料用作金的吸附载体的标准和专著一览表

Table 2　List of standards and monographs for activated carbon and foam plastics usd as adsorption carrier for gold

标准或专著名称	行业规程及代号/书名及年月	行业或作者	备注
小型活性碳柱分离富集-化学-光谱法测定痕量金	《1:5 万区域地质调查及地球化学普查样品分析方法及质量管理指导性规程》(DZG20-05-1990:第四章一)	地质矿产部	1990 年 1 月 23 日地矿部(地办发【1990】7 号)颁发
活性碳柱吸附-比色法测定金量,碘量法测定金量,化学光谱法测定金量,火焰原子吸收光谱法测定金量;泡塑富集-石墨炉原子吸收光谱法测定金量	《金银矿石分析规程》(DZG93－09)	地质矿产部	1993 年 5 月 19 日地矿部(地发【1993】164 号)颁发
《泡沫塑料富集金》	北京大学出版社 1990 年 10 月	薛光编,著	
国产软质聚氨酯泡沫塑料杂质含量及分离富集金性能研究	《金矿找矿测试方法与技术论文集》地质出版社 1995 年 9 月	张肇宏,钟妙兰,主编	李占江,冯光星,宋磊,王若冰承担"七五"期间国家重点黄金科技攻关项目 90051－10 的分支项目"金矿找矿测试方法和技术的研究"
金量的测定 化学光谱法(活性碳柱分离富集);金量的测定 聚氨酯型泡沫塑料分离富集 石墨炉原子吸收光谱法	《区域地球化学勘查样品分析方法》地质出版社 2004 年 8 月	叶家瑜,江宝林,主编	中国地质调查局地质调查成果

4.1.1　微量金分析

研究表明,表生条件下金以纳米和亚微米等超微细颗粒形式存在[12];2010 年最新研究首次在隐伏金属矿上方发现了纳米金属微粒[13]。可见,快速、高效、灵敏成为现代及后现代金的分析技术发展的主要方向。近年来,常规金分析技术的进展,主要表现在对"泡塑富集－石墨炉原子吸收光谱法测定金量"的技术改造,传统敞口溶样方式逐步被无污染封闭溶样方式取代[14];武警黄金第六支队孙鹏从 2002 年开始,在继承薛光同志有关专利技术的基础上,加以改进、完善,在配备用工程塑料制作的配套产品后,水浴法封闭溶样最新产品 2010 年推出,使其单次样品处理量达到 120 件,日处理量可达 360～600 件,提高了生产效率,已经在全国推广数十套。

4.1.2　金的活动态分析

20 世纪 90 年代,以泡塑对不同价态金的选择性吸附研究为基础,痕量金价态分布研究及应用取得重要进展[15]。1997 年,国际深穿透地球化学概念提出,它涵盖了中国特色的"地球气纳米级金"和"元素活动态测量"技术,为此配套的元素活动态分析方法[16]以及发展了的金及多元素活动态总量偏提取技术[17],都以"泡塑富集-石墨炉原子吸收光谱法测定金量"为基础分析方法,创建了化探样品中金的不同活动态的偏提取技术。

4.1.3　地电化学(泡塑)样品分析

2002 年以来,中国科学院长沙矿产资源勘查中心(原中国科学院长沙大地构造研究所)的谭克仁教授与武警黄金地质研究所测试室有关科研人员合

作,利用谭教授创立的吸附提取法(专利公开号 CN1321895 2001.11.14)取样,研制了吸附泡塑样品中金、锑;金、银、铜;金、铅、锌;金、银、铜、钼;金、锑、钨等元素的连续测定技术。方法应用了高灵敏度的仪器联测技术,如石墨炉原子吸收光谱-原子荧光光谱法;火焰原子吸收光谱-原子荧光光谱-ICP 质谱法;石墨炉原子吸收光谱-ICP 质谱法等。高灵敏分析技术的开发应用,大大拓宽了地电化学(泡塑)偏提取技术在多元素中应用范围,支持了该方法在湖南、云南、甘肃、新疆、山西等地金及多金属矿区的成功应用。

4.2 发展趋势

(1)含金样品代表性问题,在取样方法和样品加工技术方面,都要考虑待测组分的富集与杂质的分离。

(2)封闭溶样技术的标准化,主要包括设备与操作步骤两部分。

(3)研制吸附性能优异的金的吸附载体,开发研制化探样品中超低含量金的分析技术。

(4)研制性能优异的微量金形态分析分离装置与试剂。

(5)利用 ICP-MS 等先进设备,发展金及多元素同时测定技术,联测技术。

参考文献

[1] 招远金矿革命委员会化验室. 活性碳吸附柱分离和碘量法测定金[J]. 分析化学,1976,4(6):445-446.

[2] 蔡树型. 铅试金法在贵金属分析中的应用[J]. 分析试验室,1988,7(9):46-48.

[3] 蔡树型,黄超. 贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1984:63-66.

[4] 程文翠,胡艳巧,刘爱琴,等. 一次溶矿、两种方法联用测定地质样品中的金[J]. 中国无机分析化学,2014,4(1):37-40.

[5] 当代中国的黄金工业编委会. 中国古近代黄金史稿[M]. 北京:冶金工业出版社,1989:354-355.

[6] 卢荫庥,白金峰. 金的相态分析[J]. 岩矿测试,2000,19(2):81-86.

[7] 申玉民,张宁,郭秀平,等. 泡沫塑料吸附-电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中的金[J]. 中国无机分析化学,2013,3(4):24-26.

[8] 杨丙雨,赵玉娥. 中国金分析 50 年[J]. 黄金,2000,21(1):50-56.

[9] 田锡超. 河南省岩矿测试工作的现状进展与今后设想[J]. 河南地质情报,1983,第一期:59-69.

[10] 陈绍仁. 化学光谱法测定地质试样中痕量金[C]. 一九八 0 年全国岩矿分析经验交流会论文集. 北京:地质出版社,1982:81-82.

[11] 程广禄,上野景平,今村寿明. 有机分析试剂手册[M]. 王镇浦,王镇隶,译. 北京:地质出版社, 1985:330.

[12] 程志中,王学求,刘大文. 冲积物覆盖区活动态金属在土壤中的分配规律[J]. 地质地球化学,2002,30(2):46-48.

[13] 中国地质科学院. 中国地质科学院 2010 年度十大科技进展[J]. 岩矿测试,2011,30(1):120.

[14] 薛光,姚万林. 无污染封闭溶样设备在金银及其伴生元素分析中的应用[J]. 黄金,1998,19(12):48-50.

[15] 熊昭春,彭振英,张明云,等. 水系及其沉积物、残坡积物中金的价态分布研究[M]. 北京:地质出版社,1995.

[16] 卢荫庥,白金峰. 元素活动态测量的分析方法[J]. 物探与化探,2000,24(1):28-33.

[17] 杨理勤,李玄辉,艾晓军,等. 山地植被覆盖区土壤中金的活动态总量的分析[J]. 黄金科学技术,2007,15(1):59-62.