

张莉娟, 方蓬达, 王力强, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定砂岩型铀矿中的铀钍[J]. 岩矿测试, 2022, 41(5): 798-805.

ZHANG Lijuan, FANG Pengda, WANG Liqiang, et al. Determination of Uranium and Thorium in Sandstone Uranium Deposits by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Microwave Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(5): 798-805.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202202170022】

微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定砂岩型铀矿中的铀钍

张莉娟^{1,2}, 方蓬达^{1,2}, 王力强^{1,2}, 王家松^{1,2}

(1. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170;

2. 华北地质科技创新中心, 天津 300170)

摘要: 砂岩型铀矿是重要的战略性矿产资源, 分析铀钍元素含量对砂岩型铀矿的矿床评价和综合利用有重要意义。砂岩型铀矿中铀钍元素的分析目前主要采用酸溶和碱熔方式处理样品, 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)进行检测。敞口酸溶法处理样品时往往分解不完全导致结果偏低, 碱熔法过程冗长, 不利于快速检测, 且砂岩型铀矿中铁元素含量很高会对铀钍测量产生干扰。采用微波消解对样品进行处理, 在盐酸提取液中加入 EDTA 和三乙醇胺混合溶液作为掩蔽剂, 与溶液中的铁离子形成配合物有效地消除了共存元素铁对铀钍测定的干扰。实验优化了各元素的分析谱线, 对掩蔽剂用量进行对比试验以获得最佳条件, 采用干扰校正系数法基本消除了共存元素的谱线干扰。标准曲线线性相关系数大于 0.9995, 方法检出限铀为 0.70 μg/g, 钍为 0.58 μg/g, 标准物质测定结果的相对误差为 1.47%~1.82%, 相对标准偏差(RSD, n=12)为 1.32%~1.78%。该方法操作简单, 能够准确地同时测定砂岩型铀矿中的铀和钍元素。

关键词: 砂岩型铀矿; 微波消解; EDTA; 三乙醇胺; 电感耦合等离子体发射光谱法

要点:

- (1) 利用微波消解技术对样品进行处理, 通过 ICP-OES 实现了铀钍元素的同时测定。
- (2) 使用 EDTA 和三乙醇胺混合溶液作为掩蔽剂, 有效地消除了共存元素铁对铀钍的测定干扰。
- (3) 方法检出限铀为 0.70 μg/g, 钍为 0.58 μg/g, 可满足铀矿样品测定要求。

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** B

铀是现代核燃料循环体系的基础物质, 使得铀矿成为十分重要的战略矿产资源。近些年来中国大力发展核电, 对铀资源的需求以平均每年 10.3% 的速度增长^[1]。目前, 中国的铀矿地质工作重点已从硬岩铀矿转移到可地浸砂岩型铀矿的评价勘查, 这对分析测试工作提出了新的要求^[2]。铀、钍是砂岩型铀矿中的核心元素, 其含量是地质找矿的主要指标^[3]。建立一种能够高效、准确地测定砂岩型铀矿中铀钍的分析方法, 对于矿床综合评价、矿物有效利

用和地质学研究等相关领域具有重要意义。

随着测试技术的发展, 仪器法被更多地应用于铀钍的测定中。现已有国家标准分析方法《硅酸盐岩石化学分析方法 第 30 部分: 44 个元素量测定》(GB/T 14506.30—2010), 以电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定硅酸盐中的这两种元素^[4]。除此之外, X 射线荧光光谱法(XRF)、激光荧光法、湿法化学法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)等方法也被广泛应用于铀钍分析测试中^[5-8]。

收稿日期: 2022-02-17; 修回日期: 2022-06-10; 接受日期: 2022-06-25

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目“地质调查标准化与标准制修订(2019-2021)”(DD20190472)

作者简介: 张莉娟, 高级工程师, 主要从事地质样品分析测试和方法研究。E-mail: 343391065@qq.com。

受矿物效应的影响,XRF法测定铀矿石中的微量元素效果不佳;激光荧光法主要适用于环境样品中微量铀的分析,且样品前处理较为繁琐。ICP-OES法的检出限低、基体干扰小,测定溶液中铀的检出下限为20ng/mL,在铀、钍分析上更具优势,因此也被广泛应用于相关领域的技术领域^[9-14]。

砂岩型铀矿样品中含铁量较高^[15]。铀矿石常用的前处理方式有敞口酸溶法^[16-17]、碱溶法^[18]和微波消解法。敞口酸溶法操作简便,但易造成污染,且样品分解往往不完全,导致测定的铀、钍含量偏低。碱溶法分解样品迅速且完全,可以去除大部分共存元素,缺点是会引入大量基体,前处理过程冗长,且过滤分离会去除大部分铀,无法完成对铀、钍元素的同时测定。本文在前人工作基础上,采用微波消解技术^[19]对样品进行处理,在盐酸提取液中加入EDTA和三乙醇胺混合溶液作为铁掩蔽剂,消除了共存元素Fe对铀的测定干扰,采用离峰扣背景法来校准背景干扰,建立了一种ICP-OES同时测定砂岩型铀矿中铀、钍元素的高效准确、操作简便的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Optima 8300全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国PerkinElmer公司),SCD检测器,宝石喷嘴十字交叉雾化器(耐高盐),Winlab32操作软件。

仪器工作条件:射频发生器功率1.3kW,冷却气(Ar)流速12L/min,雾化气(Ar)流速0.7L/min,辅助气(Ar)流速0.2L/min,进样速度1.0mL/min,进样时间30s。

高纯氦气:质量分数大于99.999%。

Mars 6高通量密闭微波消解仪器(美国CEM公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

铀、钍单元素标准储备溶液:浓度均为1000 $\mu\text{g/mL}$,购自中国计量科学研究院。

氢氟酸、盐酸、硝酸:微电子级,购自北京兴青红精细化学品科技有限公司。

高氯酸:优级纯,购自天津市鑫源化工有限公司。

乙二胺四乙酸二钠:分析纯,购自天津市风船化学试剂科技有限公司。

三乙醇胺:分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

铁掩蔽剂的配制:称取50.0g乙二胺四乙酸二钠(EDTA)于2000mL烧杯中,加入500mL三乙醇胺、1500mL蒸馏水,搅拌均匀使之溶解完全。

去离子水:电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1.3 样品处理方法

以铀含量较高的铀矿石成分分析国家一级标准物质GBW04101(铀标准值为3.29%)、钍含量较高的铀矿石成分分析国家一级标准物质GBW04106(钍标准值为0.156%),以及鄂尔多斯盆地北部杭锦旗砂岩型铀矿实际样品(经碎样工序制备成粒度为 $\leq 74\mu\text{m}$)为实验对象。

称取0.1000g样品于微波消解罐中,用少量去离子水湿润后,缓慢加入3mL盐酸、1mL硝酸、4mL氢氟酸,稍后旋紧消解罐,置于微波消解仪中,按照表1所列的升温程序进行消解。

表1 微波消解升温程序

Table 1 Program of microwave digestion

步骤	升温时间 (min)	功率 (W)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持时间 (min)
1	5	1200	100	0
2	5	1200	130	5
3	5	1200	180	20

待程序执行完毕,冷却开盖,用去离子水将消解液转移至聚四氟乙烯烧杯中,加入1mL高氯酸后,置于150 $^{\circ}\text{C}$ 的电热板上加热,待白烟冒尽后,沿杯壁加入5mL盐酸、5mL去离子水,温热溶解残渣,取下冷却后,将溶液移入250mL容量瓶中,加入10mL铁掩蔽剂,用10%盐酸溶液定容,摇匀,待测。

1.4 标准溶液系列的配制

使用铀、钍单元素标准储备溶液逐级稀释配制成铀、钍(0、5、10、20、50、100 $\mu\text{g/mL}$)混合标准溶液系列,各标准溶液中分别加入20mL的50%盐酸溶液匹配基体。采用ICP-OES对空白及标准溶液进行测定。以铀、钍元素质量浓度为横坐标,信号强度值为纵坐标,绘制标准曲线。铀元素标准曲线相关系数为0.9996,钍元素标准曲线相关系数为0.9999,满足分析要求。

2 结果与讨论

2.1 样品处理方式的选择

三乙醇胺为碱性,容易与溶液中的铁离子发生水解产生沉淀,从而失去掩蔽作用,故样品处理采用

酸溶法,使三乙醇胺掩蔽效果更好。为探究三种方法对砂岩型铀矿样品的处理效果,选取铀钍含量较高的铀矿石成分分析国家一级标准物质 GBW04106 (U 含量推荐值为 0.0504%±0.0013%, Th 含量推荐值为 0.156%±0.003%) 分别采取氢氟酸、硝酸、盐酸、高氯酸混合酸的敞口酸溶、高压密闭消解、微波消解三种方式进行样品处理,经 ICP-OES 测定后结果见表 2。

表 2 国家标准物质 GBW04106 采用不同样品分解方式测定结果

Table 2 Analytical results of elements in GBW04106 dissolved with different digestion methods

溶样方式	用酸量 (mL)	溶样时间 (h)	溶样温度 (°C)	铀测定值 (%)	钍测定值 (%)
敞口酸溶	25	4	160	0.0476	0.137
高压密闭消解	2.5	27	190	0.0502	0.157
微波消解	8	1.5	180	0.0495	0.151

由表 2 可知,敞口酸溶法所得铀、钍测定结果偏低,这说明样品经敞口酸溶后,分解仍不完全,且在开放环境中易造成元素发生损失^[20]。采用高压密闭消解的测定结果最准确,曾江萍等^[21]采用高压密闭消解法测定锑矿石中的 10 种元素,使样品分解完全,但这种方法溶样时间较长,不适合大批量样品分析。微波消解法测定结果较好,说明该方法可使铀矿分解完全。孙秉怡等^[22]和郭国龙等^[23]分别以微波消解作为前处理方式对土壤和粉煤灰中的铀进行分析,取得了较好的效果。微波消解法用酸量少,溶样时间短。仅针对铀钍的测量,其技术条件完全满足测试要求,因此本文采取微波消解对样品进行处理。

2.2 分析谱线的选择

分析谱线的选择直接影响到测试结果的准确性,因此,分析谱线的选择要综合考虑元素的检出限、共存元素的干扰、背景干扰等因素^[24]。铀在 ICP-OES 上常用的分析谱线有 367.007nm、385.958nm、

393.203nm、409.014nm。钍在 ICP-OES 上常用的分析谱线有 283.730nm、339.204nm、401.913nm。本实验对标准物质 GBW04106 按 1.3 节步骤处理后在不同谱线下进行测量,测量结果见表 3。

根据灵敏度高、背景低、少干扰选择谱线,通过试验比较,确定铀的分析谱线为 409.014 nm,钍的分析谱线为 401.913 nm。本实验中铀分析谱线的选择与 Li 等^[25]基于实验确定的对铀干扰最低的分析谱线是一致的;钍分析谱线的选择与 Sengupta 等^[26]通过实验研究确定的受干扰最小的钍的分析谱线是一致的;罗艳等^[27]在用 Optima 8000 型 ICP-OES 对铀、钍测定时进行的多重谱线拟合扣除光谱干扰的研究中也选用了同样的铀、钍谱线。说明本实验对 ICP-OES 测定铀、钍中谱线干扰的研究与同行者有着一致性。

2.3 铁元素干扰消除

钍元素在 401.913nm 处分析情况如图 1a 所示,无显著干扰,可采用 Optima 8300 系统软件的干扰校正系数自动校正分析结果,基本上消除了共存元素的谱线干扰,采用离峰左右两点法进行背景校正,可消除测量中的背景干扰。

铀元素在 409.014nm 处分析情况如图 1b 所示。在测定铀时,铁元素对铀有正干扰。刘欣等^[28]讨论了 ICP-OES 测定岩矿中铀的分析干扰,证明铁浓度在 100mg/L 时,其干扰使铀浓度响应为 0.018mg/L。砂岩型铀矿中的铁含量较高,在此波长下对铀的干扰较为明显。

EDTA 和三乙醇胺可与溶液中的铁离子形成络合物,从而起到掩蔽效果。为了最大程度地消除铁对铀的测定干扰,本实验分别采用在 5μg/mL 和 10μg/mL 的铀标准溶液中加入 100mg/L 和 200 mg/L 的铁盐,加入掩蔽剂,然后采用 ICP-OES 在 367.007nm、385.958nm、393.203nm、409.014nm 处对铀进行测定,以观测掩蔽效果。加入掩蔽剂的测定结果见表 4。

表 3 国家标准物质 GBW04106 在不同谱线下的测定结果

Table 3 Analytical results of elements in GBW04106 by different spectral lines

标准值 (%)	不同谱线下 GBW04106 中铀的测定值 (%)				标准值 (%)	不同谱线下 GBW04106 中钍的测定值 (%)		
	367.007nm	385.958nm	393.203nm	409.014nm		283.730nm	339.204nm	401.913n
0.0504	0.0257	0.0611	0.124	0.0498	0.156	0.097	0.182	0.153

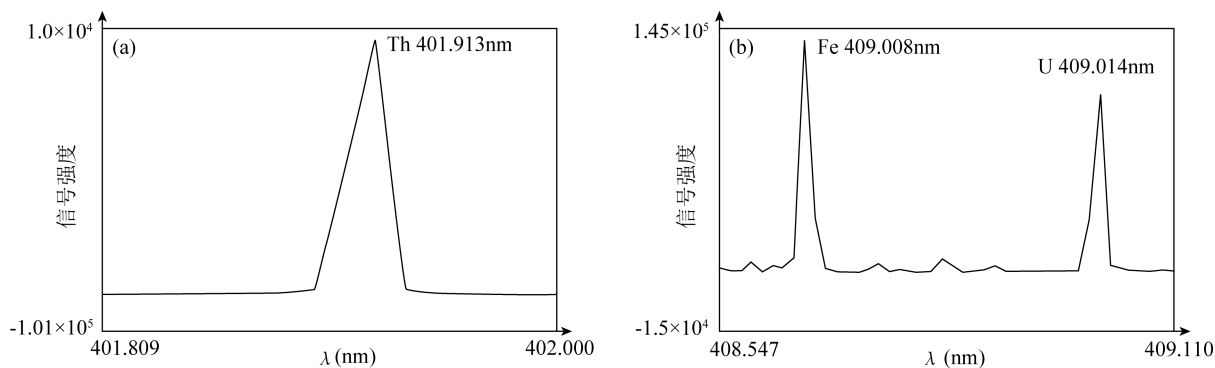


图1 (a)钍和(b)铀元素分析线谱图

Fig. 1 Analytical line spectra of (a) thorium and (b) uranium

表4 有铁干扰时加入不同掩蔽剂铀的测定结果

Table 4 Analytical results of uranium with different masking agents in the presence of iron interference

分析谱线 (nm)	5 $\mu\text{g/mL}$ 铀标准溶液中铀测量值($\mu\text{g/g}$)			10 $\mu\text{g/mL}$ 铀标准溶液中铀测量值($\mu\text{g/g}$)		
	步骤1	步骤2	步骤3	步骤1	步骤2	步骤3
	铀标准溶液 (5 $\mu\text{g/mL}$)	加 Fe^{3+} 量 (100mg/L)	加掩蔽剂 (10mL)	铀标准溶液 (10 $\mu\text{g/mL}$)	加 Fe^{3+} 量 (200mg/L)	加掩蔽剂 (10mL)
367.007	4.897	6.102	5.237	9.883	11.21	10.25
385.958	5.023	5.933	5.253	10.13	10.88	10.27
393.203	5.012	5.935	5.398	10.25	10.91	10.31
409.014	5.003	5.698	4.987	10.05	10.73	10.03

由实验结果可知,铁浓度在 100mg/L 和 200mg/L 时,铀在 4 条分析谱线下的测定均受干扰,加入 EDTA+三乙醇胺溶液后,铀的测定结果均得到最佳改善,在 409.014nm 处测定结果最优。因此最终选用 EDTA+三乙醇胺混合溶液作为铁掩蔽剂。

在对以往文献的研究中发现,针对钍的测定加入掩蔽剂的较多,如王攀峰等^[29]采用碱熔法 ICP-OES 测量土壤中的钍时,使用三乙醇胺-EDTA 混合液进行提取以消除干扰。但本文实验中,钍在加入铁盐后的测定结果并未出现较大波动,谱线干扰也不明显,因此本节干扰试验不对钍进行讨论。

2.4 方法检出限

用相同的样品处理方法和仪器测量条件,连续测定全流程空白溶液 12 次,以 3 倍标准偏差计算方法各元素检出限,铀检出限为 0.70 $\mu\text{g/g}$,钍检出限为 0.58 $\mu\text{g/g}$ 。王成玲^[30]以敞口酸溶 ICP-OES 法测定地质样品中的铀含量,方法检出限为 0.72 $\mu\text{g/g}$;秦晓丽等^[31]以敞口酸溶 ICP-OES 法测定地

质样品中的钍含量,方法检出限为 0.69 $\mu\text{g/g}$;于圆^[32]以碱熔 ICP-OES 法测定矿石中的钍含量,方法检出限为 1.26 $\mu\text{g/g}$ 。碱熔法相较酸溶法引入的基体较多,所以方法检出限水平更高。本实验的检出限略优于敞口酸溶法,能够满足砂岩型铀矿分析测试的需求。

2.5 方法准确度和精密度

对国家标准物质 GBW04101、GBW04106,按照 1.3 节进行样品前处理,分别测定 12 份平行样品,考察该方法准确度和精密度,所得结果见表 5。根据测量所得数据计算得知,该方法的相对误差为 1.47%~1.82%,相对标准偏差(RSD)为 1.32%~1.78%。该方法精密度结果优于 Martins 等^[33]采用酸溶 ICP-OES 法在 409.014nm 处测定铀、在 401.913nm 处测定钍的结果。经比较,本方法的准确度和精密度符合行业标准《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)的要求,能够满足砂岩型铀矿中的铀、钍元素的分析要求。

表5 方法准确度和精密度

Table 5 Accuracy and precision tests of the method

技术指标	GBW04101	GBW04106
	铀含量	钍含量
标准值(%)	3.29	0.156
测定平均值(%)	3.34	0.159
相对误差(%)	1.52	1.92
RSD(%)	1.32	1.78

对取自鄂尔多斯盆地北部杭锦旗砂岩型铀矿实际样品(经碎样工序制备成粒度为 $\leq 74\mu\text{m}$)分别采用碱熔法以及本文方法测定铀、钍元素。对比测定结果,不同方法测定结果的相对误差在1.17%~3.19%,说明本文方法能够准确测定砂岩型铀矿中的铀钍含量。

3 结论

本文建立了一种微波消解酸溶,加入EDTA-三乙醇胺作为掩蔽剂,ICP-OES同时测定砂岩型铀矿中铀、钍的分析方法,利用EDTA和三乙醇胺与铁离子络合的特性,有效地消除了铁对铀的测定干扰,在发生器功率1300W、雾化气流速0.7L/min、进样速度1.0mL/min条件下,仪器达到最佳工作状态。相较传统测定方法,本文方法的分析效率更高,并提高了准确度,能够为砂岩型铀矿的评价勘查提供技术支持。

本文方法也可为其他地质样品中铀、钍元素的分析提供参考。掩蔽剂的比例与加入量可能会因矿种的不同有差异,需要在以后的工作中进一步优化。

4 参考文献

- [1] 陈军强,曾威,王佳营,等.全球和我国铀资源供需形势分析[J].华北地质,2021,44(2):25-34.
Chen J Q, Zeng W, Wang J Y, et al. Application of singularity theory in weak information extraction for ore prospecting in the Dalaimiao grassland-covered area [J]. North China Geology, 2021, 44(2): 25-34.
- [2] 郭冬发,范光,欧光习,等.与地浸型砂岩型铀矿有关的分析测试技术发展趋势[J].国外铀金地质,2002,19(3):174-181.
Guo D F, Fan G, Ou G X, et al. Development trend of analysis and testing technology related to *in-situ* leaching sandstone type uranium deposit [J]. Overseas Uranium and Gold Geology, 2002, 19(3): 174-181.

- [3] 司庆红,俞祁安,蔡洪广,等.鄂尔多斯盆地乃马岱地区直罗组砂岩元素地球化学特征及其地质意义[J].华北地质,2021,44(2):49-57.
Si Q H, Yu R A, Cai H G, et al. Element geochemical characteristics and geological significance of sandstones of Zhiluo Formation in uranium-bearing strata in Naimadai area, Ordos Basin [J]. North China Geology, 2021, 44(2): 49-57.
- [4] 马兴娟,费发源,甘彩霞,等.混合酸溶-ICP-MS法测定砂岩铀矿样品中的铀钍[J].现代科学仪器,2016(3):91-95.
Ma X J, Fei F Y, Gan C X, et al. Quantification of uranium and thorium in sandstone uranium deposits by ICP-MS with mixed acid decomposition [J]. Modern Scientific Instruments, 2016(3): 91-95.
- [5] 封亚辉,潘生林,查燕青,等.波长色散X射线荧光光谱法测定钽铁和铌铁矿中钽铌铀钍[J].冶金分析,2022,42(3):7-12.
Feng Y H, Pan S L, Zha Y Q, et al. Determination of tantalum, niobium, uranium and thorium in tantalite and niobite by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(3): 7-12.
- [6] 姚杰祖,张鑫,宋茂生,等.激光荧光法测定五氧化二钒中的微量铀[J].铀矿冶,2021,40(4):309-312.
Yao J Z, Zhang X, Song M S, et al. Determination of trace uranium in vanadium pentoxide by laser fluorescence [J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2021, 40(4): 309-312.
- [7] 时亮,隋欣.电感耦合等离子体-原子发射光谱法的应用[J].化工技术与开发,2013(5):17-21.
Shi L, Sui X. Application of inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2013(5): 17-21.
- [8] 李杰,李珍,胡新新,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定绿茶中11种重金属元素[J].现代食品,2021,27(13):156-159.
Li J, Li Z, Hu X X, et al. Determination of 11 heavy metals in green tea by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Modern Food, 2021, 27(13): 156-159.
- [9] 王董云,赵慧,段希英,等.微波消解电感耦合-等离子体发射光谱法同时测定复方氢氧化铝片中铝和镁含量[J].中国药业,2021,30(21):76-78.
Wang D Y, Zhao H, Duan X Y, et al. Simultaneous determination of aluminum and magnesium in compound

- aluminum hydroxide tablets by microwave digestion-ICP-OES [J]. *China Pharmaceuticals*, 2021, 30 (21): 76-78.
- [10] 孙玲玲,宋金明,刘瑶,等. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定海洋浮游生物中总磷的方法优化[J]. *海洋科学*, 2020, 44(3): 85-92.
- Sun L L, Song J M, Liu Y, et al. Optimization of ICP-OES for the determination of total phosphorus in marine plankton[J]. *Marine Sciences*, 2020, 44(3): 85-92.
- [11] 王力强,王家松,魏双,等. 偏硼酸锂熔融-电感耦合等离子体发射光谱法测定钨钼矿石中钨钼及11种伴生元素[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(5): 688-697.
- Wang L Q, Wang J S, Wei S, et al. Determination of W, Mo and 11 other elements in tungsten-molybdenum ores by inductively coupled plasma - optical emission spectrometry with lithium metaborate fusion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(5): 688-697.
- [12] Yousefi S R, Zolfonoun E. On-line solid phase extraction using ion-pair microparticles combined with ICP-OES for the simultaneous preconcentration and determination of uranium and thorium [J]. *De Gruyter*, 2016, 104(11): 801-807.
- [13] Wang J, Liua J, Li H C, et al. Uranium and thorium leachability in contaminated stream sediments from a uranium minesite [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 176: 85-90.
- [14] Pradhan S K, Ambade B. A scheme for sequential separation of thorium, lanthanides, uranium in geo-materials and their ICP - OES determination [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021 (329): 115-125.
- [15] 张莉娟,安树清,徐铁民,等. 鄂尔多斯砂岩型铀矿床中灰绿色砂岩还原能力影响因素研究[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(4): 396-403.
- Zhang L J, An S Q, Xu T M, et al. Study on influencing factors for reduction capacity of gray-green sandstone in ordos sandstone-type uranium deposits [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(4): 396-403.
- [16] 解原,黄浩,成景特,等. 超声雾化-ICP-OES法测定铀矿尾渣中低含量的铀和钍[J]. *化学工程师*, 2020, 34(5): 32-34.
- Xie Y, Huang H, Cheng J T, et al. Determination of low-content uranium and thorium in uranium ore tailings by ICP-OES with ultrasonic nebulization [J]. *Chemical Engineer*, 2020, 34(5): 32-34.
- [17] 王水锋,郭敬华. 土壤和沉积物中铀、钍、钾、铅含量的测定[J]. *化学工程与技术*, 2019, 9(6): 477-480.
- Wang S F, Guo J H. Determination of U, Th, K and Pb concentrations in soil and sediment [J]. *Journal of Chemical Engineering and Technology*, 2019, 9(6): 477-480.
- [18] 倪文山. 氢氧化镁共沉淀-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定矿石样品中钍[J]. *冶金分析*, 2013(1): 13-16.
- Ni W S. Determination of thorium in mineral samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration through coprecipitation of magnesium hydroxide [J]. *Metallurgical Analysis*, 2013(1): 13-16.
- [19] 曾昭文,郑成,毛桃嫣,等. 微波在化工过程中的研究及应用进展[J]. *化工学报*, 2019, 70(增刊): 1-14.
- Zeng Z W, Zheng C, Mao T Y, et al. Progress in research and application of microwave in chemical process [J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(Supplement): 1-14.
- [20] 龚仓,丁洋,陆海川,等. 五酸溶样-电感耦合等离子体质谱法同时测定地质样品中的稀土等28种金属元素[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(3): 340-348.
- Gong C, Ding Y, Lu H C, et al. Simultaneous determination of 28 elements including rare earth elements by ICP-MS with five-acid dissolution [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(3): 340-348.
- [21] 曾江萍,王家松,郑智慷,等. 高压密闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定锑矿石中10种元素[J]. *理化检验(化学分册)*, 2021, 57(9): 788-793.
- Zeng J P, Wang J S, Zheng Z K, et al. Determination of 10 elements in antimony ore by inductively coupled plasma atom emission spectrometry with sealed acid digestion at high pressure [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2021, 57(9): 788-793.
- [22] 孙秉怡,全葳,卢瑛,等. 微波消解-激光荧光法测定土壤样品中微量铀[J]. *核化学与放射化学*, 2017, 39(4): 268-272.
- Sun B Y, Quan W, Lu Y, et al. Determination of trace uranium in soil samples by microwave digestion-laser fluorescence method [J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2017, 39(4): 268-272.
- [23] 郭国龙,王春叶,丁红芳,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定粉煤灰中铀[J]. *冶金分析*, 2019, 39(6): 20-23.
- Guo G L, Wang C Y, Ding H F, et al. Determination of uranium in coal fly ash by inductively coupled plasma

- mass spectrometry with micro wave digestion [J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(6): 20-23.
- [24] 汪君, 王頔, 邓长生, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地球化学样品中的钍[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(4): 501-505.
- Wang J, Wang D, Deng C S, et al. Determination of thorium in geochemical samples by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(4): 501-505.
- [25] Li X Z, Xiong C, Sun K, et al. Optimization of ICP-OES's parameters for uranium analysis of rock samples [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2021, 78: 737-742.
- [26] Sengupta A, Adya V, Godbole S. Development of a methodology for the determination of americium and thorium by ICP-AES and their inter-element effect[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012, 292(3): 1259-1264.
- [27] 罗艳, 丛海霞, 赵中奇, 等. ICP-AES 中多重谱线拟合 (MSF) 扣除光谱干扰法在 Th、U 测定中的应用[J]. *核化学与放射化学*, 2015, 37(1): 37-40.
- Luo Y, Cong H X, Zhao Z Q, et al. ICP-AES with MSF for determination of Th and U [J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2015, 37(1): 37-40.
- [28] 刘欣, 臧旭芳, 时燕华. ICP-OES 测量岩矿中铀的干扰分析[J]. *四川有色金属*, 2019(3): 41-43.
- Liu X, Zang X F, Shi Y H. Analysis on uranium element measurement interference by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) [J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 2019(3): 41-43.
- [29] 王攀峰, 邵文亮, 王斌, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中的钍[J]. *江西化工*, 2018(4): 48-50.
- Wang P F, Tai W L, Wang B, et al. Determination of thorium in soil by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry [J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2018(4): 48-50.
- [30] 王成玲. 电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中的铀含量[J]. *化工时刊*, 2018, 32(6): 20-22.
- Wang C L. Determination of uranium content in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Chemical Industry Times*, 2018, 32(6): 20-22.
- [31] 秦晓丽, 田贵, 李朝长等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定地质样品中的钍和氧化钾[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(6): 741-746.
- Qin X L, Tian G, Li Z C, et al. Determination of thorium and potassium oxide in geological samples by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(6): 741-746.
- [32] 于阗. 碱熔电感耦合等离子体发射光谱法测定矿石中钍[J]. *现代科学仪器*, 2020(1): 174-176.
- Yu T. Determination of thorium in minerals by alkaline dissolution and inductively coupled plasma emission spectrometry [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2020(1): 174-176.
- [33] Martins C A, Scheffler G L, Pozebon D, et al. Straight forward determination of U, Th and Hf at trace levels using ultrasonic nebulization and axial view ICP-OES [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8: 504-509.

Determination of Uranium and Thorium in Sandstone Uranium Deposits by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry with Microwave Digestion

ZHANG Lijuan^{1,2}, FANG Pengda^{1,2}, WANG Liqiang^{1,2}, WANG Jiasong^{1,2}

(1. Tianjin Center, China Geological Survey, Tianjin 300170, China;

2. North China Center for Geoscience Innovation, Tianjin 300170, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The samples were treated by microwave digestion techniques, and the simultaneous determination of uranium and thorium elements was realized by ICP-OES.
- (2) The mixed solution of EDTA and triethanolamine was used as a masking agent to effectively eliminate the interference of coexisting elemental iron on the determination of uranium and thorium.
- (3) The detection limits of uranium and thorium are $0.70\mu\text{g/g}$, and $0.58\mu\text{g/g}$, respectively, which meet the requirements of uranium sample determination.

ABSTRACT

BACKGROUND: Sandstone-type uranium deposits are important strategic mineral resource. Rapid and accurate analysis of uranium and thorium content is of great significance to the evaluation and comprehensive utilization of this type of deposit. At present, the analysis of uranium and thorium is mainly determined by acid dissolution and alkali fusion methods to decompose samples. For the open acid dissolution method, the decomposition is often incomplete, resulting in lower results. The alkali fusion process is lengthy, which is not conducive to rapid detection. In addition, the high content of iron elements in sandstone type uranium deposits interfere with the measurement of uranium and thorium.

OBJECTIVES: To develop a method which can determine uranium and thorium in sandstone uranium deposits by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) with microwave digestion.

METHODS: The samples were treated by microwave digestion technology, EDTA and triethanolamine mixed solution were added to the hydrochloric acid extract as masking agents to form a complex with iron ions in the solution, which effectively eliminated the interference of coexisting elemental iron on the determination of uranium and thorium. The experiment optimized the analytical spectral lines of each element, compared the amount of masking agent to obtain the best conditions, and basically eliminated the spectral line interference of coexisting elements by using the interference correction coefficient method.

RESULTS: The linear correlation coefficients of standard curves were greater than 0.9995, and the detection limit of uranium and thorium were $0.70\mu\text{g/g}$, and $0.58\mu\text{g/g}$, respectively. The relative error of the determination results of reference materials was 1.47%–1.82% and the relative standard deviation (RSD, $n = 12$) was 1.32%–1.78%.

CONCLUSIONS: The method is simple to operate, effectively masking the interference of iron on uranium and thorium, and can be used to accurately complete the simultaneous determination of uranium and thorium in sandstone-type uranium deposits.

KEY WORDS: sandstone uranium ore; microwave digestion; EDTA; triethanolamine; inductively coupled plasma-optical emission spectrometry