

典型伴生矿废渣中钍元素含量测定方法优化

毕明亮¹ 廖深² 李小燕³

¹(广东省核工业地质局辐射环境监测中心 广州 510800)

²(广东核力工程勘察院 广州 510800)

³(东华理工大学核科学与工程学院 南昌 330013)

摘要 以 6 种典型伴生矿废渣样品为研究对象, 通过分光光度法测定样品中钍含量, 分析影响测试结果的因素。选出 3 个可能显著影响结果准确度的因素, 利用控制变量法对实验条件进行优化, 再通过电感耦合等离子体质谱法和 γ 能谱法对结果进行对比, 以此证明本优化方法的可靠性。结果表明: 影响结果准确度的主要因素为消解次数、比色时间、样品残留萃取剂, 分别通过增加消解次数至 3 次、保证比色时间为 3~5 min、加入双氧水和高氯酸消解去除萃取剂来优化方法, 提高了 6 种典型伴生矿废渣中钍的检测准确度和检测效率。

关键词 钍, 典型伴生矿, 分光光度法, 方法比对

中图分类号 TL272

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0024

引用该文:

毕明亮, 廖深, 李小燕. 典型伴生矿废渣中钍元素含量测定方法优化[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, 41(4): 040701. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0024.

BI Mingliang, LIAO Shen, LI Xiaoyan. Optimization of thorium content determination method in typical associated ore waste residue[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, 41(4): 040701. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0024.



Optimization of thorium content determination method in typical associated ore waste residue

BI Mingliang¹ LIAO Shen² LI Xiaoyan³

¹(Radiation Environment Monitoring Center of Guangdong Province Nuclear Industry Geological Bureau, Guangzhou 510800, China)

²(Guangdong Nuclear Power Engineering Survey Institute, Guangzhou 510800, China)

³(School of Nuclear Science and Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

ABSTRACT Taking six typical associated ore waste samples as the research object, the thorium content in the samples was determined by spectrophotometry and the factors affecting the test results were analyzed. Three factors that may obviously affect the accuracy of the results were selected and optimized the experimental conditions by controlling variates, and the results were compared with inductively coupled plasma mass spectrometry and gamma spectrometry to prove the reliability of the optimization method. The results showed that the main affecting factors

第一作者: 毕明亮, 男, 1989 年出生, 2016 年毕业于兰州大学放射化学专业, 硕士研究生, 主要从事辐射环境监测与化学分析, 工程师

收稿日期: 初稿 2023-03-27; 修回 2023-05-04

First author: BI Mingliang (male) was born in 1989, and graduated from Lanzhou University in 2016 with a master's degree in radiochemistry, mainly engaged in radiation environment monitoring and chemical analysis, an engineer

Received 27 March 2023; accepted 04 May 2023

in the sample were the digestion frequency, colorimetric time, and residual extractant. The detection accuracy and efficiency of thorium in the six typical associated ore residues were improved by increasing the digestion frequency to 3 times, ensuring a colorimetric time of 3 min to 5 min, and adding hydrogen peroxide and perchloric acid to remove the extractant.

KEYWORDS Thorium, Typical associated ore, Spectrophotometry, Comparative experiment

CLC TL272

铀、钍是伴生矿中所含的典型放射性元素，其中铀的检测已经比较成熟^[1-3]，但对于典型伴生矿废渣中钍的检测，目前没有建立国家标准方法，主要参考其他检测标准或借鉴文献报道来检测伴生矿废渣中的钍^[4-6]。Verma和Kuś等^[7-8]利用分光光度法测定水中钍，只考虑了水中其他阳离子对Th⁴⁺的影响，并未考虑伴生矿渣前处理过程对测试结果的影响；Olanya和Tuovinen等^[9-10]主要介绍了γ谱仪和电感耦合等离子体质谱仪（ICP-MS）测定伴生矿中钍，未考虑原矿和废渣在化学成分上存在的差异，因此，在多因素共同影响下，典型伴生矿废渣中钍的检测准确度不高^[11-12]。测定钍的方法较多，常见的有分光光度法^[13-14]、电感耦合等离子体质谱法^[15-16]和γ谱仪法^[17-18]等。根据《第二次全国污染源普查伴生放射性矿普查监测技术规定》^[19]和《食品中放射性物质检验天然钍和铀的测定》（GB 14883.7—2016）等方法，本研究采用分光光度法测定伴生矿废渣中的钍。分光光度法具有灵敏度高、仪器设备简单、操作简便快速、成本低等优点，但该方法化学前处理过程较复杂，前处理过程对结果的准确度有较大影响。为此，本研究通过对比和参照现有理论与方法，并对方法进行优化，以得到比现有方法更准确、高效和利于操作的伴生放射性矿渣中钍含量的测定方法。对伴生放射性矿渣中钍含量测定方法的优化能够提高对伴生放射性矿渣中钍含量测定的准确度，也为伴生放射性矿渣的处理和处置提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

三正辛胺、乙酸乙酯、丙酮、正辛醇等均为分析纯，国药化学试剂有限公司；浓盐酸、浓硝酸等均为优级纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；钍标准溶液、Re-185内标标准溶液、GBW04119产铀岩石成分分析标准物质均为标准物

质，均可溯源至国家或国际标准物质。

UV759S分光光度计，上海精密科学仪器有限公司；NexION 350X ICP-MS，美国PerkinElmer；GEMX7080P4-DSPEC-jr2.0高纯锗γ能谱仪，美国AMETEK；LCS-35plus石墨恒温电热板，上海力辰仪器科技有限公司。

1.2 试剂的配制

10%三正辛胺萃取剂：取三正辛胺、乙酸乙酯、丙酮各50 mL，与2.5 mL正辛醇充分混合，加入环己烷稀释溶液至500 mL，用2 mol/L硝酸溶液萃洗至溶液平衡后待用。硝酸铝溶液：准确称取硝酸铝500 g于烧杯中，加入少量纯水和33 mL氨水，在加热的条件下溶解，再用水稀释至500 mL，经过过滤后放置待用。饱和硝酸铵溶液：在纯水中加入硝酸铵直到无法溶解，过滤后待用。0.03%钍试剂III-草酸饱和溶液：先于烧杯中称取0.3 g钍试剂III，加纯水溶解，稀释至1 000 mL。使用前在小试剂瓶中倒入此溶液，然后加入草酸溶液至饱和。8 mol/L盐酸溶液：准确量取333 mL盐酸溶液，用纯水稀释至500 mL，然后加入约1 g尿素。钍标准溶液：根据所购买的标准溶液，用1 mol/L硝酸将溶液准确稀释成1.00 μg/mL的钍标准溶液。

1.3 样品的制备与测定

称取2.00 g废渣样品于60 mL瓷蒸发皿中，加入10 mL浓硝酸，在沙浴上缓慢蒸发至干（蒸发操作时盖上表面皿以防止液体溅出）。将蒸发皿转移至马弗炉中500 °C灼烧10 min，取出冷却后再加入8 mol/L硝酸10 mL，加热至固体溶解后趁热过滤。蒸发皿用8 mol/L硝酸洗涤2~3次，然后蒸发皿和残渣再用热的稀硝酸溶液洗涤2~3次。滤液和洗涤液合并于离心管中，待用。

滴加氨水至离心管中，调节溶液pH约为9.00，不断搅拌直至生成白色沉淀，加热溶液使沉淀凝聚到底部，冷却后进行离心分离，得到的沉淀再用纯水洗涤，再次进行离心分离。滴加浓硝酸于

离心管中，使沉淀刚好完全溶解。将得到的溶液转移到60 mL分液漏斗中，加入15 mL硝酸铝溶液洗涤离心管2次，所得洗涤液一起加入到分液漏斗中。加10%的三正辛胺萃取剂15 mL于分液漏斗中，萃取5 min后静置，舍去水相，用5 mL饱和硝酸铵溶液萃洗一次。萃洗后的有机相依次用5.0 mL和3.5 mL 8.0 mol/L盐酸反萃取，每次反萃取时间为5 min，2次反萃取溶液合并于10 mL比色管中，然后加入0.3 g尿素，振荡使固体完全溶解后，将1.0 mL 0.03%钍试剂III-草酸饱和溶液加入到比色管中，并用盐酸(8 mol/L)稀释至刻度，在665 nm波长下测量吸光度值，以8.5 mL 8 mol/L盐酸做试剂空白，通过工作曲线计算钍的含量。

1.4 结果比对

为验证分光光度法测定伴生矿废渣中钍结果的准确性，采用ICP-MS法和高纯锆 γ 谱仪法进行结果比对。ICP-MS法具有灵敏度高、检出限低、干扰少等优点，可以验证伴生矿废渣在消解过程和测定过程中是否对测试结果有影响；高纯锆 γ 谱仪法具有无前处理过程损失、探测效率高、准确性强等优点，可以验证伴生矿废渣测定结果是否存在偏离。

γ 谱仪法：将废渣样品破碎，磨细至粒径小于0.16 mm。将其放入与标准样品几何形态一致的样品盒中称重（精确至0.1g），密封待测。待测样品需要保证钍-232及其子体核素达到平衡后才进行测量，最后根据钍-232和钍在样品中的固定比例

关系，换算钍的含量。

ICP-MS法：取适量通过0.106 mm筛的废渣样品，在110 °C恒温干燥箱内烘烤2 h，取出置于干燥器冷却至室温。称取0.050 0 g样品于50 mL聚四氟乙烯坩埚中，加入氢氟酸5.0 mL、硝酸5.0 mL、高氯酸2.0 mL，缓缓摇匀并加盖，在石墨恒温电热板上加热约2 h，待样品完全分解后，去坩埚盖蒸发至白烟冒尽。取下坩埚稍冷，趁热加入5 mL 1+2硝酸，再于电热板上加热至溶液清亮时立即取下，用水冲洗坩埚壁，放至室温，转于50 mL容量瓶中。再用水洗涤坩埚3次，洗涤液合并于容量瓶中，并用水定容至容量瓶标线，摇匀，最后用ICP-MS进行测量。

2 结果与讨论

2.1 影响因素分析

通过初次实验测定含钍标准物质GBW04119（钍标准值： (11.9 ± 0.3) mg/kg）所得的20个数据进行分析，所得结果范围为6.8~11.6 mg/kg，平均值为9.1 mg/kg，相对标准偏差为18.4%，平均值的准确度仅为76.5%，数据明显不具有可靠性和准确性。

为找出样品检测结果的准确性偏低的原因，采取调查分析、现场验证等方式对不合格样品进行了再次确认，得出了16个可能的影响因素，见表1。

表1 核查实验过程中可能影响结果的因素
Table 1 Verification of factors that may affect the results during the experimental process

影响因素 Influence factors	不合格数 Unqualified quantity	影响因素 Influence factors	不合格数 Unqualified quantity
未确认仪器状况 Unconfirmed instrument condition	0	消解环境温度变化大 Digestion of environmental temperature changes	0
操作不熟练 Unskilled in operation	0	加试剂的量不统一 Different reagent quantities	0
配制试剂不准确 Inaccurate reagents	0	样品残留萃取剂 Sample residual extractant	11
消解设备控温差异 Temperature difference of digestion equipment	0	重复消解次数不足 Insufficient repeated digestion times	18
分液漏斗有漏液 Leakage of separatory funnel	1	酸的纯度不够 Insufficient purity of acid	0
光度计性能不合要求 Unqualified photometer	0	萃取剂质量问题 Quality issues with extractants	0
通风橱抽风速率不一致 Inconsistent wind speed in fume hood	0	标准曲线线性不好 Poor linearity of standard curve	0
试验用水纯度不够 Insufficient purity of test water	0	比色时间过长 Colorimetric time too long	9

从表1可知,影响测定结果准确性的3个主要因素为重复消解次数不足、样品残留萃取剂和比色时间过长。为此,本优化研究根据3个因素制定了相应的解决方法和具体措施。

2.2 重复消解次数的影响分析

对于重复消解次数不足的问题,根据标准方法,消解所得的样品中无黑色或灰色表示消解完全。故对样品进行重复消解数次,重复消解次数

由1次增加至5次,每次消解7个样品,所得钍含量的测定结果如表2所示。(测定值1~5分别代表消解1~5次的样品,国标物GBW04119钍的值为(11.9±0.3) mg/kg)。

由表2可以看出,钍的测定准确度随着重复消解次数而增加,当消解次数达到3次及以上时,消解接近完全,继续增加消解次数对结果影响不大。所以,为了得到最好的消解效果,伴生放射性矿废渣重复消解3次为宜。

表2 不同消解次数下各样品中检测的钍含量
Table 2 Thorium content detected in each sample under different digestion times (mg·kg⁻¹)

矿渣名称 Slag name	测定值1 Measured value 1	测定值2 Measured value 2	测定值3 Measured value 3	测定值4 Measured value 4	测定值5 Measured value 5
锌废渣 Zinc waste residue	6.03	7.38	8.66	8.52	8.61
铜矿废渣 Copper mine waste residue	9.01	9.76	10.70	10.60	10.40
钒矿废渣 Vanadium ore waste	5.78	8.79	9.31	9.28	9.25
铅矿废渣 Lead ore waste	5.23	6.09	6.45	6.53	6.63
汞矿废渣 Mercury ore waste	2.01	2.08	2.33	2.41	2.27
钛冶炼渣 Titanium smelting slag	327	377	410	415	405
国标物 National standard GBW04119	10.1	11.5	11.9	11.8	11.7

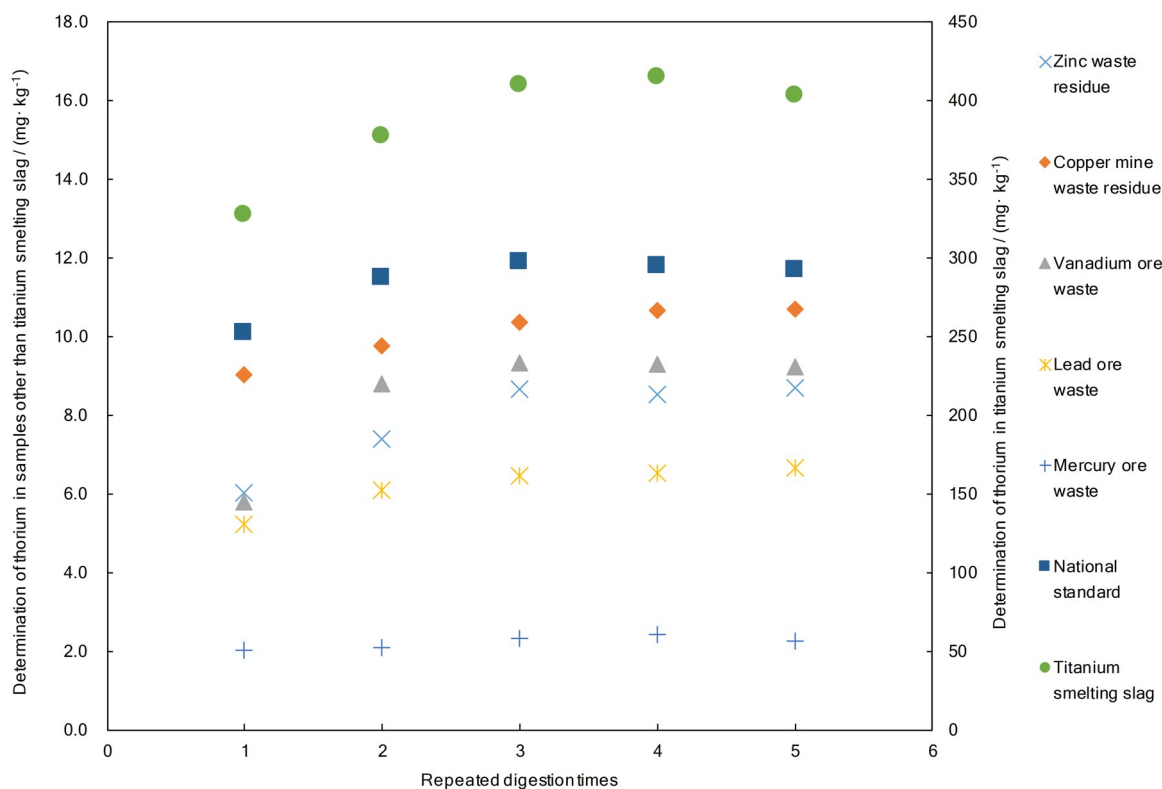


图1 不同消解次数下各样品中检测的钍含量曲线
Fig.1 Concentration curves of thorium content detected in each sample under different digestion times

2.3 比色时间的影响分析

配制低、中、高3个浓度梯度的钍溶液。在3个10 mL的容量瓶中分别加入不同浓度的钍溶液，加入标准要求的等量草酸、尿素等抑制剂，确保

酸度等条件相同，设置钍浓度分别为0.05 μg/mL、0.20 μg/mL、0.60 μg/mL，再加入1 mL 0.3% 偶氮胂III，立即用盐酸(8 mol/L)定容，选取波长为665 nm，每隔1 min测定1次吸光度，结果如表3所示。

表3 不同比色时间下不同浓度的钍溶液测得的吸光度
Table 3 Absorbance measurements of thorium solutions at different concentrations at different colorimetric time

时间 / min Time	钍溶液浓度 / (μg·mL ⁻¹) Concentration of thorium solution		
	0.05	0.20	0.60
1	0.056	0.235	0.684
2	0.061	0.248	0.695
3	0.063	0.249	0.695
4	0.063	0.248	0.695
5	0.062	0.245	0.694
6	0.059	0.243	0.691
7	0.056	0.240	0.689
8	0.054	0.237	0.687
9	0.051	0.234	0.684
10	0.048	0.231	0.683

从表3可以看出，随着时间增加，吸光度值先增大后减少，在3~5 min时吸光度达到最高，再增加时间，吸光度值基本不变，故最优的比色时间选择(4±1) min。

2.4 样品残留萃取剂的影响分析

在萃取及反萃取过程中，萃取剂三正辛胺不可避免进入样品溶液，导致出现“油花”现象。在加入偶氮胂III后，其与偶氮胂III反应变色而影响

吸光度。因此，采用加入酸或双氧水消解萃取剂的措施，消除萃取剂对吸光度的影响。将反萃取后的样品溶液转移到50 mL烧杯中，以电热板为消解设备，在相同的升温条件下，加入适量的双氧水和高氯酸，在110 °C下进行消解，气泡冒尽之后，升温至180 °C，持续加热直到样品溶液中无“油花”现象。

由表4可看出，在加入适量双氧水和高氯酸消解萃取剂之后，样品的测定值有明显上升。

表4 使用双氧水和高氯酸消解萃取剂前后样品中钍含量的测定值
Table 4 Determination values of thorium content in samples before and after the use of hydrogen peroxide and perchloric acid digestion extractants (mg·kg⁻¹)

矿渣名称 Slag name	锌废渣 Zinc waste residue	铜矿废渣 Copper mine waste residue	钒矿废渣 Vanadium ore waste	铅矿废渣 Lead ore waste	汞矿废渣 Mercury ore waste	钛冶炼渣 Titanium smelting slag	国标物 National standard GBW04119
消解前测定值 Measured value before digestion	6.15	9.12	6.35	5.68	1.45	329	10.4
消解后测定值 Measured value after digestion	8.66	10.7	9.31	6.45	2.33	410	11.9

2.5 实验优化结果

将末次实验测定的6种伴生矿废渣和GBW04119标准物质所得的21个数据进行分析，6

种伴生矿废渣精密密度为0.38%~1.93%，标准物质在标准值的范围内。由表5可知，实验优化结果较为理想，满足测试的要求。

表5 实验优化后测定结果分析
Table 5 Analysis of measurement results after experimental optimization

矿渣名称 Slag name	测定值1 / (mg·kg ⁻¹) Measured value 1	测定值2 / (mg·kg ⁻¹) Measured value 2	测定值3 / (mg·kg ⁻¹) Measured value 3	平均值 / (mg·kg ⁻¹) Average value	相对标准偏 差 / % Rela- tive standard deviation	回收率 / % Rate of recovery
锌废渣 Zinc waste residue	8.66	8.64	8.72	8.67	0.48	99.3
铜矿废渣 Copper mine waste residue	10.7	10.8	10.6	10.7	0.93	87.2
钒矿废渣 Vanadium ore waste	9.19	9.26	9.24	9.23	0.39	104.9
铅矿废渣 Lead ore waste	6.64	6.62	6.68	6.65	0.46	96.8
汞矿废渣 Mercury ore waste	2.21	2.29	2.28	2.26	1.93	84.7
钛冶炼渣 Titanium smelting slag	403	401	404	403	0.38	95.2
国标物 National standard GBW04119	11.7	11.8	12.1	11.9	0.84	99.4

2.6 三种方法比对结果

实际研究中, 缺乏与伴生矿废渣相同的基质、类似成分的废渣样标准物质, 而国标物 GBW04119 在消解时, 在消解速度和消解后溶液颜色上与伴生矿废渣有明显不同。国标物 GBW04119 能够满足准确度要求, 仅能证明方法的适用范围为与国

标物 GBW04119 类似基质和成分样品。本研究引入电感耦合等离子体质谱法和高纯锗 γ 谱仪法进行结果比对, 比对结果能够验证6种典型伴生矿废渣样从消解到测定全过程的结果的准确性, 表6为三种方法比对结果。由表6可知, 三种不同方法测定的结果相对标准偏差低于5%, 分光光度法的优化研究具备可靠性。

表6 三种不同方法比对结果及其相对标准偏差
Table 6 Comparison results and relative standard deviation of three different methods

矿渣名称 Slag name	分光光度法 / (mg·kg ⁻¹) Spectrophotometry	ICP-MS法 / (mg·kg ⁻¹) ICP-MS method	γ 谱仪法 / (mg·kg ⁻¹) γ Spectrometer method	相对标准偏差 / % Relative standard deviation
锌废渣 Zinc waste residue	8.67	8.88	8.75	1.2
铜矿废渣 Copper mine waste residue	10.7	10.9	11.3	2.8
钒矿废渣 Vanadium ore waste	9.23	9.25	9.27	0.2
铅矿废渣 Lead ore waste	6.65	6.73	6.65	0.7
汞矿废渣 Mercury ore waste	2.26	2.46	2.30	4.5
钛冶炼渣 Titanium smelting slag	403	408	406	0.6
国标物 National standard GBW04119	11.9	11.7	11.9	1.0

3 结论

本研究通过控制变量法, 对典型伴生矿废渣中钍的准确测定方法进行了研究, 得到了3个影响测定结果的主要因素为重复消解次数、比色时间和样品残留萃取剂。相应的解决措施为: 针对典型伴生矿废渣的消解, 最佳消解次数为3次; 最佳比色时间为3~5 min; 消解后的样品需加入双氧水

和高氯酸进行再消解。本研究结果对伴生放射性矿渣中钍含量的准确测定具有重要的参考价值, 也为伴生放射性矿渣的处理和处置提供参考。

作者贡献声明 本研究由署名作者按以下贡献声明独立开展, 排名无争议。文章不涉及任何利益冲突。李小燕负责总体设计和指导; 毕明亮负责论文的撰写和方法的改进; 廖深负责数据收集和分析。

参考文献

- 1 武宝利, 战景明, 杨凯, 等. 铀的分析方法研究进展[J]. 冶金分析, 2021, **41**(1): 47-54. DOI: 10.13228/j.boyuan.issn1000-7571.011121.
WU Baoli, ZHAN Jingming, YANG Kai, *et al.* Research progress in analytical methods of uranium[J]. Metallurgical Analysis, 2021, **41**(1): 47-54. DOI: 10.13228/j.boyuan.issn1000-7571.011121.
- 2 冯奕达, 张保生. 伴生矿开发利用对环境的放射性影响及污染防治措施[J]. 环境与发展, 2018, **30**(5): 76-77, 85. DOI: 10.16647/j.cnki.cn15-1369/X.2018.05.046.
FENG Yida, ZHANG Baosheng. The associated ore development and utilization of environmental radiation and pollution prevention and control measures[J]. Environment and Development, 2018, **30**(5): 76-77, 85. DOI: 10.16647/j.cnki.cn15-1369/X.2018.05.046.
- 3 初旭阳, 胡鹏华, 杨明理, 等. 北方某露天铀伴生矿辐射防护实践和剂量估算[J]. 铀矿冶, 2023, **42**(1): 73-79. DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2022.06.01.
CHU Xuyang, HU Penghua, YANG Mingli, *et al.* Radiation protection practice and dose estimation of an open-pit uranium associated ore in Northern China[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2023, **42**(1): 73-79. DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2022.06.01.
- 4 陈志东, 陈柏迪, 邓飞, 等. 锆英砂类型伴生矿固体废物中核素与重金属释出的浸泡淋滤实验研究[J]. 核技术, 2021, **44**(3): 030504. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.030504.
CHEN Zhidong, CHEN Baidi, DENG Fei, *et al.* Soaking and leaching experimental study on nuclides and heavy metals from zircon sand type associated radioactivity solid wastes[J]. Nuclear Techniques, 2021, **44**(3): 030504. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2021.hjs.44.030504.
- 5 骆枫, 冉泓东, 王力, 等. 放射性废水来源及其处理方法概述与评价[J]. 四川环境, 2019, **38**(2): 108-114. DOI: 10.14034/j.cnki.schj.2019.02.019.
LUO Feng, RAN Mingdong, WANG Li, *et al.* Overview and evaluation of the source and treatment techniques of radioactive wastewater[J]. Sichuan Environment, 2019, **38**(2): 108-114. DOI: 10.14034/j.cnki.schj.2019.02.019.
- 6 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中放射性物质天然钍和铀的测定: GB 14883.7—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National standard for food safety—determination of natural thorium and uranium as radioactive substances in foods: GB 14883.7—2016 [S]. Bei jing: China standard press, 2017.
- 7 Verma P K, Pathak P, Bhattacharyya A, *et al.* The role of residual charges in the interaction between NpO_2^+ and Th^{4+} cations: spectrophotometric and computational studies[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2014, **2014**(22): 3547-3554. DOI: 10.1002/ejic.201402211.
- 8 Kuś S, Obarski N, Marczenko Z. Determination of thorium, uranium and zirconium with arsenazo III using third-order derivative spectrophotometry[J]. Analytical Sciences, 1992, **8**(2): 213-218. DOI: 10.2116/analsci.8.213.
- 9 Olanya A, Okello D, Oruru B, *et al.* The primordial radionuclides activity concentrations and associated minerals in rocks from selected Quarries in northern Uganda[J]. International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR), 2022, **66**(1): 45-65.
- 10 Tuovinen H, Vesterbacka D, Pohjolainen E, *et al.* A comparison of analytical methods for determining uranium and thorium in ores and mill tailings[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2015, **148**: 174-180. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.09.004.
- 11 谢添, 朱君, 石云峰, 等. 铀矿尾矿中U、Th和 ^{226}Ra 浸出特性研究[J]. 核电子学与探测技术, 2020, **40**(3): 493-499.
XIE Tian, ZHU Jun, SHI Yunfeng, *et al.* Leaching characteristics of U, Th, ^{226}Ra from uranium tailings[J]. Nuclear Electronics & Detection Technology, 2020, **40**(3): 493-499.
- 12 侯晓志, 杨占峰. 典型稀土精矿及废渣中清洁提钍工艺研究进展[J]. 中国稀土学报, 2019, **37**(2): 154-167. DOI: 10.11785/S1000-4343.20190203.
HOU Xiaozhi, YANG Zhanfeng. Research progress in clean extraction technology of thorium from typical rare earth concentrate and waste slag[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2019, **37**(2): 154-167. DOI: 10.11785/S1000-4343.20190203.
- 13 周健, 胡建伟, 徐萍, 等. 三辛烷叔胺萃取分光光度法测定水中钍[J]. 环境监测管理与技术, 2019, **31**(1): 51-53. DOI: 10.19501/j.cnki.1006-2009.20190109.001.
ZHOU Jian, HU Jianwei, XU Ping, *et al.* Study on the determination of thorium in water by trioctyl tertiary amine extraction spectrophotometry[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2019, **31**(1): 51-53. DOI: 10.19501/j.cnki.

- 1006-2009.20190109.001.
- 14 高艳辉. 食品中天然铀、钍的三正辛胺萃取一分光光度法联合测定研究[D]. 北京: 中国协和医科大学, 2010.
GAO Yanhui. Study on combined determination of natural uranium and thorium in food by tri-n-octylamine extraction-spectrophotometry[D]. Beijing: Peking Union Medical College, 2010.
- 15 徐千惠, 朱铁建, 郑海洋, 等. $\text{ThF}_4\text{-LiCl-KCl}$ 熔盐体系中 F^- 浓度对 Th(IV) 电解提取的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2018, 36(3): 030301. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2018.rj.36.030301.
XU Qianhui, ZHU Tiejian, ZHENG Haiyang, *et al.* Effect of F^- concentration on the electrolysis of Th(IV) in $\text{ThF}_4\text{-LiCl-KCl}$ molten salt[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2018, 36(3): 030301. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2018.rj.36.030301.
- 16 徐鸿志, 陈志伟, 刘东武, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定矿物渣中微量铀和钍[J]. 理化检验-化学分册, 2008, 44(10): 911-912.
XU Hongzhi, CHEN Zhiwei, LIU Dongwu, *et al.* ICP-MS determination of micro-amounts of uranium and thorium in mineral slags[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B (Chemical Analysis)), 2008, 44(10): 911-912.
- 17 何乐龙, 辛文彩, 张剑, 等. 海洋沉积物光释光测年中铀、钍、钾的 γ 能谱法分析[J]. 海洋地质前沿, 2018, 34(12): 68-76. DOI: 10.16028/j.1009-2722.2018.12009.
HE Lelong, XIN Wencai, ZHANG Jian, *et al.* γ -spectrometric determination of U, Th and K for osl dating of marine sediments[J]. Marine Geology Frontiers, 2018, 34(12): 68-76. DOI: 10.16028/j.1009-2722.2018.12009.
- 18 柏学凯, 孙娟, 连国玺, 等. 伴生放射性矿辐射环境影响评价中钍系关键核素的确定[J]. 铀矿冶, 2019, 38(4): 292-297. DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2019.04.012.
BAI Xuekai, SUN Juan, LIAN Guoxi, *et al.* Identification of the key nuclides of the thorium series in radiation environmental impact assessment of associated radioactive mines[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2019, 38(4): 292-297. DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2019.04.012.
- 19 国务院第二次全国污染源普查领导小组办公室. 国污普[2018]1号[Z]. 第二次全国污染源普查伴生放射性矿产普查监测技术规定. 2018: 82-87.
Office of the Leading Group for the Second National Pollution Source Survey of the State Council. [2018]No.1 [Z]. Technical regulations for general survey and monitoring of associated radioactive minerals in the second national pollution source survey. 2018: 82-87.