

阿拉尔河下游沉积物对铀的动态吸附机制

王国强^{1,2,3},许建新^{1,2},韩积斌^{1,2,4}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖地质与环境重点实验室,青海 西宁 810008;3. 中国科学院大学,北京 100049;
4. 中国地质大学环境学院,湖北 武汉 430074)

摘要:采用动态吸附法,研究流速、沉积物粒径、沉积物投加量、铀初始浓度等对阿拉尔河下游沉积物吸附铀的影响,并结合 Thomas 模型及表征数据对吸附机理进行探讨。结果表明,动态吸附饱和时间与流速、沉积物粒径及铀初始浓度呈反相关,与沉积物投加量呈正相关。总饱和吸附量与流速及沉积物粒径呈反相关,与沉积物投加量及铀初始浓度呈正相关。沉积物对铀的动态吸附符合 Thomas 模型,吸附过程由多个步骤共同控制,吸附速率受多个因素的共同影响。吸附的主要机制为表面络合反应,并伴有离子交换作用。

关键词:柴达木盆地;阿拉尔河;沉积物;铀;动态吸附机制

中图分类号:P641.3

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2018)02-0052-07

铀是重要的天然放射性元素,是核工业发展的基础原料,对国民经济及国防安全具有重要意义。然而,铀具有高放射性、毒性强和半衰期长的特点,进入人体后难以排出,严重损伤人的骨骼、肾脏、呼吸及神经系统^[1],因此需要对铀在自然界中的迁移富集机制进行深入研究。沉积物是铀在河流中迁移的重要载体和储备库,其对铀的吸附是影响水体—沉积物界面铀元素迁移转换的重要环节^[2]。

研究铀元素吸附特征的基本方法包括静态法和动态法。静态法主要研究封闭体系中某一因素(如时间、pH 值、铀初始浓度、固液比等)对吸附的影响,与实际情况存在较大偏差^[3-4]。动态法通过模拟对流和扩散条件下沉积物吸附能力随时间、流量等的变化过程来探究铀元素的吸附特性,与实际水环境相似^[4-6]。

尕斯库勒盐湖位于柴达木盆地西北部,其卤水中铀元素含量远远超过海水和其它盐湖卤水的平均值,极具研究意义^[7-8]。阿拉尔河作为该盐湖的主要淡水补给源,是盐湖卤水中铀元素的重

要输入渠道,因此开展该河流沉积物对铀吸附机制的研究,将有助于丰富和发展铀迁移富集理论,对铀资源的合理开发与利用具有重要意义。本文采用动态吸附法,以阿拉尔河下游沉积物为研究对象,探讨流速、沉积物粒径、沉积物投加量、铀初始浓度等对吸附的影响,通过建立吸附穿透曲线,计算吸附参数,并结合 Thomas 吸附模型对其动力学特性进行解释。

1 实验方法

1.1 材料与仪器

河流沉积物(取自阿拉尔河下游河床);U₃O₈标准物质(核工业北京化工冶金研究院,基准试剂);HNO₃(UP 级);NaOH(优级纯)。实验所需溶液均用超纯水配制。

离子计(PXSJ-216);电子天平(RADWAG AS220/C/2);恒流蠕动泵(YZ1515);PGC 玻璃吸附柱;电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS(VG

收稿日期:2017-04-12;修回日期:2017-05-09

基金项目:青海省科技厅应用基础研究计划项目(2014-ZJ-703)

作者简介:王国强(1990-),男,硕士,主要研究方向为盐湖元素地球化学。Email: 984655276@qq.com。

通信作者:许建新(1972-),男,博士,副研究员,主要从事盐湖地质与地球化学研究工作。Email: xujx91@yahoo.com。

Axiom SC)等。

1.2 河流沉积物的采集及预处理

河水—沉积物界面是铀元素迁移转换的主要场所,而表层沉积物是吸附铀的最活跃载体,因此采集阿拉尔河下游深度2~3 cm处沉积物,采样过程中要尽量避免水体及沉积物发生扰动。样品采集后,滤掉水分,并剔除掺杂的砾石及动植物残体,然后编号封装。运回实验室后,将样品置于阴凉通风处自然风干。将风干后的样品平铺于清洁的硬质塑料板上,用柱形玻璃瓶轻轻碾碎。然后将样品过20目分样筛,除去2 mm以上杂物,并按照四分法原则将其缩分至所需样品量。将搅拌均匀的沉积物样品装入聚乙烯塑料袋中,编号后于阴凉通风处保存待用。采用激光粒度仪测得烘干后沉积物样品的平均粒径为0.236 mm。

1.3 动态吸附实验

取PGC玻璃吸附柱(内径3 cm,高20 cm)置

于仪器架上,按图1所示安装实验装置。称取一定量河流沉积物,湿法装入吸附柱,柱底部和顶部分别加装砂芯筛板以防止沉积物流出和上浮,然后用超纯水淋洗3次。配制浓度为100 μg/L的铀标准溶液,并加入少量HNO₃和NaOH,将pH值调为7。开启蠕动泵,调节流速,使溶液匀速流过吸附柱,每隔固定时间取样,并用ICP-MS测定残余液中铀的含量(铀检出限低于0.06 ng/L)。

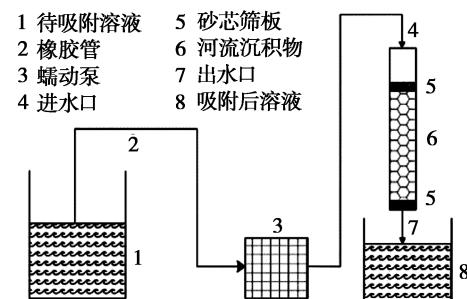


图1 铀动态吸附装置图

Fig. 1 Schematic diagram of uranium dynamic adsorption

表1 河流沉积物动态吸附铀的实验参数

Table 1 Parameters of dynamic adsorption of uranium from river sediments

C_0 /(μg·L ⁻¹)	Q /(mL·min ⁻¹)	m/g	粒径 /mm	pH	t_{pe} /min	t_{total} /min	q_{total} /μg	q_{eq} /(μg·g ⁻¹)	V/mL
100	5	10	0.236	7	60	400	112	11.20	2000
100	5	15	0.236	7	80	540	156	10.40	2700
100	5	20	0.236	7	120	740	201	10.05	3700
100	2.5	15	0.236	7	160	1200	157	10.47	3000
100	10	15	0.236	7	30	250	151	10.07	2500
50	5	15	0.236	7	140	720	103	6.87	3600
150	5	15	0.236	7	60	440	171	11.40	2200
100	5	15	0.154~0.200	7	140	720	199	13.27	3600
100	5	15	0.450~0.900	7	75	440	104	6.93	2200

1.4 数据分析

吸附穿透曲线是研究动态吸附过程的重要手段,本文将吸附后铀浓度(C_t)/初始浓度(C_0)为0.05时曲线上的点作为穿透点, $C_t/C_0=0.95$ 时作为饱和点^[9]。

吸附达到饱和时溶液总流量 V ,mL^[10-11],

$$V = Qt_{total} \quad (1)$$

式中, Q 为溶液流速,mL/min; t_{total} 为达到吸

附饱和时总流出时间,min。

吸附达到饱和时沉积物对铀的总吸附量 q_{total} ,μg,

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_{ad} dt \quad (2)$$

式中, C_{ad} 为吸附后铀浓度,μg/L。

吸附饱和时单位质量沉积物对铀的吸附量 q_{eq} ,μg/g,

$$q_{\text{eq}} = \frac{q_{\text{total}}}{m} \quad (3)$$

式中, m 为吸附柱中沉积物质量, g。

沉积物动态吸附铀的实验参数见表 1。

2 结果与讨论

2.1 化学组分分析

采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 对沉积物元素组成进行分析, 并采用重铬酸钾容量法对有机

质含量进行分析(表 2)。沉积物的主要组分为 Si 和 O, 其次为 Al、Ca、Mg、Fe 等金属元素。沉积物中含有大量的水合金属氧化物, 主要为 (Al, Fe) - 氧化物, 并结合少量 Mn - 氧化物与有机质, 具有较强的吸附能力。对比吸附前后组分含量发现, Al、Fe、Na、K 等元素基本不变, 而 Ca、Mg 的含量则大幅度减少, 表明沉积物表面可能存在离子交换作用, 部分 Ca、Mg 以离子的形式进入到了溶液中。

表 2 沉积物的化学成分分析

Table 2 Analysis of chemical composition of sediments

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Ti	Mn	有机质
吸附前/%	52.27	12.44	2.04	1.10	11.14	7.14	4.04	0.35	0.057	0.768
吸附后/%	59.28	12.46	2.23	1.47	6.86	5.27	4.21	0.40	0.061	0.781

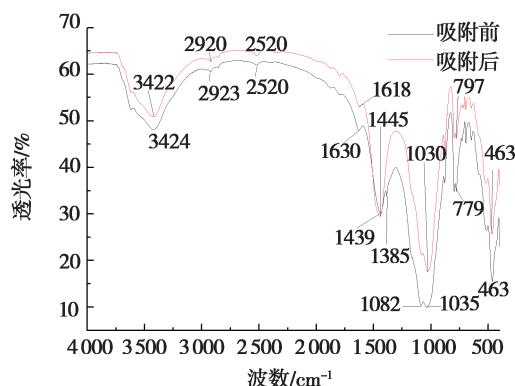


图 2 沉积物吸附铀前后的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR patterns of sediments before and after adsorption of uranium

2.2 傅里叶红外光谱分析

为进一步了解沉积物对铀的吸附机制, 采用 FTIR 表征沉积物吸附铀前后表面结构的变化情况(图 2)。 3422 cm^{-1} 处为羧基的 S - OH 伸缩振动峰, 反应后峰位出现偏移, 峰强明显减弱, 这可能是因为 S - OH 与 UO_2^{2+} 通过氢键发生配位络合反应, 形成新的络合物, 降低了吸光度^[12]。 1630 cm^{-1} 、 1082 cm^{-1} 、 1035 cm^{-1} 处分别为 C = O、Si - OH、C - OH 的伸缩振动峰, 吸附后其强度均有不同程度的减弱, 表明这些位点均发生了不

同程度的络合反应。 1439 cm^{-1} 处为 N - H 弯曲振动引起的吸收峰, 吸附前后无明显变化, 未参与对铀的吸附。因此, 配位络合作用是铀在沉积物表面的重要吸附机制, S - OH、C = O、C - OH 和 Si - OH 等是沉积物表面的主要活性吸附位点。

2.3 影响沉积物吸附铀的主要因素

1) 流速对吸附的影响

在溶液 pH 值为 7、铀初始浓度 C_0 为 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ 、沉积物投加量为 15 g 的条件下, 将溶液流经吸附柱的流速分别设为 2.5 mL/min 、 5 mL/min 、 10 mL/min , 考察溶液流速对沉积物吸附铀的影响, 其结果如图 3 所示。

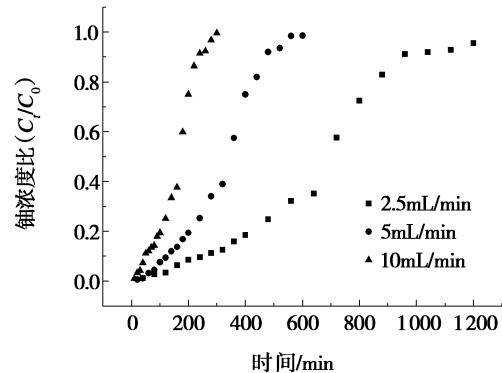


图 3 流速对穿透曲线的影响

Fig. 3 Effect of flow rate on the penetration curve

流速对沉积物吸附铀的动态过程具有重要影响。随着溶液流速增加,到达动态吸附饱和点的时间缩短,总吸附量和单位吸附量也随之减小。这是因为流速逐渐增大,使得单位时间流经吸附柱的 UO_2^{2+} 增多,沉积物表面吸附位点与 UO_2^{2+} 的反应加快,饱和时间缩短。同时,流速加大使得 UO_2^{2+} 在吸附柱中停留时间缩短,与沉积物吸附位点的接触时间缩短, UO_2^{2+} 难于扩散进入颗粒内部,沉积物无法充分发挥吸附性能,吸附量因而减小。

2) 沉积物粒径对吸附的影响

在溶液 pH 值为 7、铀初始浓度 C_0 为 100 $\mu\text{g/L}$ 、沉积物投加量为 15 g、流速为 5 mL/min 的条件下,将沉积物的粒径分别设为 0.450 ~ 0.900 mm、混合样(平均粒径 0.236 mm)、0.154 ~ 0.200 mm,考察沉积物粒径对吸附铀的影响,其结果如图 4 所示。

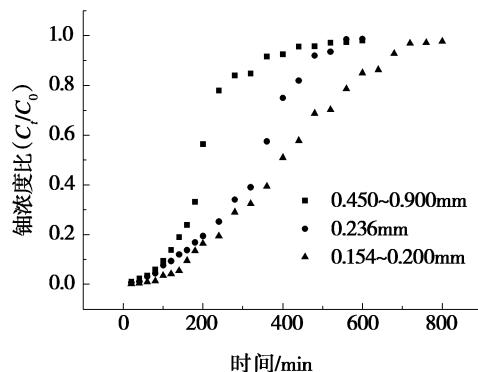


图 4 沉积物粒径对穿透曲线的影响

Fig. 4 Effect of particle size on the penetration curve

沉积物粒径是影响沉积物吸附铀的重要因素。随着沉积物粒径的增大,动态吸附饱和时间缩短,总吸附量和单位吸附量也随之减小。这是因为吸附主要发生在沉积物表面,沉积物比表面积是控制吸附的关键因素。采用 N_2 -BET 方法测得不同粒径沉积物的比表面积(表 3),发现随着粒径的增大,沉积物比表面积呈逐渐减小的趋势。比表面积越小,表面活性位点越少,对铀的吸附量越少,吸附达到饱和的时间越短。另一方面,粒径加大使得离子扩散速率增大,单位时间内通过横截面的 UO_2^{2+} 增多,也加快了沉积物上铀的吸附速率。

3) 沉积物投加量对吸附的影响

在溶液 pH 值为 7、铀初始浓度 C_0 为 100 $\mu\text{g/L}$ 、流速为 5 mL/min 的条件下,将沉积物投加量分别设为 10 g、15 g、20 g,考察沉积物投加量对吸附铀的影响,其结果如图 5 所示。

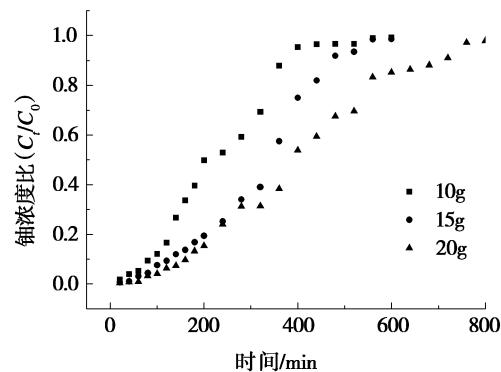


图 5 沉积物投加量对穿透曲线的影响

Fig. 5 Effect of sediment dosage on the penetration curve

表 3 沉积物的比表面积分析

Table 3 Analysis of specific surface area of sediments

粒 径	< 0.154 mm	0.154 ~ 0.200 mm	0.200 ~ 0.300 mm	0.300 ~ 0.450 mm	0.450 ~ 0.900 mm
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	13.259	7.013	5.644	4.384	3.840

沉积物投加量是影响铀在沉积物上动态吸附的主要因素。随着沉积物投加量增加,到达动态吸附饱和的时间延长,总吸附量增大,而单位吸附量则随之减小。这是因为吸附柱内的沉积物增多,导致参与吸附的活性位点增多,沉积物可吸附的铀元素总量增多,吸附达到饱和的时间增长。然而,沉积物投加量的增加,颗粒间会产生聚集现

象,部分活性位点被重叠覆盖,未能达到饱和,从而减小了单位质量沉积物对铀的吸附量。

4) 铀初始浓度对吸附的影响

在溶液 pH 值为 7、流速为 5 mL/min、沉积物投加量为 15 g 的条件下,将溶液中铀初始浓度分别设为 50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、150 $\mu\text{g/L}$,考察溶液中铀初始浓度对沉积物吸附铀的影响,其结果如

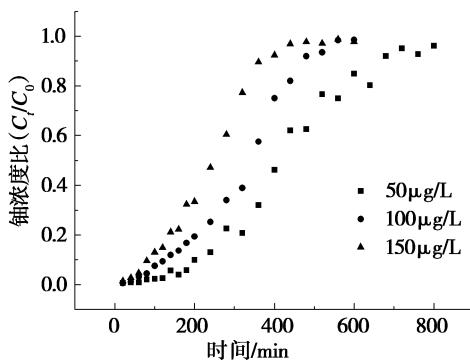


图 6 铀初始浓度对穿透曲线的影响

Fig. 6 Effect of initial concentration of uranium on the penetration curve

图 6 所示。

铀初始浓度与其在沉积物上的吸附特性密切相关。随着铀初始浓度的增大, 到达动态吸附饱和的时间缩短, 而总吸附量和单位吸附量则随之增大。在流速相同的条件下, 增大进样溶液中铀的初始浓度, 可以升高溶液和沉积物表面之间的铀浓度梯度, 从而增大 UO_2^{2+} 在沉积物中的扩散速率, 使得单位时间内参与沉积物表面反应的 UO_2^{2+} 增多, 吸附位点快速达到饱和。但是, 铀初始浓度的增大会造成溶液中 UO_2^{2+} 与活性位点的接触机会增多, 单位质量沉积物吸附的铀含量相应增多, 进而使总吸附量增大。

表 4 Thomas 模型拟合曲线各参数数据
Table 4 Parameter data for the Thomas model fitting curve

C_0 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Q /($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	m /g	粒径 /mm	$k_T \times 10^{-4}$ /($\text{mL}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	$q_0 \times 10^3$ /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2
100	5	10	0.236	3.59	4.77	0.976
100	5	15	0.236	2.65	5.62	0.975
100	5	20	0.236	1.37	7.81	0.954
100	2.5	15	0.236	0.50	13.1	0.984
100	10	15	0.236	10.8	2.50	0.961
50	5	15	0.236	2.91	5.39	0.978
150	5	15	0.236	2.19	5.49	0.968
100	5	15	0.154 ~ 0.200	0.54	0.36	0.985
100	5	15	0.450 ~ 0.900	1.11	0.14	0.986

不同条件下 Thomas 模型的相关系数 R^2 均大于 0.95, 说明 Thomas 模型能很好地描述河流沉积物对铀的动力学吸附过程, 整个吸附过程由外扩散、内扩散、表面吸附等多个步骤共同控制, 吸附

2.4 铀吸附的 Thomas 模型分析

Thomas 模型是可用来探讨沉积物对铀的动力学吸附能力和吸附速率, 适用于较复杂的吸附行为, 其线性表达方程为^[13~14],

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_T q_0 m}{Q} - k_T C_0 t \quad (4)$$

式中, k_T 为 Thomas 速率常数, $\text{mL}/(\text{min} \cdot \mu\text{g})$; q_0 为模型拟合的沉积物单位吸附量, $\mu\text{g/g}$ 。Thomas 模型拟合曲线的参数值如表 4 所示。用 $\ln[(C_0/C_t) - 1]$ 对时间 t 作图, 得到不同条件下沉积物吸附铀的 Thomas 模型图(图 7)。

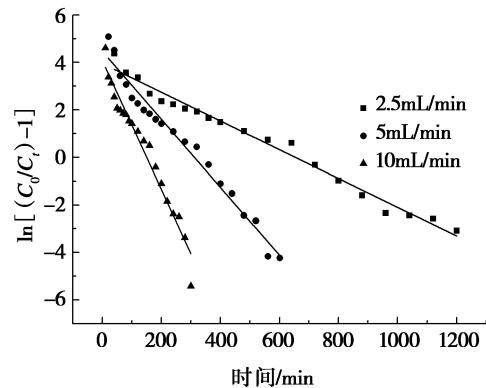


图 7 不同流速时 Thomas 模型线性拟合图

Fig. 7 The linear fit charts of Thomas models at different flow rates

速率受多个因素的共同影响。Thomas 速率常数 k_T 值与吸附柱内沉积物投加量呈反相关, 而与溶液流速、沉积物粒径呈正相关。这是因为随着沉积物投加量的增多, 含铀溶液通过吸附柱的阻力

增大, UO_2^{2+} 扩散速率降低;溶液流速的加大使单位时间通过的离子量增加,进而增大吸附速率;沉积物粒径的增大则会减小流动阻力,提高扩散速率,加快吸附进程。

3 结 论

本研究对阿拉尔河下游沉积物进行了表征,并采用动态吸附实验探讨了铀的吸附机制,得到以下结论。

1) 沉积物中含有大量的水合金属氧化物,并结合少量有机质,具有较强的吸附能力。 $\text{S}-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{OH}$ 和 $\text{Si}-\text{OH}$ 等是沉积物表面的主要活性位点,配位络合作用是沉积物吸附铀的主要机制。吸附前后 Ca 、 Mg 含量减少,吸附过程中可能存在离子交换作用。

2) 增加溶液流速,增大沉积物粒径,增大铀初始浓度,减小沉积物投加量均可缩短到达动态吸附饱和的时间。而总饱和吸附量则随着沉积物投加量及铀初始浓度增加而增大,随着溶液流速及沉积物粒径增大而减小。

3) 河流沉积物对铀的动态吸附行为符合 Thomas 模型,整个过程由多个步骤共同控制,吸附速率受多个因素的共同影响。

参考文献:

- [1] 张珩,李积胜. 铀对人体影响的机制及防治[J]. 环境卫生学杂志,2004,31(2): 80-84.
- [2] 王剑锋. 铀地球化学教程[M]. 北京:原子能出版社,1998.
- [3] 李爽,倪师军,张成江. 铀吸附实验研究现状[J]. 四川环境,2007,26(1): 77-79.
- [4] 李杰,施泽明,倪师军,等. 西南某地粘土对 U 吸附的动态模拟实验研究[J]. 地球与环境,2012,40(4):618-622.
- [5] Nair S, Merkel B J. Sorption of U(VI) and As(V) on SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 and FeOOH : A column experiment study [M]//Uranium-Past and Future Challenges. Berlin: Springer International Publishing,2015: 259-270.
- [6] 李鱼,王晓丽,董德明,等. 湿地土壤草根层对铅、镉吸附与解吸的动力学研究[J]. 湿地科学,2004,2(1): 10-14.
- [7] Chen J H, Edwards R L, Wasserburg G J. ^{238}U , ^{234}U and ^{232}Th in seawater [J]. Earth & Planetary Science Letters, 1986,80(3-4): 241-251.
- [8] 韩军,王志明,郝伟林,等. 中国西北地区典型盐湖铀富集特征初探[J]. 铀矿地质,2011,27(3): 160-165.
- [9] 肖乐勤,陈霜艳,周伟良. 改性活性炭纤维对重金属离子的动态吸附研究[J]. 环境工程,2011,29(S1): 289-293.
- [10] Malkoc E, Nuhoglu Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column[J]. Journal of Hazardous Materials,2006,135(1-3): 328-336.
- [11] Han R, Zou L, Zhao X, et al. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column[J]. Chemical Engineering Journal,2009,149(1):123-131.
- [12] Zou W, Zhao L, Zhu L. Efficient uranium(VI) biosorption on grapefruit peel: kinetic study and thermodynamic parameters [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2012,292(3):1303-1315.
- [13] Thomas H C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system [J]. Journal of the American Chemical Society, 1944, 66(10):1664-1666.
- [14] 孔郑磊,李晓晨,杨继利,等. 改性荔枝皮对水中 Pb(II) 的动态吸附特性[J]. 环境科学研究,2014,27(10):1186-1192.

封面图片:纳木错

纳木错地处 $\text{N}30^{\circ}30' \sim 30^{\circ}35'$ 和 $\text{E}90^{\circ}16' \sim 91^{\circ}03'$ 之间,位于西藏自治区中部,湖面海拔 4 718 m,面积 1 920 km^2 ,湖水最深处超过 120 m。 pH 值 7.8 ~ 9.5,矿化度 0.173 ~ 1.732 g/L,阴离子主要是 HCO_3^- ,其次是 SO_4^{2-} , Cl^- 最少;阳离子中以 Na^+ 为主,其次为 Mg^{2+} , Ca^{2+} 最少;属重碳酸盐型钠组微咸水湖。

纳木错以南有终年积雪的念青唐古拉山,主峰高度逾 7 000 m;北侧和西侧的高原丘陵和湖滨地带,是和缓连绵的广阔草场,纳木错像一面巨大的宝镜,镶嵌在高原之上,旷远、浩渺、瑰丽、纯洁。

Dynamic Adsorption Mechanism of Uranium on Sediments from the Lower Alar River in Qaidam Basin

WANG Guo-qiang^{1,2,3}, XU Jian-xin^{1,2}, HAN Ji-bin^{1,2,4}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Qinghai Provincial Key Laboratory of Geology and Environment of Salt Lake, Xining, 810008, China;
 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 4. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan, 430074, China)

Abstract: The adsorption of uranium on sediments from the Lower Alar River was investigated by dynamic adsorption method. The effects of flow rate, sediment particle size, sediment dosage and initial concentration of uranium was studied. The adsorption curve was established by combining the Thomas model in order to explore adsorption mechanism. The results show that the dynamic adsorption saturation time is negatively correlated with the flow rate of the solution, the particle size of the sediments and the initial concentration of uranium, and positively correlated with the sediment dosage. The total saturated adsorption capacity is inversely related to the flow rate of the solution and the particle size of the sediments, which is positively correlated with the sediment dosage and the initial concentration of uranium. The dynamic adsorption of uranium in sediments is in accordance with the Thomas model. The adsorption process is controlled by multiple steps, and the adsorption rate is influenced by many factors. The main mechanism of adsorption is surface complexation reaction, and together with the effect of ion exchange.

Key words: Qaidam Basin; Alar River; Sediments; Uranium; Dynamic adsorption mechanism

(上接第 51 页)

Rapid Determination of Potassium Ion Content in Brine

RUI Yan-hui¹, REN Hong-wei¹, WANG Xiang-ming^{2,3}, JIA Yan-jin¹

(1. Qinghai Salt Lake Industry Co., LTD., Golmud, 816000, China;
 2. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 3. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining, 810008, China)

Abstract: In the present work, a rapid method for determining the content of potassium in brine by the measured γ -ray generated by ^{40}K using a multi channel spectrometer and least square fitting is introduced. The measurement method shows its potential application in increasing the labor productivity of potassium salt production enterprises and reducing waste of resources.

Key words: Radioactive isotope ^{39}K , ^{40}K and ^{41}K ; Multi-channel spectrometer; Least square approach