

铀表面粘污的红外和拉曼光谱分析

张广丰, 杨维才, 吕俊波, 王明栋

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 机加工后的铀试件, 表面不可避免地残留下影响铀试件腐蚀行为的冷却液粘污。本工作研究利用红外光谱和拉曼光谱对铀试件表面的粘污情况进行表征。实验研究初步结果显示, 红外光谱、拉曼光谱能够定性地评估铀试件表面的粘污物和粘污程度, 且观察到残余在铀表面的机加工冷却液分布不均匀。

关键词: 铀试件; 冷却液; 红外光谱; 拉曼光谱

中图分类号: O657.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)S0-0053-04

IR and Raman Spectra Investigation of Contamination on Uranium Surface After Manufacture

ZHANG Guang-feng, YANG Wei-cai, LU Jun-bo, WANG Ming-dong

(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-71, Mianyang 621900, China)

Abstract: The residual coolant on the surface of uranium after manufacture is inevitable and it will be effective on the corrosion of uranium. IR and Raman spectra were used to investigate the contamination on the uranium surface in this study. The results show that Raman spectrum and infrared spectrum can distinguish the contamination species and determine the amount of contamination. The results also show that the distribution of contamination is not uniform.

Key words: uranium; coolant; IR spectrum; Raman spectrum

金属铀或其合金试件在加工过程中, 表面不可避免地粘有冷却液等杂质。若不及时清洗掉这些粘污, 残留的冷却液可能腐蚀加工的铀试件。因此, 对铀试件表面的粘污程度和清洗效果进行表征非常必要。由于试件表面粘污量较小, 而铀材料又极易腐蚀, 常规的称重方法并不适合这种情况^[1]。若借助表面分析仪器在超高真空环境下进行研究, 试件的形状和尺寸可能会受到限制。拉曼光谱和红外光谱^[2-3]分析

能在大气条件下完成, 灵敏度较高, 且对试件的形状和尺寸限制较少, 较适合研究铀材料表面粘污的实际情况。本工作拟利用红外光谱和拉曼光谱研究铀试件在机械加工完成后表面的粘污情况。

1 实验

1.1 试样与试剂

1.1.1 试样 贫铀, 共两种样品: 圆片状,

$\phi 40 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,主要用于建立分析方法;空心半球状, $S\phi 40 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,主要用于考核分析方法的可行性。

1.1.2 试剂 机加工冷却液,主要由水、三乙醇胺、亚硝酸钠组成;配制机加工冷却液所用三乙醇胺和亚硝酸钠均为分析纯。

1.2 样品制备

将片状试样表面用水砂纸逐级打磨至 $1000^\#$,用体积比为50%的硝酸溶液洗至试样呈银白色,再用蒸馏水洗掉硝酸后得到参比样。铀表面上冷却液厚膜的制备是将参比样浸泡在冷却液中5 min后取出,水平放置在空气中进行干燥脱水所形成的目视可见膜。铀表面上冷却液薄膜的制备是将参比样浸泡在冷却液中5 min后取出,竖直放置在空气中进行干燥脱水所形成的目视不可见膜。这里,进行干燥脱水是为了减弱水对三乙醇胺和亚硝酸钠鉴别的影响。

1.3 仪器及分析

Tensor 27 型红外光谱仪,美国尼高利公司生产,扫描范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$;Invia 型拉曼光谱仪,英国 Renishaw 公司生产,激光波长为 532 nm ,扫描范围为 $350 \sim 3\,500 \text{ cm}^{-1}$ 。

利用红外光谱镜面反射附件对粘有冷却液的片状铀样品进行测量,并利用红外透射光谱对三乙醇胺、亚硝酸钠分析纯试剂进行测量;利用拉曼光谱对粘有冷却液的片状铀样品、机加后的空心半球状样品以及亚硝酸钠、三乙醇胺分析纯试剂进行测量;进而评价粘污物质种类和粘污程度。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征样品表面粘污情况

红外光谱^[2-3]与分子的结构密切相关,是表征分子结构的一种有效手段,对表征冷却液中的有机成分三乙醇胺应较为合适。冷却液厚膜和三乙醇胺的红外光谱示于图1。从图1可知,三乙醇胺在 $400 \sim 3\,000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的多处均产生红外吸收。经与典型有机化合物基团的振动频率对比可知,在 $2\,953$ 、 $2\,883$ 和 $2\,827 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰由碳氢键振动引起,在 $1\,656 \text{ cm}^{-1}$ 处和 $1\,500 \sim 1\,200 \text{ cm}^{-1}$ 之间的4个峰可能是由羟基振动引起,在 $1\,149$ 和

$1\,035 \text{ cm}^{-1}$ 处的双峰可能由碳氧键振动引起,而 908 和 883 cm^{-1} 处的峰则可能由碳氮振动引起^[3]。

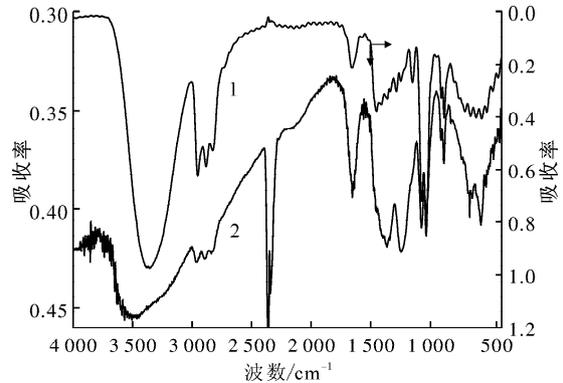


图1 冷却液厚膜和三乙醇胺的红外光谱
Fig.1 IR spectra of triethanolamine and thick film of coolant
1——三乙醇胺;2——铀表面冷却液厚膜

图2所示为冷却液厚膜和亚硝酸钠的红外光谱。从图2可知,亚硝酸钠的最强峰出现在 $1\,268 \text{ cm}^{-1}$ 处,由氮氧键的对称伸缩振动引起; 828 cm^{-1} 处出现的较强峰由氮氧键的弯曲振动引起; $2\,549 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的较强峰则是弯曲振动和反对称伸缩振动的共同作用结果^[4]。

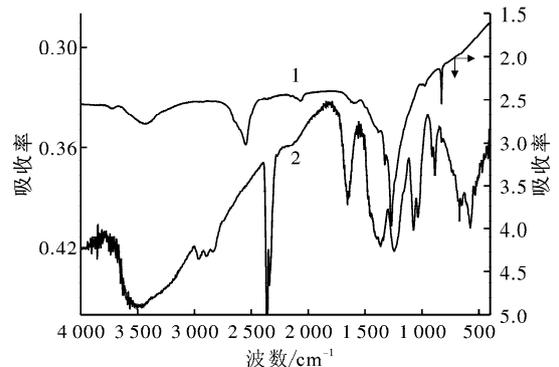


图2 冷却液厚膜和亚硝酸钠的红外光谱
Fig.2 IR spectra of sodium nitrite and thick film of coolant
1——亚硝酸钠;2——铀表面冷却液厚膜

通过对比图1、2可知,冷却液厚膜的红外光谱与三乙醇胺的标准谱峰较为一致。冷却液厚膜中亚硝酸钠的谱峰并不明显,亚硝酸钠应在 $1\,268$ 、 $1\,328 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰与三乙醇胺的

谱峰发生叠加,因而谱图上只在 1 364 和 1 244 cm^{-1} 处显示出两个较宽峰。能够表征亚硝酸钠存在的 828 cm^{-1} 处的峰虽与三乙醇胺的谱峰未发生重叠,但其强度太弱,只有在将谱图放大情况下才能看到。冷却液厚膜上 575 cm^{-1} 处出现的峰是铀的氧化物(UO_2)谱峰^[5]。

从冷却液薄膜和参比样的红外光谱(图 3)可知,铀表面冷却液薄膜内有三乙醇胺存在。在空气中放置 1 d 的参比样表面检测不到冷却液的主要成分,只在 572 cm^{-1} 处出现铀的氧化物(UO_2)谱峰^[5]。2 361、2 343 cm^{-1} 附近出现的双峰是由空气中的 CO_2 引起,由于测量过程中 CO_2 的浓度可能会发生变化,因而此双峰的强度在每张红外光谱图中并非完全相同。对比冷却液薄膜和厚膜的红外光谱可知,利用红外光谱能够定性判断出铀表面粘污量的大小。由此可见,利用红外光谱来评价冷却液在铀表面的粘污情况有一定的可行性。由于所获取的谱图均使用了红外光谱仪的镜面反射附件,而镜面反射附件对曲面结构如空心半球状样品的分析较为困难,因此,利用红外光谱仪及其镜面反射附件,可完成一些较为平整样品的分析工作。

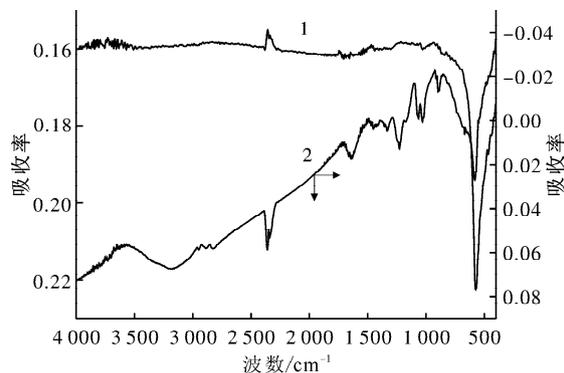


图 3 冷却液薄膜和参比样的红外光谱
Fig. 3 IR spectra of reference sample and thin film of coolant
1——参比样;2——铀表面冷却液薄膜

2.2 拉曼光谱表征样品表面粘污情况

拉曼光谱是分子的散射光谱,利用拉曼光谱可对物质分子进行结构分析和定性检定^[3]。图 4 为铀表面冷却液厚膜和三乙醇胺的拉曼光谱。从图 4 可知,三乙醇胺的最强峰出现在 2 949 和 2 886 cm^{-1} 处,此双峰可作为表征三乙

醇胺是否粘污在样品表面的判据。图 5 为铀表面冷却液厚膜和亚硝酸钠的拉曼光谱。从图 5 可知,亚硝酸钠最强峰出现在 1 328 cm^{-1} 处,由氮氧键的对称伸缩振动引起。在 829 cm^{-1} 处出现的较强峰由氮氧键的弯曲振动引起^[6]。由于 829 cm^{-1} 处的峰与三乙醇胺并不重叠,也可用来判断亚硝酸钠是否存在。对比图 4 和 5 中铀表面冷却液厚膜、三乙醇胺和亚硝酸钠的拉曼光谱可知,冷却液厚膜上的三乙醇胺和亚硝酸钠的谱峰皆清晰可见。

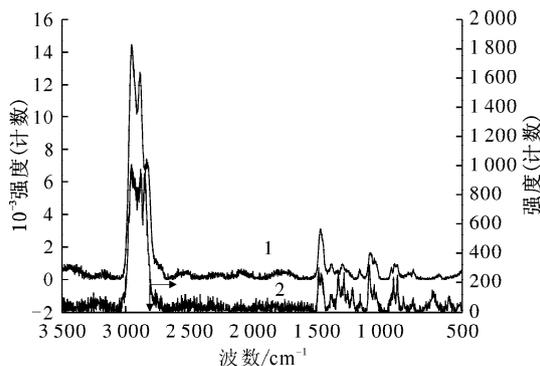


图 4 冷却液厚膜和三乙醇胺的拉曼光谱
Fig. 4 Raman spectra of triethanolamine and thick film of coolant

1——三乙醇胺;2——铀表面冷却液厚膜

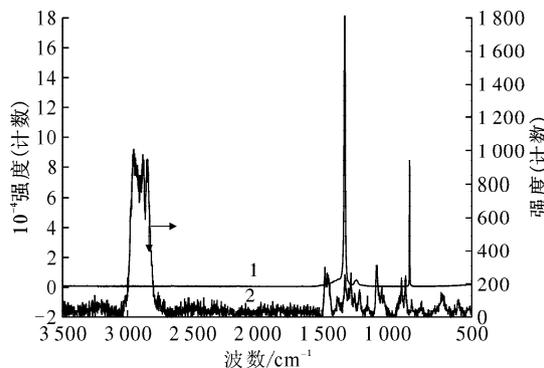


图 5 冷却液厚膜和亚硝酸钠的拉曼光谱
Fig. 5 Raman spectra of sodium nitrite and thick film of coolant

1——亚硝酸钠;2——铀表面冷却液厚膜

图 6 为铀表面冷却液薄膜和参比样的拉曼光谱。从图 6 可知,样片在冷却液中浸泡后,表面确实会形成目视不可见的粘污,这与红外光谱的分析结果一致,且表面粘污的分布不均匀。

表面的粘污量并不大,在谱图上有时仅观察到三乙醇胺和亚硝酸钠的最强峰出现。参比样表面检测不到冷却液粘污,只在 $1\ 160$ 、 576 、 $449\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 UO_2 的谱峰^[7-8]。同时,通过对比冷却液薄膜和厚膜的拉曼光谱可知,利用拉曼光谱也能够定性判断出铀表面粘污量的大小。可见,用拉曼光谱来评价冷却液在铀表面的粘污情况也有一定的可行性,且拉曼光谱分析对样品的形状并无特别要求,对曲面结构的分析也比较合适,但拉曼光谱分析的区域较小,因此,需在表面进行多点测量才能综合评价表面情况。拉曼光谱对空心半球状样品的多点测量结果示于图 7。

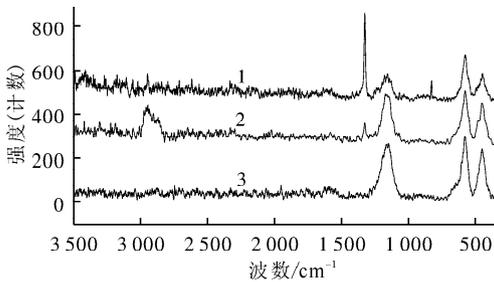


图 6 冷却液薄膜和参比样的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of reference sample and thin film of coolant

1, 2——铀表面冷却液薄膜; 3——参比样

图 7 为样品机加表面冷却液粘污情况的拉曼光谱。从对空心半球样品的内表面、外表面和棱面的测量结果可知,机加工后的铀样品上确实存在冷却液粘污,且其分布不均匀,有些表面点粘污的三乙醇胺多一些,有些表面点附着亚硝酸钠多一些,甚至有些点位只分布着三乙醇胺或亚硝酸钠,或通过拉曼光谱检测不到任何粘污,只有铀的氧化物存在。从图 7 还可知,空心半球状样品的内外表面氧化程度并不相同,外表面的氧化程度比内表面的高。

3 结论

从初步的实验结果看,机加工后的铀试件表面确实存在粘污,且粘污在铀表面的分布不均匀。利用红外光谱、拉曼光谱能够定性地评估铀样品表面的粘污情况,但各有优势,也有不足。

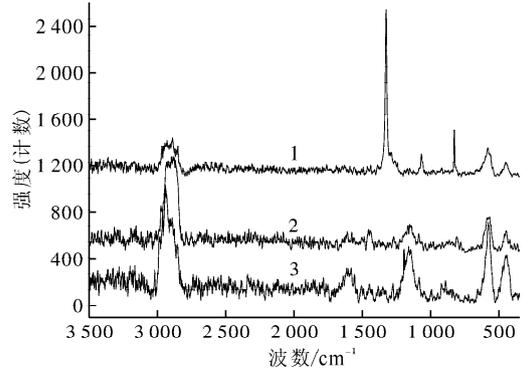


图 7 样品机加工表面冷却液粘污情况的拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of coolant contamination on manufacture surface of hollow hemisphere

1——空心半球内表面; 2——空心半球棱面;
3——空心半球外表面

参考文献:

- [1] 杨维才,张广丰,汪小琳,等. 超临界二氧化碳清洗铀样品技术研究[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(1): 29-33.
YANG Weicai, ZHANG Guangfeng, WANG Xiaolin, et al. Study on cleaning technique of uranium specimen with supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2004, 26(1): 29-33 (in Chinese).
- [2] 陆婉珍,袁洪福,徐广通,等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国石化出版社, 2000.
- [3] 北京大学化学系,仪器分析教学组. 仪器分析教程[M]. 北京:北京大学出版社, 1997.
- [4] HAMMAD T M. Infrared absorption spectra studies in NaNO_3 - NaNO_2 system[J]. Ann Phys, 2002, 11(6): 435-441.
- [5] POWELL G L, DOBBINS A G, CRISTY S S, et al. The study of the oxidation of uranium by external and diffuse reflectance FTIR spectroscopy using remote-sensing and evacuable cell techniques[J]. SPIE, 1994, 2 089: 214-215.
- [6] SIGNORINI G F, BECUCCI M, CASTELLUCI E. Raman linewidths in ferroelectric NaNO_2 [J]. Chemical Physics, 1994, 187: 263-273.
- [7] MANARA D, RENKER B. Raman spectra of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide[J]. J Nucl Mater, 2003, 321: 233-237.
- [8] SIEKHAUS W J. Composition of uranium oxide surface layers analyzed by μ -Raman spectroscopy [J]. Mater Res Soc Symp Proc, 2004, 802: DD5. 10. 1-DD5. 10. 6.