

空气中含铁悬浮颗粒的穆斯堡尔研究

李爱国¹,童永彭¹,倪新伯¹,王基庆²,郭盘林¹,张桂林¹(1.中国科学院上海原子核研究所,上海 201800; 2.中国科学院技术物理研究所,上海 200583)

摘要: 对上海市区不同地点空气中采集的含铁悬浮颗粒进行了穆斯堡尔光谱测量和研究.结果表明,铁在隧道气溶胶中主要以 α -Fe₂O₃的形式存在,其粒径约 10nm,在公园和高架路主要是高自旋三价铁,可能以硫酸铁盐和少量的 α -FeOOH 的形式存在.为进一步判明公园和高架路气溶胶中铁的化学形态,结合扫描质子微探针的测量结果进行了分析,对铁的氧化物转化为硫酸铁化合物的化学过程也进行了讨论.

关键词: 穆斯堡尔光谱; 大气气溶胶; 铁的化合物

中图分类号: X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2001)03-0198-05

Mössbauer studies on iron-containing atmospheric suspended particles. LI Ai-guo¹, TONG Yong-peng¹, NI Xin-bo¹, WANG Ji-qing², GUO Pan-lin¹, ZHANG Gui-lin¹ (1.Shanghai Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800,China; 2. Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200583,China). *China Environmental Science*.2001,21(3): 198~202

Abstract: Iron-containing atmospheric suspended particles samples were collected at different places of urban district in Shanghai City; and studied with measure by Mössbauer spectroscopy. The results show that the iron of the atmospheric aerosols in the tunnel is mainly existed in the form of α -Fe₂O₃ with particle size about 10nm; while that in the viaduct and park is mainly high spin Fe³⁺ possibly existing in the form of sulfate and a small amount of α -FeOOH. In order to explore further the iron chemical form of aerosols in the viaduct and park, the measuring results with SPM(scanning proton microprobe) have been analyzed; and the chemical process of the iron oxides converted to iron sulfate also discussed.

Key words: Mössbauer spectroscopy; atmospheric aerosols; iron compounds

穆斯堡尔效应是 γ 射线的无反冲发射和共振吸收效应,它对 γ 射线能量的变化十分敏感($\Delta E/E$ 为 10^{-13} ~ 10^{-15}),因此可以利用穆斯堡尔光谱探测到的共振 γ 射线能量的细微改变来测定共振原子核周围的物理和化学环境的变化.⁵⁷Co的穆斯堡尔光谱用于空气中含铁悬浮颗粒的研究已被证实是一种很有用的工具^[1,2].铁是空气悬浮颗粒中最主要的金属元素之一,研究表明^[3]在气相-固相界面上,氧化铁化学吸附SO₂后,经氧化可转化为硫酸铁,从而转化为水溶性物质而增强云雾的形成;并且在可吸入的小颗粒PM₁₀中铁元素也是主要元素之一.因而研究大气气溶胶含铁颗粒显得非常重要.

1 实验方法

实验用的3个样品于1999年2月初由上海

环境科学研究院在上海市区3个不同地点采集,即打浦桥隧道、人民公园及共和新路中山北路立交桥(以下简称隧道、公园及高架路),采样时间选在晴天.采用HY-1型采样器,自动控制抽气流量,抽速为150L/min,每个样品采样时间为24h.空气中含铁悬浮颗粒被吸附在滤膜上,滤膜为直径8cm的聚苯乙烯膜,取滤膜面积的1/4折叠成多层,其直径为1.7cm,放在铅准直孔上,作为穆斯堡尔实验测量用的吸收体.隧道样品在隧道中部,离地面1.5m处采集.公园样品和高架路样品分别在离地面2m和10m处采集.实验采用恒加速透射法进行,穆斯堡尔源为25mCi的⁵⁷Co(Pd),探测器为EMI9750B光电倍增管,配1mm厚的NaI(Tl)

收稿日期: 2000-08-21

基金项目: 中国科学院“九五”重大项目(KJ951-A1-409);国家自然科学基金资助项目(19935020).

晶体组成闪烁探测器.实验分别在室温及液氮温度(80K)下进行.每个样品(吸收体)测量周期为7~10d.实验谱线用最小二乘法拟合.化学移皆相对于金属 α -Fe.颗粒物元素分析应用扫描质子微探针(SPM)进行,参阅文献[4].

2 结果与讨论

在样品测量之前,先在室温及液氮温度下对空白滤膜进行穆斯堡尔谱测量分析,发现滤膜及在制膜过程中带进极微量的铁元素.尽管它们相对含量较小,在样品测量中仍以本底组份被剔除.

图 1A,图 1B 及表 1 是隧道样品在室温及液氮温度下所测量的结果.在室温谱中除本底组份外有两组四极分裂双线峰出现,其中一组占谱线很小的份额.在液氮温度,除两组双线峰外,还出现一组塞曼分裂的六线峰.这说明这些含铁颗粒很小.由于热振动的影响,在低温时呈现铁磁性或反铁磁性的颗粒在室温时呈现超顺磁性.在室温时化学移和内场与 α -Fe₂O₃ 基本一致^[5],仅四极分裂稍大.这些参数与 Kopcewicz 等人^[1]测得的波兰华沙气溶胶相一致.因此这个主要组份可推测为 α -Fe₂O₃.而次要的一个组份为化学移和四

极分裂都很大的双线峰.可推测 Fe 处于高自旋二价铁的化合物中,可能是钙铁硅酸盐^[6]或含水的硫酸亚铁盐颗粒^[7].前者来自土壤和尘埃中的矿物质,后者来自铁和空气中硫的氧化物相互作用的产物.从 α -Fe₂O₃ 穆斯堡尔谱中超顺磁峰和铁磁峰的面积之比随测量温度的变化可推算出其尺寸大小.当一磁性颗粒的尺寸小于磁畴尺寸时,该颗粒的磁矢量在一定温度下经热振动影响可从一个易磁化方向翻转到另一个易磁化方向.自发翻转机率正比于 $\exp(-2KV/kT)$, K 是各向异性常数, V 是颗粒的体积, k 是 Boltzman 常数, T 为温度.当磁矢量方向改变的弛豫时间 τ_0 小于仪器的测量时间 τ_{obs} 时,仅观察到顺磁结构,而塞曼分裂结构消失.对于穆斯堡尔谱测量, τ_{obs}^{-1} 是处在磁超精细场中 ⁵⁷Fe 第一激发态的拉莫振动频率.对于内场为 50T 的 α -Fe₂O₃,它为 $4 \times 10^7 s^{-1}$,相应的 $\tau_{obs} = 2.5 \times 10^{-8} s$. Kündig 等人^[5]用穆斯堡尔谱系统地研究了不同颗粒大小的 α -Fe₂O₃ 超顺磁份额随测量温度的变化,结果发现,在液态温度时超顺磁份额占 α -Fe₂O₃ 穆斯堡尔谱面积的一半.参照 Kündig 等人的结果,可估算出隧道样品中的 α -Fe₂O₃ 颗粒粒径约为 10nm.

表 1 在室温及 80K 下所测得的隧道样品穆斯堡尔谱参量

Table 1 The parameters of the Mössbauer spectra for the sample collected inside tunnel measured at room temperature and 80K, respectively

温度	双线峰									六线峰			
	组分 I			组分 II			本底			I.S	Q.S	H _r	α
	I.S	Q.S	α	I.S	Q.S	α	I.S	Q.S	α				
室温	0.32(1)	0.67(1)	84(2)	1.05(2)	2.32(2)	15(2)	0.31(2)	0.14(2)	2(2)				
80K	0.44(1)	0.72(1)	27(2)	1.25(2)	2.79(2)	14(2)	0.43(2)	0.17(2)	4(2)	0.44(1)	0.72(1)	50.1(4)	55(2)

注: I.S 化学移(mm/s) Q.S 四极分裂(mm/s) H_r 内场(T) α 相对强度(%)

图 1C 是采自小汽车尾气颗粒的室温穆斯堡尔谱,它由一组六线分裂和一组双线分裂的二亚谱组成.这些化学移,电四极分裂和超精细内场值与隧道中气溶胶所测得的主要成份值非常一致,故它也是 α -Fe₂O₃.这证实了在隧道中的含铁气溶胶中主要成份来自于汽车尾气,可能是由汽

车汽缸磨损的铁经高温氧化形成.由于在室温时它已显示了塞曼分裂,可见,直接从汽车尾气收集的样品中其 α -Fe₂O₃ 的粒径大于隧道气溶胶中 α -Fe₂O₃ 的粒径.

通过面积法^[8]可以测定样品中 ⁵⁷Fe 的含量,穆斯堡尔谱吸收峰面积的表达式^[8]为:

$$A=(\pi/2)fGL(t) \quad (1)$$

式中: $t = n s_0 f'$, t 为吸收体有效厚度; n 为每 cm^2 吸收体包含的穆斯堡尔核素; G 为自然线宽 ($G=0.19\text{mm/s}$); s_0 为 γ 射线共振吸收截面 ($s_0=256 \times 10^{-20} \text{cm}^2$); f 和 f' 分别为源和吸收体的无反冲因子.

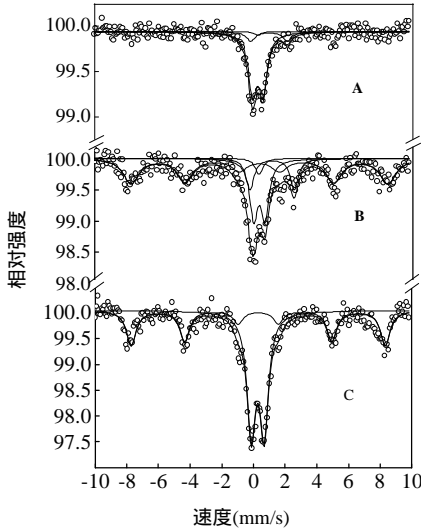


图1 隧道样品在室温(A)及 80K(B)及小汽车尾气颗粒(C)的室温穆斯堡尔谱

Fig.1 Mössbauer spectra for the sample collected inside tunnel measured at room temperature (A) and 80K(B), respectively and the sample exhausted from car engines (C)

在实验中,源的无反冲因子 f 为 0.64,吸收体主要是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,取 f' 为 0.66^[9]. $L(t)$ 是一个吸收体厚度的函数:

$$L(t) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-1)^{p+1} (2p-3)!! t^p}{p! (2p-2)!!} \quad (2)$$

当 $t \ll 1$ 时, $L(t) = t$ 则:

$$A = (\pi/2) f G n s_0 f' \quad (3)$$

另外,由 i 条吸收线组成的实验穆斯堡尔谱吸收峰面积的表达式为:

$$A = (\pi/2) \sum_{j=1}^i \Gamma_{j\text{exp}} P_{j\text{exp}} \quad (4)$$

式中: $\Gamma_{j\text{exp}}$ 为线宽; $P_{j\text{exp}}$ 为扣除了非 14.4keV 的本底后的相对吸收高度.

利用公式(3)和(4)及所测得的穆斯堡尔谱吸收峰面积、本底校正因子和样品面积等,可直接计算出样品中 ^{57}Fe 同位素含量.再按照 ^{57}Fe 在天然铁中的丰度(2.19%)和制备样品抽取的空气体积,可直接算出取样空气中铁的浓度.根据对隧道样品的测量,获得其浓度为 190mg/m^3 .

公园和高架路处含铁悬浮颗粒样品的穆斯堡尔谱测量结果见图 2,从图 2 可见它们之间的谱形相似,所获得的穆斯堡尔参量也基本一致,但与隧道样品的穆斯堡尔谱有明显区别.不管在室温还是液氮温度,除本底组份外均为一组双峰,化学移在 0.19~0.25mm/s 之间,四极分裂在 0.44~0.51mm/s 之间.

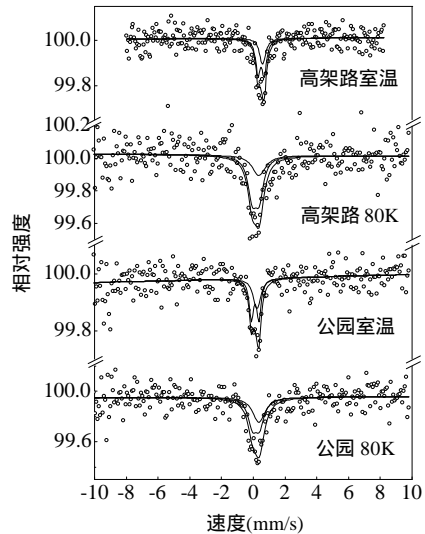


图2 分别在室温及 80K 测得的公园和高架路样品穆斯堡尔谱

Fig.2 Mossbauer spectra for the samples collected in the park and viaduct measured at room temperature and 80K respectively

化学移的变化主要由于二级多谱勒效应引起.由参数可知,铁在颗粒中处于高自旋的三价铁状态.由面积法测得在公园和高架路处的铁浓度分别为 18mg/m^3 和 27mg/m^3 . 根据这些穆斯堡尔

参数和在环境中存在的可能性,它可能是处于 Cl 四面体中的铁化合物^[10],可能是硫酸盐^[11],也可能是 α -FeOOH^[12].为了进一步研究它存在的形式,用 SPM 分析了单颗粒中元素的成份和分布.

SPM 测量在上海原子核研究所 4MV 静电加速器上进行,空间分辨率约 $1 \mu\text{m}$.质子束在气溶胶颗粒物上的流强达 100~200PA.所使用的 Si(Li)探测器对 ^{55}Fe 放射源 5.9keV 的 X 射线能量分辨率为 150eV.测量了公园样品中的几百个单颗粒质子激发 X 射线能谱(PIXE)及各种排放源(土壤扬尘,建筑扬尘,汽车尾气,燃油烟尘,燃煤烟尘和冶金工业飘尘)的 PIXE 谱.用人工神经网络识别了各排放源对公园大气气溶胶的贡献^[13].

图 3 是汽车尾气的 PIXE 谱.实验发现对公园 PM_{10} 贡献最大的是土壤和建筑扬尘,分别为 27%, 37%.汽车尾气,燃油烟尘,燃煤烟尘分别占 9%,4%,和 2%,其余为钢铁厂烟尘和未识别源.在所有的排放源中都含有铁,其中汽车尾气和冶金工业飘尘中含铁浓度最高.除了土壤扬尘外,所有排放源都含 S,其中燃煤烟尘含 S 浓度最高,其次为燃油和汽车尾气.Cl 仅在燃油烟尘和汽车尾气中存在.

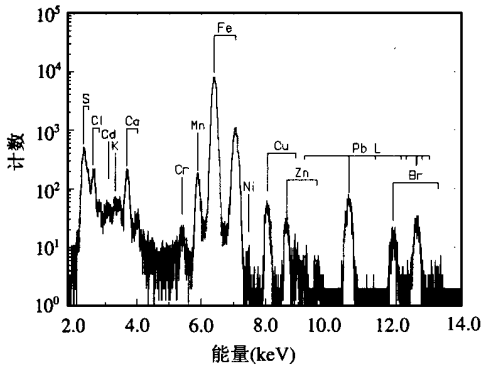


图 3 汽车尾气中颗粒物的 μ -PIXE 能谱
Fig.3 μ -PIXE spectra of aerosol particles collected from automobile exhaust

图 4 显示了汽车尾气的单颗粒物中 Fe、S、Cl 的含量分布.根据 SPM 的结果,很难认为公园和高架路处气溶胶中铁的化合物来自于铁的氯

化物,因 Cl 相对于 Fe 的浓度太低.一般在土壤中的铁以 α -FeOOH 的形式存在^[12],它的化学移和电四极分裂在 80K 时分别为 0.37mm/s 和 0.25mm/s,磁超精细内场为 49T,在室温时当颗粒小于 10nm 时呈超顺磁.这些数值和本实验所获得的数值稍有差别.由于所得谱的线宽较宽(0.50mm/s),所以不排除少量的超顺磁 α -FeOOH 成份包含在谱中.发现公园处气溶胶颗粒物中含 37%土壤颗粒,且在土壤颗粒中未发现高于 SPM 检出限(ppm)的 S 和 Cl 元素,所以这些铁不可能仅形成与 SO_2 和 Cl 合成的硫酸盐和氯化物,可能存在少量的 α -FeOOH 颗粒.在 80K 时仍呈超顺磁性,说明它的粒径小于 5nm.

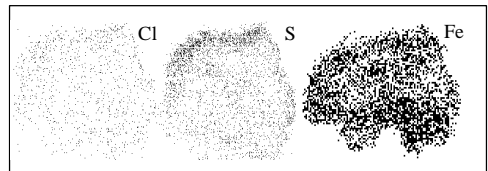


图 4 汽车尾气 PM_{10} 颗粒中的 Cl、S 和 Fe 元素分布谱($2 \mu\text{m}$)

Fig.4 The distributions of Cl, S and Fe elements in a single PM_{10} particle from automobile exhaust ($2 \mu\text{m}$)

根据元素分析可知,除土壤颗粒外,其他颗粒中皆含 S,并且 S 在颗粒的局部地区还有富集现象.所以在气溶胶中铁的氧化物与硫的氧化物(可以是颗粒中的,也可能是从空气中吸附的硫的氧化物)经过化学反应形成硫酸铁化合物.在此应指出,颗粒中含有许多元素,是一个复杂的体系,所以它们形成的硫酸盐或 α -FeOOH 很可能是属非化学剂量,或有其他替代元素存在,例如 Mn、Al 等替代 Fe 原子^[12].因此所测得的穆斯堡尔参数与化学剂量的铁化合物存在一定差别是不足为奇的.

由上述分析可知,隧道中气溶胶 Fe 化学形态与公园和高架路处明显不同,其原因一方面是排放源的不同,另一方面可能由于气溶胶迁移过程中随着环境(湿度,阳光,温度等)和时间的变化发生了一些化学反应的结果.对于后一原因可由

汽车尾气中铁的化学形态变化得到启示.在隧道内 Fe 主要是处于 α -Fe₂O₃ 状态,相当于直接由汽车尾气排出的产物.由 SPM 测量可知,汽车尾气占公园处污染源的 9%,另外,在单颗粒中的铁浓度远大于平均值.据估算汽车尾气中的铁约占公园处总铁浓度的 25%左右.而 α -Fe₂O₃ 化合物在公园处的 80K 穆斯堡尔谱上未显示任何六线峰的迹象,说明它已转化为其他化合物的形态.这可能如 Graedel^[3]所指出的,在气相-固相界面上,氧化铁化学吸附 SO₂ 后,在水和一定温度下经氧化和酸化作用后可转化为硫酸铁.根据统计,1997 年上海市二氧化硫排放量是 50.05×10⁴t, SO₂ 的浓度为 0.068mg/m³^[14],pH 年平均值为 5.72.这提供了氧化铁转化为硫酸铁的外部条件,另外,也有可能某些 SO₂ 在排放源生成过程中早已吸附在颗粒中,然后在一定条件下,逐渐发生类同上述的过程.

3 结语

用穆斯堡尔光谱研究了上海市不同地区大气悬浮颗粒物中铁的化学形态、颗粒大小和浓度.发现隧道中的气溶胶主要是由汽车排放形成,其中铁的主要形态为 α -Fe₂O₃,颗粒大小约 10nm,浓度为 190mg/m³.在公园和高架路处的气溶胶中,铁的主要形态是高自旋三价铁;SPM 测量结果表明它们可能主要是硫酸铁盐和少量的 α -FeOOH 化合物;铁的浓度在公园和高架路处分别为 18mg/m³ 和 27mg/m³.由隧道和公园及高架路处铁的化学形态的差别,推测了可能的化学作用过程,即氧化铁吸附了 SO₂,在一定条件下使其氧化和酸化后,氧化铁转化为铁的硫酸盐化合物.

参考文献:

- [1] Kopcewicz B, Kopcewicz M. Iron-containing atmospheric aerosols [J]. *Hyperfine Interactions*, 1998,111: 179-187.
- [2] Mahieu B, Ladriere J, Desaedeleer G. Mössbauer spectroscopy of airborne particulate matter [J]. *Journal De Physique*, 1976, C6 (12): 837-840.
- [3] Graedel T E, Weschler C J, Mandich M L. Influence of transition metal complexes on atmospheric droplet acidity [J]. *Nature*,

1985,317:240-242.

- [4] 朱节清,李民乾,毛羽,等.一台新建成的长焦距扫描质子微探针 [J]. *核技术*,1991,14(9): 525-531.
- [5] Künding W, Bömmel H, Constrabaris G, *et al.* Some properties of supported small α -Fe₂O₃ particles determined with the Mössbauer effect [J]. *Phys.Rev.*, 1966,142:327-333.
- [6] Eibschütz M, Ganiel U. Mössbauer studies of Fe³⁺ in paramagnetic fayalite (Fe₂SiO₄) [J].*Solid State Communications*, 1967, 5:267-270.
- [7] Kobayashi T, Makita T, Fukumura K. Gamma-X Ray coincidence Mössbauer spectroscopic study of the aftereffects in sulfate hydrates [J]. *Hyperfine Interactions*,1990,56:1533-1538.
- [8] Hafemeister D W, Brooks Shere E. Calculation of Mössbauer absorption areas for thick absorbers [J]. *Nucl. Instr. and Methods*, 1966,41:133-134.
- [9] Chen Y L, Fan Y, Zhang F L. Determining optimum thickness of Mössbauer absorber [J]. *Nuclear Techniques*,2000,2(11):91-95.
- [10] Liu Wenhong, Zhang Guilin, Hu Wenxing, *et al.* A Mössbauer spectroscopic study FeCl₃-doped polyacetyene [J]. *Hyperfine Interactions*, 1991,69:677-681.
- [11] Gary J Long, Geoffrey Longworth, Battle P, *et al.* A study of anhydrous iron(III) sulfate by magnetic susceptibility, Mössbauer and neutron diffraction techniques [J]. *Inorganic Chemistry*, 1979,18(3):624-632.
- [12] Vandenberghe R E, Grave E De, Landuydt C, *et al.* Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in soils and clays [J.] *Hyperfine Interactions*, 1990, 53:175-196.
- [13] Wang J, Guo P, Li X, *et al.* Source identification of lead pollution in the atmosphere of Shanghai City analyzing single aerosol particles [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2000,34:1900-1905.
- [14] 杨晓燕,高永善.上海市二氧化硫污染控制对策和行动计划 [J]. *上海环境科学*, 1999,18(7):293-295.

作者简介: 李爱国(1971-),男,内蒙古赤峰人,中国科学院上海原子核研究所在职博士生,主要从事材料与环境方面的研究工作.发表论文 10 篇.

致谢: 对中国科学院上海原子核研究所张元勋教授提供 TSP 样品,蔡英文的帮助表示感谢.