

穆斯堡尔谱学与经济建设

李士

(中国科学院高能物理研究所)

近年来穆斯堡尔谱学(简称 MS)工作者十分重视 MS 在经济建设中的应用。MS 最早在经济建设中的应用领域是钢铁和采矿, 至今已经渗透到医学、考古、催化、环境保护和能源等领域。

MS 在冶金工业中的应用范围很广, 从选矿、冶炼、炼焦、矿渣等方面都有应用的实例。如利用 MS 对炼锡炉炉壁的耐火材料和锡渣进行了研究, 发现耐火材料和锡渣中都含有 SnO_2 , $\text{SiO}_2\text{-}\text{SnO}_2$ 和 $\text{SiO}_2\text{-}\text{SnO}_2\text{-FeO}$ 玻璃相存在, 但是在耐火材料中 $\text{SiO}_2\text{-}\text{SnO}_2\text{-FeO}$ 玻璃相谱线强度比矿渣的谱线强度强, 这说明玻璃相 $\text{SiO}_2\text{-}\text{SnO}_2\text{-FeO}$ 使耐火材料被腐蚀。此结果对提高炼锡炉的使用寿命, 具有一定的经济意义。利用 MS 技术还可以确定黑色冶金的焙烧条件, 炼焦过程中的矿物行为, 钢渣和被钢渣侵蚀炉衬砖的腐蚀情况, 估计残留在轴承钢中的奥氏体含量, 对铁矿石进行分类, 以便确定采用何种处理方法等。Jaggi 等人曾设计了一种用于测量不锈钢中奥氏体含量的小型 MS 仪器。它具有测量时间短、重复性好等特点, 可用于工业生产。

近年来发展起来的内转换电子穆斯堡尔谱学技术(简称 CEMS), 作为非破坏性表面检测手段得到越来越广泛的工业应用。由于 CEMS 可以进行表面研究, 即对材料进行不同深度(2—300 nm)逐层分析, 所以它是一种能进行定性和定量分析的重要方法, 尤其对于研究钢铁的腐蚀特别有用。一个较典型的实例是钢板的腐蚀, 发现在大气中钢板腐蚀初期只产生 $\gamma\text{-FeOOH}$, 而后转变成为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 没有发现 Fe_3O_4 。此结果为涂层保护及防腐研究者提供了一个十分有用的信息。另一个实例是发现低合金钢在海水中的内锈层主要组成相

是 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。

煤的 MS 研究最近受到很大的重视。如对煤的液化和气化需要确定煤中的含硫量, 现场快速测量煤中 FeS_2 含量是 MS 在煤中应用的研究方向, 现在已经能解释合成煤中 FeS_2 和 H_2S 的作用。最近美国 MS 工作者设计了一种袖珍式无运动系统的背散射 MS 仪器, 用于快速分析煤炭中的 FeS_2 的含量。

MS 用于地质勘探、矿物鉴别具有一定的意义, 其分析结果可以不受干扰成分的影响。如磁铁矿(Fe_3O_4)与赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)外观较为相似, 化学成分上又都是铁的氧化物, 而且在一定的地质条件下会相互转化。在热带负磁铁矿床上部往往发生赤铁矿化作用, 此种赤铁矿具有假象磁铁矿晶体结构, 使用一般的常规方法鉴定误认为是磁铁矿, 但利用 MS 技术测量, 结果表明是含 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 较多的赤铁矿。此结果对矿藏的成因、开采和冶炼提供了重要的信息。锡石(SnO_2)是最有工业价值的含锡矿物, 苏联学者制造了用于野外寻找锡矿的小型 MS 锡石分析仪器, 其测量灵敏度为 0.05—5 wt %, 每分析一个样品只需要 10 min。

在石油工业中, 石油母岩成熟度的特征是估计石油储量等方面的重要信息。MS 技术可以用于鉴别铁在岩石中各个物相和价态, 从而分析石油地质中含铁矿物及伴生矿物, 对石油生成与找油都具有一定的意义。Mqrup 等人应用 MS 方法测定了丹麦北海油田钻井取出的岩芯样品, 发现石油母岩中铁白云石的出现可能与石油的成熟度有关。

MS 应用到催化工业也是一个十分活跃的领域。它能在一定的温度、压力和反应气氛下对催化过程进行实地(*in situ*)研究。MS 用

于催化研究的特点在于可以得到结晶很差的体系的信息。

在生物医学中，MS 技术可以对人体中的心、肺、支气管、血液以及矿工中的职业病等方面进行试探性的研究。为了使这一技术在医学中得到广泛的应用，需要解决两个较困难的问题：一是必须将样品冷冻成“固体”才能进行无反冲共振吸收实验（即 MS）；二是铁在生物组织中的含量少。Bauminger 等人研究血红蛋白病、贫血症等患者的血液样品，发现在正常人血液中未发现铁的化合物，在地中海贫血症病人的红血球 M 谱中明显地多出了一个组分——铁蛋白或血铁黄蛋白。这一发现成功地解释了血球及血清中铁化合物的一些问题。另一个较成功的实例是发现煤矿工人肺中除含有铁的微粒之外，还存贮有铁蛋白，若存贮铁蛋白过多，则为肺尘埃沉着病并发症。以上两个实例表明，MS 技术能给出以前用任何方法都不曾得到过的信息。

在环境保护中，MS 技术也得到应用。大气中铁的浓度是空气污染的一项重要指标。MS 技术在研究大气中尘埃的铁含量和铁的颗粒度以及氧化状态等方面十分有用。联邦德国科学家研究了雨对大气中铁浓度的影响，结果表明下雨时可使大气中铁的浓度降低两倍左右。Eymery 等人研究了汽车排气对大气的污染情况，发现汽车排出的气体中主要含有超细颗粒的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。MS 对炼钢、装炉、出钢、吹氧时

（上接第 371 页）

高温超导体的测量中，铜电阻温度计是值得介绍的温度敏感元件。

致谢：感谢姚成国、朱传兴、金云英等同志在实验

产生的烟尘污染也可进行监测，结果发现烟尘主要是由多种铁的氧化物组成，这些铁的氧化物常常以超顺磁性小颗粒的形式存在。

MS 在考古方面的应用近年来十分有成效。通过对古陶器、古釉、涂料、铜镜、宝剑等的研究，对确定文物年代、锻烧工艺和条件等都具有一定的意义。此外，MS 还可以用于文物和文物赝品的鉴定。Sitek 等人对一万年以前的捷克古陶器进行了 MS 研究，发现陶器内部和外表面不完全一样，由此证明了该陶器在当时制造时曾经涂过一层含有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的涂料。

MS 技术在经济建设中的应用范围很广，除了以上介绍的几个方面的应用之外，近年来 MS 还用来研究海洋与湖泊的沉积物。在磁记录工业中可用于分析磁记录介质的机理，研究金属磁粉化学不稳定性的原因及防护方法。通过测定陶瓷结构的锕系元素的电子结构及稳定性，对放射性废物处理具有重要的意义。MS 技术近年来开始比较广泛地用于新材料的研究，如对半导体/金属界面、多层膜、光导材料、合成金属材料和非晶材料的研究提供了重要信息。

- [1] N. K. Jaggi et al., *Non-Destructive Testing International*, 11(1978), 281.
- [2] Kelly et al., *Phys. Rev.*, 124(1961), 80.
- [3] S. Mqrup et al., Proc. Intern. Conf. on Appl. Mössbauer Effect, Jaipur (India), (1981), 290.
- [4] E. R. Bauminger et al., Proc. Intern. Conf. on Appl. Mössbauer Effect, Jaipur (India), (1981), 61.
- [5] J. P. Eymery et al., *J. Phys. D*, 11(1978), 2147.
- [6] J. Sitek et la., *J. Physique*, 41-C1 (1980), 403.

过程中给予的帮助。

- [1] 赵忠贤等，科学通报，No.3(1987)，177.
- [2] T. M. Dunphine, *Rev. Sci. Instrum.*, 25 (1954), 884.
- [3] C. H. Meyers, *J. Rev. Natl. Bur. Stand.*, 9(1932), 807.