

新型 X-射线分光晶体——三羟甲基甲胺晶体

苏根博 黄躬泛 李征东
(中国科学院福建物质结构研究所)

提 要

根据晶体结构与 X-射线衍射性能的关系,我们研制出一种新型 X-射线分光晶体——三羟甲基甲胺(TAM)。其 X-射线衍射性能优于目前国内外常用的季戊四醇(PET)晶体,该晶体物化性能稳定,机械特性好,热膨胀系数小。业已证明: TAM 晶体具有实用价值。

一、引 言

在电子光学有机晶体材料的探索研制中,目前已经找到一种晶体——三羟甲基甲胺晶体 $[\text{CH}_2\text{OH}]_3\text{CNH}_2$ 简称 TAM,属正交晶系,空间群 PZ_{10} ,其晶胞参数^[1]: $a=7.786 \text{ \AA}^{[2]}$, $b=8.785 \text{ \AA}^{[2]}$, $c=8.835 \text{ \AA}^{[2]}$, $z=4$,熔点为 $170\sim 172^\circ\text{C}$ 。(0k0)有完整的解理面,(020)面 $2d=8.79 \text{ \AA}$,它与通常作 X 射线光谱仪的季戊四醇(简称 PET)晶体(002)面的 $2d$ 值(8.76 \AA)相近,其分光波段也极相近,因此,可用 PET 晶体进行对比测试。本文生长的 TAM 晶体完整透明,如图 1 所示,其分光性能的研究已获得较好结果。

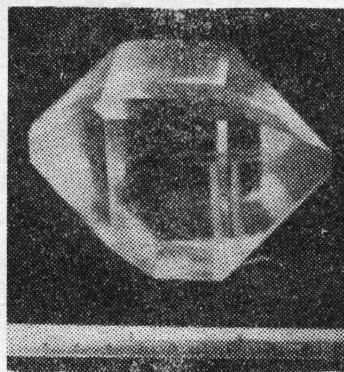


Fig. 1 The crystal of TAM

二、本征参数测量

1. 双晶衍射

用于 X-射线光谱仪的分光晶体的衍射强度、峰背比、分辨率主要取决于晶体的三个本征参数^[2]: 衍射峰值系数 P 、积分反射系数 R 和峰半高度 W 。本文用双晶衍射仪进行了这三个参数的测量。

收稿日期: 1985年12月20日; 收到修改稿日期: 1986年2月20日

实验条件: X-射线管高压为 30 kV、管流为 10 mA、辐射线为 $Cu_{K\alpha-1}$ 辐射、晶体排列 $(n, -n)$ 、衍射面均为新解理面。

实验结果: 测了若干试样后, 按出现的峰值衍射系数 P 的最大值各选三组数据列于表 1, 实测的双晶衍射曲线如图 2 所示。

从表 1 看出: TAM 的优点是其峰值衍射系数 P 略大于 PET*, 而其峰半高宽值比 PET 的小, 说明 TAM 晶体结构完整性好。更为突出的优点是表征分光性能的峰背比的 P/R 值 TAM 比 PET 大 3~7 倍。

2. 高阶衍射

分光晶体的高阶衍射会对谱线的分析起干扰作用, 因此高阶衍射越弱对使用越有利。我们收集了 TAM 晶体和 PET 晶体的高阶衍射数据, 列于表 2。

从表 2 明显看出: PET 对 $Cu_{K\alpha}$ 高阶衍射的衰减幅度比 TAM 小得多。后来在 JCXA-733 电子探针仪对比测试时也观察到 PET 晶体对 $Ti_{K\alpha-2}$ 的衍射强度比 TAM 大 1~2 数量级。因此, 应用 TAM 探测谱线时, 高阶衍射引起的干扰要比用 PET 小得多。

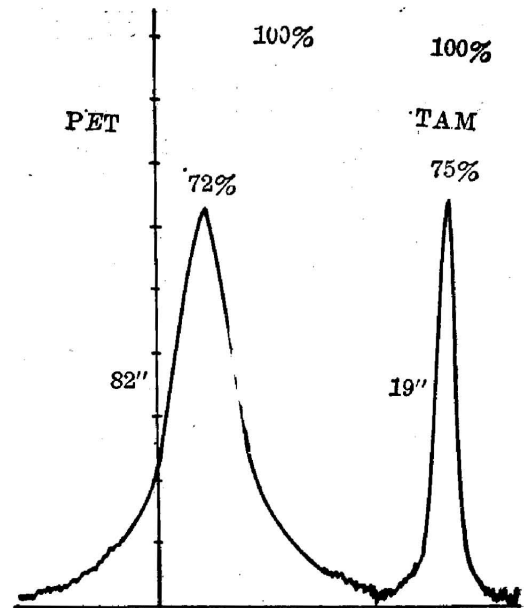


Fig. 2 Curves of the double crystal diffraction

Table 1 Essential parameter of the double crystal diffraction

crystal	sample	$P(\%)$	$R(\text{rad})$	$W(\prime)$	$P/R(10^5)$
TAM (020)	1	75.0	8.49×10^{-5}	19	8.83
	2	74.4	6.65×10^{-5}	15	11.18
	3	74.4	4.19×10^{-5}	10	17.75
PET (002)	1	72.0	3.56×10^{-4}	82	2.02
	2	72.0	3.86×10^{-4}	66	2.14
	3	67.0	2.67×10^{-4}	54	2.51

Table 2 Diffractive intensity

order	$I_{TAM(020)}$	$I_{PET(002)}$	I_{PET}/I_{TAM}
1	150477	149662	0.995
2	1418	74233	52.350
3	402	20976	52.179
4	weak, no counting	12301	

Instrument used is the D/max diffractometer made in Japan;

* $Cu K_{\alpha}$ radiation, 40 kV, 10 mA

* 从若干试样的测量数据来看, P 值的一般范围是: TAM(62~75%), PET(60~72%)。

三、光谱分光性能

我们把 TAM 晶体制成分光器装入 JQXA-733、JXA-3A、电子探针仪及 KG-3 荧光光谱仪, 进行分光指标的测量, 数据列于表 3、表 4。

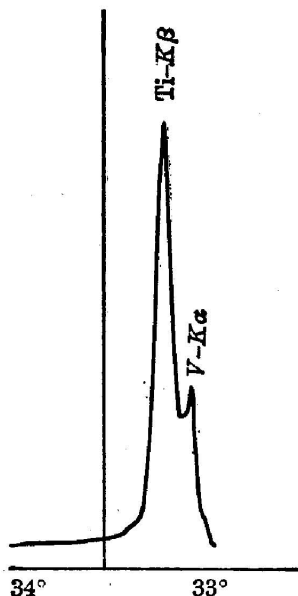


Fig. 3 High-resolution curve

从 JXA-3A 测量数据看, TAM 晶体衍射强度和峰背比都比 PET 晶体要高, 分辨率相当。为了考验实际分辨本领, 用 TAM 晶体作分光器画 Ti-Al-V 合金的 X-射线光谱分辨曲线, 已经把 $Ti-K\beta$ 和 $V-K\alpha$ 分开(如图 3 所示), 而其相应的波长只差 0.009068 \AA , 这就足以说明 TAM 晶体具有较高的分辨本领。

从 JQXA-733 测量数据看, 衍射强度、分辨率均相当, 但 TAM 的峰背比高于 PET。这里必须说明的是: 由于没有备用晶架, 借用氟化锂(LiF)晶架, 因此在弯晶安置及晶体厚度选择方面都不可能象原配晶体那么合适, 所以 TAM 晶体应有水平的发挥受到了限制, 尽管这样, TAM 晶体的检测限 S (分光综合指标) 还是优于 PET 晶体。显然, TAM 晶体不论在电子探针仪还是荧光光谱仪上, x -射线分光性能综合指标都比 PET 好。

Table 3 Data measured by electron-probe spectrometer

type	crystal	line K_α	peak intensity $P(\times 10^5)$ CPS/ μA^*	peak/back ratio P/B	resolution $\Delta\lambda/\lambda$ ($\times 10^{-3}$)	detection limit S^{**} ($\times 10^{-5}$)
JXA-3A	TAM	Fe	4.37	345	7.38	24.4
		Mn	7.46	691	6.77	13.2
		Ti	1.18	595	4.00	35.8
	PET	Fe	1.94	280	5.82	40.7
		Mn	1.99	522	5.34	29.4
		Ti	1.10	532	4.00	39.2
JQXA-733	TAM	Ti	28.30	706	4.1	6.71
		Cr	40.90	405	4.6	7.37
		Mn	43.40	309	6.7	8.19
	PET	Ti	28.97	674	3.5	6.78
		Cr	38.46	368	5.3	7.97
		Mn	43.92	290	6.5	8.41

* Incident current for JXA-3A, absorbed current for JQXA-733.

** calculated from [3].

detection condition

JXA-3A 25 kV; Xe sealed-off counter tube; sample: Ti, Cr, Mn

JQXA-733 25 kV; flow-gas proportional counter tube; sample: Fe, Mn, Ti

Table 4 Data measured by fluorescence spectrometer

crystal	line K_{α}	peak count P	background count B (CPS)	peak/back ratio P/B	resolution $\Delta\lambda/\lambda$	detection condition
TAM	Fe	74854	698	107	2.7×10^{-2}	tungsten target 40 kV, 40 mA; sample: Fe_2O_3 , NaCl, pure Si
	Cl	8207	62	132	5.5×10^{-3}	
	Si	6780	73	93	2.7×10^{-3}	
PET	Fe	74109	832	89	2.9×10^{-2}	
	Cl	7441	61	122	5.7×10^{-3}	
	Si	5610	71	79	2.8×10^{-3}	

四、微量元素的检测

用电子探针仪和荧光谱仪检测标样的数据, 计算得到的 TAM 晶体分光器检测限 S 的理论值是令人满意的, 并且也从实样检测结果可以得到证实。

1. 检测已知含量元素 Cr

在 JCX A-733 电子探针仪上, 用 TAM 晶体分光器, 加速电压为 15 kV、吸收电流 10 nA、电子束斑 10 μ m, 对 NBS 标样*检测结果列于表 5。其中 No. 1265 标样探针分析含量与化学分析结果相差较大, 作者认为是由于标样微区成分不均匀造成的。而其它四个标样的探针分析与化学分析结果能较好地符合。这就说明 TAM 晶体对微量元素的灵敏度是很高的。

Table 5 Measured data of element Cr

NBS No.	probe analysis (percent of Cr)	chemical analysis (percent of Cr)
1261	0.72	0.690
1262	0.30	0.30
1263	1.32	1.31
1264	0.065	0.065
1265	0.002	0.0072

Note: All data have been corrected by Z. A. F. quantitative method.

2. 检测未知含量元素

在 JXA-3A 电子探针仪上, 用 TAM 和石英晶体分光器, 加速电压 25 kV、吸收电流 1.5×10^{-7} A、计数时间 10 sec, 检测钛六铝四钒 (Ti-6 Al-4 V) 合金中微量未知杂质元素 Fe。检测结果列于表 6。数据表明: TAM 晶体对微量铁的灵敏度已达 10^{-5} 量级。表中同时给出石英晶体的数据以作比较。

* 美国国家标准局的一组低合金钢标样。

Table 6 measured data of element Fe

detection point	TAM		
	peak count	background count +30' -30'	semiquantitative (%)
1	123	80 78	0.057
	128	87 82	
2	111	74 80	0.044
	110		
3	124	98 101	0.037
	132	301 331	
sample	76333		
	76589		
	SiO ₂ (quartz)		
1	7676	43 42	0.065
	79	44 50	
2	60	38 40	0.044
	62		
3	81	56 59	0.049
	83		
sample	50342	207 225	
	50500		

五、晶体的其它性能

1. 稳定性

在上海宝钢总厂研究室 JCSA-733 电子探针仪上, 时间相差七个月的二次测试数据, 证实晶体的 X 射线分光性能指标没有下降, 晶体的物化性能是稳定的。

2. 机械性能

在弯晶架上几次反复装卸同一片晶体, 没有破裂。弹性弯曲性能, 对晶体的抗弯强度与挠度作了定量比较测试, 证实 TAM 晶体弹性弯曲性能比 PET 好。

3. 线膨胀系数

从 d 值方向的线膨胀系数测试数据看, TAM 晶体的线膨胀系数明显比 PET 小。

六、结 论

TAM 晶体是由我国首先研制成功的 X-射线分光晶体, 工艺简便、成本较低, 是一种具有实用价值的晶体。其各项主要参数都优于目前国内外通常用于 X 射线光谱仪中的 PET 晶体, 作者认为 TAM 晶体可以取代 PET 晶体。

借此机会, 向协助本研究工作的上海冶金所, 上海宝钢总厂研究室, 上海新跃仪表厂, 福

建省中心检验所等单位的有关同志以及本所江日洪、林贤梯、吴镛金、陈长康、赵庆兰、黄依森等同志表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Engin Kendi; *Zeitschrift für Kristallographie*, 1982, 160, 139.
- [2] L. S. Birks; *Electron Probe Microanalysis*, (Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London, 1963), 75.
- [3] Eugene P. Bertin; *Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis*, (New York A Division of Plenum Publishing Corporation 227 West 17th Street, New York, N. Y. 10011, 1975), 938.

A new X-ray analyzer crystal——trihydroxymethylaminomethane

SU GENBO, HUANG GONGFAN AND LI ZHENG DONG

(Fuzian Institute of Research on the Matter Structure, Academia Sinica, Fuzhou)

(Received 20 December 1985; revised 20 February 1986)

Abstract

According to the relation between crystal structure and X-ray diffraction property, a new analyzer crystal——trihydroxymethylaminomethane (TAM) has been prepared. Its was found to have a stable physico-chemical property with characteristics such as mechanical performance, linear expansion coefficient and X-ray diffraction property better than pentaerythritol (PET) crystal commonly used today. It has also been found that the TAM crystal is useful in practical applications.