

## X 射线单色四重聚焦照相机及其应用

郭常霖 郭荣发

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

X 射线单色透射型四重聚焦粉末照相机亦称 Guinier-de Wolff 聚焦相机<sup>[1,2]</sup>。由于聚焦照相法的分辨率高、背景低、可摄取晶面间距很大的衍射线、一次可拍摄四个试样、制样方便和效率高等优点,是 X 射线物相分析及 X 射线衍射数据测定的一种十分有效的方法。我们与上海第二分析仪器厂等单位已联合试制成功了这种聚焦照相机。

### 一、四重聚焦相机的结构

四重聚焦相机由单色器和相机盒等部分组成(图 1)。相机盒按照 Seemann-Bohlin 型聚焦相机原理设计,直径 114.6 毫米。样品架的位置使试样处于相机盒圆周的切线上。X 射线经单色器后衍射线的会聚点 V 也在相机盒圆周上。为使相机盒和单色器中间能放置样品架和观察 X 射线束的荧光屏等装置, V 点离单色器晶体表面中点 Q 的距离 S 定为 220 毫米。

#### 1. 单色器

为了缩短单色器 Q 至 X 射线管焦点 F 的距离 L 以减小总光程,采用可调弯晶不对称型单色器,实际上是一种接近不对称 Johann 型的单色器<sup>[3]</sup>。晶片表面与衍射晶面夹一特定的  $\delta$  角(图 2),晶片弯成一定的曲率半径  $2R$ ,以使晶片中心点 Q、焦点 F 和衍射线会聚点 V 同在半径为 R 的聚焦圆上。

若晶片正处于衍射位置上,则入射线 FQ 及衍射线 QV 与衍射晶面均夹 Bragg 角  $\theta$ 。从图可知

$$\begin{cases} \overline{FQ} = 2R \sin(\theta - \delta); \\ \overline{QV} = 2R \sin(\theta + \delta). \end{cases}$$

所以,若令  $\overline{FQ} = L$ ,  $\overline{QV} = S$ , 则

$$L = S \frac{\sin(\theta - \delta)}{\sin(\theta + \delta)} = S \frac{\sin \gamma}{\sin(\theta + \delta)},$$

其中  $\gamma$  角为入射线 FQ 与晶片中心点 Q 的聚焦圆切线的交角,实际上就是 FQ 与晶片的交角。

鉴于石英晶片优良的弹性性能及很强的衍射能力,我们用石英作单色器晶体。对于石英(10 $\bar{1}$ 1)晶面,间距  $d = 3.34$  埃。根据单色器外

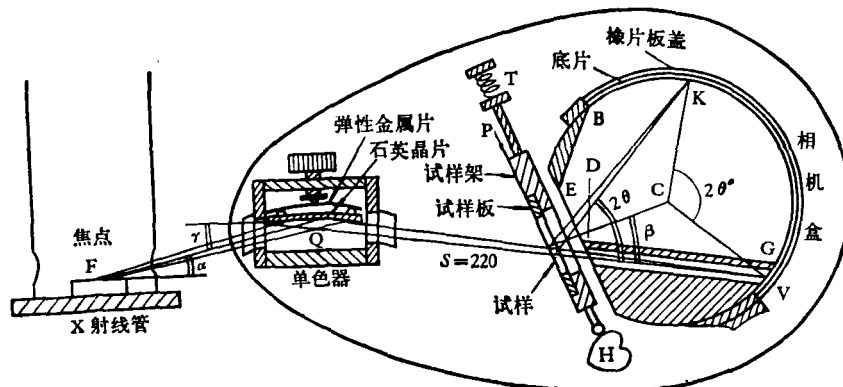


图 1 X 射线单色四重聚焦粉末照相机结构示意图



$\Delta\theta_a$  是在样品的某衍射角  $\theta$  处  $K_a$  双线的衍射角差

$$\Delta\theta_a = \frac{\Delta\lambda_a}{\lambda_a} \cdot \operatorname{tg} \theta.$$

因此底片上某一衍射角  $\theta$  处实际的  $K_a$  衍射双线的分开距离

$$\omega_a = \Delta a \pm \Delta b \\ = r \cdot \frac{\Delta\lambda_a}{\lambda_a} \left[ \frac{S \cdot \operatorname{tg} \theta_a}{r \cdot \cos \beta} \pm 4 \operatorname{tg} \theta \right],$$

式中正号对应于 (+, +) 排列, 负号对应于 (+, -) 排列. 由此可见在不对称透射型聚焦相机情形, 应取 (+, -) 排列, 这时  $\omega_a = \Delta a - \Delta b$ , 比德拜法或衍射仪法都要小得多. 在某一衍射角  $\theta_0$  处,  $\Delta a_0 = \Delta b_0$ ,  $K_a$  双线完全重合, 这时

$$\operatorname{tg} \theta_0 = S \cdot \operatorname{tg} \theta_a / 4r \cdot \cos \beta.$$

根据 de Wolff 对常见化合物衍射数据所作的统计, 最强线出现频度最高的衍射角  $\theta$  约为  $15^\circ$  (对  $\text{CuK}_\alpha$ ), 衍射线最密集的范围也在  $\theta = 15^\circ - 20^\circ$  附近<sup>[2]</sup>. 为使该角度区间  $\omega_a$  为零或接近零 (即  $K_a$  双线重合), 可选  $\theta_0 = 15^\circ$ . 从上式可算得若设  $\beta = 30^\circ$ , 则  $\theta_0 = 14.5^\circ$ , 故一般设计聚焦相机时  $\beta$  可选为  $30^\circ$ .

### 3. 隔板

为了同时拍摄四个试样而衍射又互不干扰, 需要有三块水平隔板, 其中中间的一块隔板是平的, 而上、下两块隔板是特殊的曲面状. 这是因为样品座处每个试样的高度  $h$  约为 4 毫米, 而在底片处每个衍射图的高度约为 8 毫米, 因此衍射线从样品到底片处是向垂直方向上下扩展的. 为使底片上每个衍射图是一个规则的矩形长条, 必须使各隔板的圆周边平行. 可在图 1 的 EB, DG 各作两条斜向上和下的直槽, 其斜度按上述高度的比例及相机直径而定. 将可弯曲的金属薄片插入其中, 并使最后靠近底片处部分金属片弯成水平状态即可. 当然这种弯法迫使金属片成为特殊的曲面.

### 4. 样品座

根据 Seemann-Bohlin 聚焦相机原理, 这里的 X 射线会聚点 V 相当于虚焦点, 样品应恰与相机盒圆 C 相切. 聚焦相机的样品板为有四个

矩形孔的金属板, 一面贴上透明胶纸后可填入一薄层粉末试样 (使 X 射线吸收掉  $e^{-1}$ , 即约 1/3 或约 0.1 毫米厚). 为了让入射 X 射线先透过胶纸后再射到试样上以减少胶纸非晶态物质散射的影响, 样品板应如图 1 放置, 即胶纸面朝向单色器, 试样面朝向相机盒. 为此设计时应使贴胶纸的试样板面 P 与圆 C 相切.

样品座因心形轮 H 的旋转和弹簧 T 的作用, 沿燕尾槽往返平移 (以增加晶粒取向不同的粉末试样衍射的机会). 由于 P 面位置的精度强烈地影响衍射线位置的精度, 因此不但要求样品板厚度、样品座尺寸、燕尾槽等部分加工装配精确, 使 P 面位置误差不大于 0.1 毫米, 而且要求运动部分的材料耐磨.

### 5. 底片盒

用黑纸包围起来的底片弯成圆筒形时, 黑纸要皱折, 使底片不能紧贴盒壁, 影响衍射线位置的精度. 为此, 应避免包围底片, 或仍将相机盒设计成可卸下的, 在 DE 处应加黑纸使相机盒密封不透光, 底片用橡皮矩形带压紧, 这样可直接在暗室中将不包黑纸的底片装入相机, 以保证衍射线位置的准确度.

### 6. 底座

换靶时, 因为  $L, r$  不同, 必须使整个相机作相应的移动和转动. 为此设计了平行于 FQ 方向的平移滑轨和使相机可绕 Q 点旋转的垂直轴. 为了满足 Bragg 衍射条件, 在单色器绕 Q 轴相对 X 光管旋转  $\gamma$  角时, 单色器尚需绕 Q 轴相对底座反方向旋转一个  $\gamma$  角. 因此, 底座总共需要旋转  $2\gamma$  角才能保证满足衍射条件. 在沿 FQ 方向的滑轨和绕 Q 旋转的轴上都标有各靶所需放置的位置所在, 使换靶调节十分方便. 一些聚焦相机<sup>[1,2]</sup> 没有这种设计.

### 7. d 尺

用 d 尺进行物相分析有方便、直观、快速、便于比较等很大的优点<sup>[4]</sup>. 聚焦相机直径 114.6 毫米. 根据 Seemann-Bohlin 聚焦相机原理, 从图 1 可知, 圆心角  $2\theta'$  比圆周角  $2\theta$  大一倍. 所以聚焦相机的分辨率比同直径德拜相机大一倍, 是  $\phi 57.3$  直径德拜相机的四倍,  $\theta$  角  $1^\circ$  相

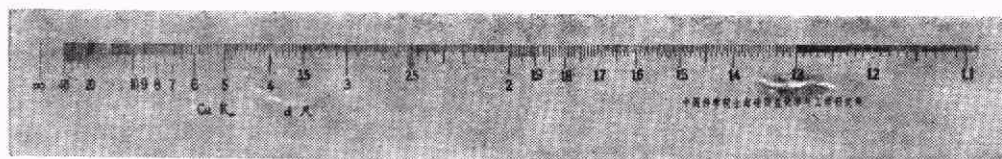


图3 X射线聚焦照相分析用d尺(Cu靶)(制版时约缩小1/3)

当于底片上4毫米。为了充分发挥聚焦相机的这一特点，d尺刻线要密(图3)。

## 二、评价四重聚焦相机性能的方法

评定聚焦相机性能优劣和调节得是否适当的指标包括分辨率、检出极限、 $d$ 值准确度、线形对称性、小角盲区(可摄取的最高 $d$ 值)等项。我们选择了衍射线密集、分布均匀、有很高 $d$ 值

衍射线的四个化合物作为标准样品，以测定这些性能的指标。这四个样品是：

Y型分子筛(Y型钠沸石),  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

L型分子筛(L型钠沸石),  $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\beta$ -氧化铝,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$

罗谢尔盐(酒石酸钾钠),  $\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。其聚焦照相如图4所示。

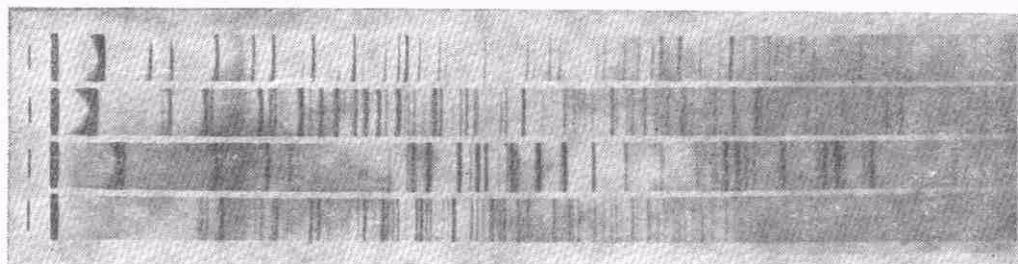


图4 四个标准试样：Y型分子筛、L型分子筛、 $\beta$ -氧化铝、酒石酸钾钠的四重聚焦照相，Cu靶，40千伏，10毫安，5小时

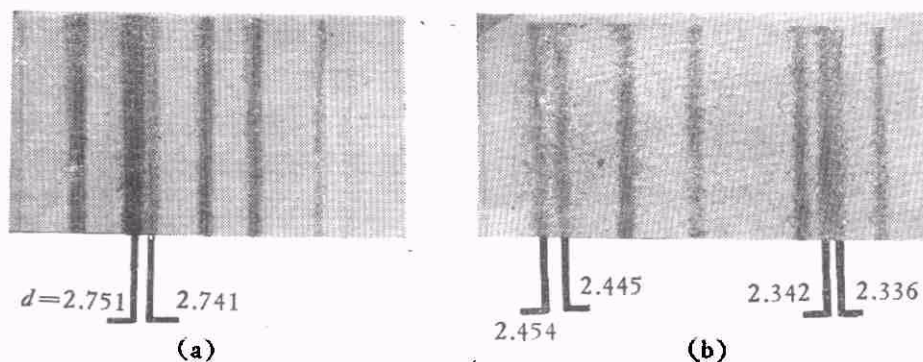


图5 酒石酸钾钠三组十分接近的双线(放大10倍)

### 1. 分辨率

如前所述，聚焦照相机的有效半径大，加上 $K_\alpha$ 双线在较大 $\theta$ 角范围几乎重叠，所以分辨率很高。一般情形下，两衍射线相距约0.15毫米即可分辨，故 $\theta$ 角分辨率为 $0.04^\circ$ 。酒石酸钾钠的 $d = 2.336, 2.342$ ； $d = 2.741, 2.751$ 和 $d = 2.445, 2.454$ 三组双线相距为0.19, 0.22及

物理

0.30毫米(如图5所示)，可作为检验的标准。样品厚度对线宽影响很大，要求分辨率高时，试样厚度要尽可能薄，如约0.1毫米或更薄。

### 2. 检出极限

由于聚焦相机的X射线经单色化，故背景低、峰背比高，对弱线的检出能力比其他方法高。若相机盒加抽真空，去除空气散射的影响，则

效果更好。国际粉末衍射标准委员会的 JCPDS 卡片中酒石酸钾钠是一张标明作为标准的卡片(有机 No. 11-851)<sup>[5]</sup>, 是由衍射仪测定的。我们用聚焦照相法重做, 不但发现较多弱线, 而且该卡片上的晶胞参数和指标化都有误, 应予以取代。我们作了详细的测定, 并用电子计算机计算晶胞参数和进行指标化, 成功地标定了  $d > 1.23$  埃的 141 条衍射线, 衍射数据列于表 2 (为节约篇幅,  $d > 1.815$  埃之线的计算值  $d_{\text{calc}}$  未列出)。其中测定值  $d_{\text{obs}}$  下划线的为 JCPDS 卡片未能检出而遗漏的线,  $hkl$  下划线的为 JCPDS 卡片指标错误之线。原卡片只给出  $d > 2.17$  埃的线, 故比表 2 数据少 70%。酒石酸钾钠属正交晶系, 空间群  $P 2_1 2_1 2$ , 晶胞参数经测定为  $a = 11.918$  埃,  $b = 14.294$  埃,  $c = 6.242$  埃。

### 3. $d$ 值准确度

聚焦照相两衍射线相对距离较准确, 但因前述的样品位置不易严格位于圆周上、底片不易贴紧相机盒壁等原因,  $d$  值的绝对准确度不很高, 特别是四重照相中的上、下两端的衍射照相。  $d$  值准确度以大部分  $\theta$  角区域衍射线位置偏差不大于 0.2 毫米为标准, 这对一般衍射数据测定是够了, 对于要求高精度的工作需加内标。可以用表 2 列出的酒石酸钾钠衍射数据标定, 也可用其他标准如  $\alpha\text{-SiO}_2$ , W, Si 等。但酒石酸钾钠衍射线多, 分布均匀, 有较高  $d$  值, 故较好。

### 4. 线形对称性

聚焦相机的衍射几何决定了低  $\theta$  角部分衍射线成 **】**形, 高  $\theta$  角部分上、下两个衍射图的线是对称倾斜的。相机水平及入射 X 射线经单色器的聚焦调节适当时, **】**线形对称, 高角上、下斜线对称。

### 5. 可摄取的最高 $d$ 值

仪器设计本身决定低角已有一小盲区(图 4 的零标线到衍射图最左端处)。单色器调节适当并限制部分单色器边缘使用区域可使低角度无附加的黑区。这时距零标 4 毫米, 相当  $\theta = 1^\circ$ , 对 Cu 靶,  $d = 45$  埃。但黑区太小, 拍照时间较长, 一般可允许有 1 毫米黑区(图 4), 相当

$\theta = 1.3^\circ$ , 对 Cu 靶  $d = 35$  埃。若无高  $d$  值线, 可加大单色器使用区域, 以缩短曝光时间, 黑区可加大到 4 毫米左右, 对 Cu 靶仍可拍到  $d = 22$  埃的线。

## 三、四重聚焦照相法的应用

与相机直径为 57.3 毫米的德拜照相法相比, 相同试样和条件下聚焦照相所需拍照时间差不多。四重聚焦法一次可摄取四个试样, 故效率高 2—3 倍, 而且分辨率也高 3 倍。如前所述聚焦照相法制样简单、所需试样量少、检出弱线的能力强、四个试样的衍射图易于对比、照片小而易于保存以及可摄取很高  $d$  值的衍射线等优点, 因而是材料研究工作中结构分析的有力手段, 是常规物相分析和微量相鉴定的最好的方法。聚焦照相法还很适用于同系统化合物的系统物相鉴定, 反应产物的分析, 相图和相变的研究, 反应动力学的研究, 结构复杂的粘土矿物、催化剂、新型无机材料和多相混合物等的鉴定和分析。

聚焦照相法因上述优点而对多晶衍射数据的测定和建立粉末衍射标准卡片是极为有用的。我们用聚焦照相法对许多新化合物的衍射数据作了测定<sup>[6]</sup>, 发现不少国际粉末衍射标准卡(JCPDS 卡)的数据有较多的漏线和错误, 应予以取代。可见, 应大力推广聚焦照相法。

在聚焦照相法的应用中应注意几个问题:

### 1. 谐波干扰

X 射线经单色器分光后, 出射线束中除了波长  $\lambda_a$  的辐射外, 还有谐波  $\lambda_a/2, \lambda_a/3, \dots$ , 谐波 X 射线的强度等于该波长处连续谱的强度。因而谐波强度一般只有  $K_a$  主线的百分之一以下, 且因短波所限而无高次谐波。对 Cu 靶, 主要为  $\lambda/2$  干扰。石英单色器谐波强度较强。衍射图中最强数衍射线  $d$  值两倍处出现的弱线就有可能是  $\lambda/2$  谐波的干扰, 应特别注意。不同靶及不同管电压等条件下的 X 射线谱的分布不同<sup>[7]</sup>, 应根据实际连续谱的分布确定谐波干扰程度。图 6 是选择出现较强谐波的实验条件并

表2 酒石酸钾钠的X射线粉末衍射数据

$d_{obs}$	$I/I_0$	$hkl$	$d_{calc}$	$d_{obs}$	$I/I_0$	$hkl$	$d_{calc}$	$d_{obs}$	$I/I_0$	$hkl$	$d_{obs}$	$I/I_0$	$hkl$
7.15	5	020	7.147	<u>2.517</u>	5	421	2.517	1.815	10	{370 233}	1.462	5	{722 750}
6.24	10	001	6.242	2.453	10	302	2.454	1.804	5	262	1.457	8	{363 073}
6.13	20	120	6.129	<u>2.445</u>	12	341	2.445	1.783 B	15	461	1.453	<1	304
5.96	20	200	5.959	2.420	20	312	2.419	1.778	4	143	1.444	7	{382 811}
<u>5.71</u>	2	011	5.720	2.390	10	232	2.391	1.757	8	551	1.435	2	{543 391}
5.50	100	210	5.500	2.351	17	{510 042}	2.351	1.735	3	640	1.427	8	732
<u>5.16</u>	<1	111	5.157	2.342	12	<u>431</u>	2.342	1.718	8	081	1.417	5	273
4.70	8	021	4.701	2.337	5	160	2.336	1.692	10	710	1.401	2	490
4.58	25	220	4.577	2.322	12	322	2.321	1.674	8	{542 641}	1.384 B	4	{760 1101}
4.37	12	121	4.373	2.307	17	142	2.306	1.664	2	612	1.374 B	5	{840 553}
4.31	35	201	4.310	2.288	30	440	2.288	1.659	2	423	1.367	7	491
4.13	8	211	4.127	2.260	7	520	2.261	1.651	13	281	1.358	5	424
3.785	55	031	3.787	2.227	17	{501 061}	2.227	1.642	3	{701 272}	1.351	1	761
3.690	50	221	3.691	2.213	5	260	2.212	1.639	1	343	1.343 B	2	{802 841}
3.575	10	040	3.574	2.200	5	511	2.200	1.631	5	{622 650}	1.337	1	812
3.470	5	320	3.472	2.188	20	{161 242}	2.188	1.626	5	{561 471}	1.333	1	{392 643}
<u>3.420</u>	5	140	3.423	2.176	8	<u>351</u>	2.175	1.618	<1	253	1.323 B	1	{752 283}
3.350	8	301	3.352	2.150 B	1	{402 441}	2.155	1.606	1	433	1.309 B	1	{590 822}
3.265	15	311	3.263	2.133	1	{530 412}	2.132	1.599	13	462	1.297	5	164
3.195	30	231	3.196	2.085	25	261	2.085	1.577	4	{651 381}	1.290	4	{911 444}
3.120	5	002	3.121	2.075	10	152	2.077	1.569	6	372	1.277	2	930
<u>3.100</u>	7	041	3.101	2.062 B	3	{422 450}	2.063	1.569	6	372	1.273	2	0111
<u>3.065</u>	2	240	3.065	2.042	4	360	2.043	1.553	3	163	1.267	1	762
<u>3.050</u>	1	{330 012}	3.051	2.028	17	113	2.029	1.549	10	353	1.263	<1	093
3.035	60	<u>321</u>	3.034	2.013	5	170	2.013	1.538	1	{114 182}	1.256 B	<1	{842 193}
3.000	25	141	3.001	1.997	10	023	1.998	1.532	2	480	1.242	4	{940 105}
<u>2.977</u>	5	400	2.980	1.987	5	252	1.987	1.526	6	{191 660}	1.232	1	{174 780}
2.952	20	112	2.954	1.959 B	5	451	1.959	1.512	1	124	1.227	2	930
2.916	25	410	2.917	1.941 B	10	{361 071}	1.942	1.501	7	282	1.223	2	0111
2.860	13	022	2.860	1.914	8	620	1.914	1.489	5	{291 800}	1.223	1	762
2.780	35	{ <u>122</u> 150}	2.781	1.892 B	10	{502 223}	1.894	1.471	1	124	1.223	1	762
<u>2.765</u>	1	202	2.765	1.877	15	512	1.878	1.471	1	134	1.223	1	762
2.750	100	{241 420}	2.751	1.869	6	162	1.870	1.471	1	134	1.223	1	762
<u>2.742</u>	10	331	2.741	1.860	10	460	1.861	1.471	1	134	1.223	1	762
2.715	30	212	2.714	1.843	7	303	1.843	1.471	1	134	1.223	1	762
2.685	30	401	2.689	1.827	25	313	1.828	1.471	1	134	1.223	1	762
2.656	10	340	2.657	1.814	8	620	1.914	1.471	1	134	1.223	1	762
2.644	8	411	2.643	1.802	10	{062 601}	1.802	1.471	1	134	1.223	1	762
2.610	15	032	2.611	1.794	10	601	1.893	1.471	1	134	1.223	1	762
<u>2.600</u>	5	051	2.599	1.789	10	{541 512}	1.789	1.471	1	134	1.223	1	762
2.577	15	{ <u>222</u> 250}	2.579	1.777	15	512	1.878	1.471	1	134	1.223	1	762
2.550	90	132	2.550	1.769	6	162	1.870	1.471	1	134	1.223	1	762
<u>2.540</u>	30	151	2.540	1.760	10	460	1.861	1.471	1	134	1.223	1	762
<u>2.527</u>	1	430	2.526	1.751	10	460	1.861	1.471	1	134	1.223	1	762



使底片过度曝光下得到的 KCl 和 LiTaO<sub>3</sub> 的衍射图,谐波干扰十分明显。

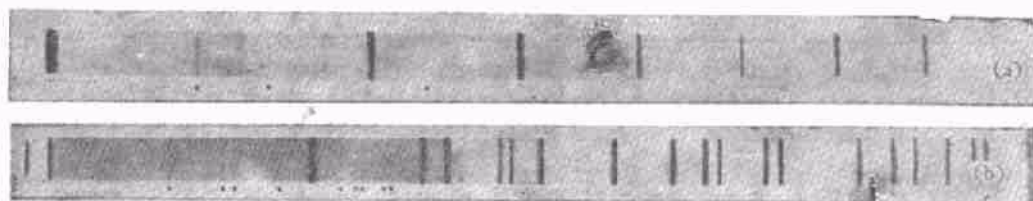


图6 KCl 和 LiTaO<sub>3</sub> 聚焦照相,呈现出谐波干扰(有●号弱线为  $\lambda/2$  谐波引起的线)

(a) KCl 聚焦照相; (b) LiTaO<sub>3</sub> 聚焦照相

当试样晶体存在超结构时,也会在一些主要衍射线  $d$  值的两倍处出现弱衍射线,用聚焦照相法较难区别是超结构还是谐波干扰,应特别小心。

### 2. 非晶态或晶粒细小物相的衍射图

聚焦照相角分离程度大,故非晶态物质或晶粒细小物相的漫散衍射线十分宽化,不如德拜法明显。对含量少的这类物质不易辨认,检出极限较差,所以最好不用聚焦法。

### 3. 择优取向的影响

德拜法试样为细小圆柱样,故对择优取向敏感。而聚焦法试样为片状,故对板择优取向敏感。另外,聚焦法人射 X 射线较垂直穿透试样,为透射型,而衍射仪的衍射为反射型,所以板择优取向试样对两者的影响不同。例如,

具有择优取向的层状化合物石墨、云母、MoS<sub>2</sub> 等,即 (001) 晶面片状取向,衍射仪测定中 (001) 衍射极强,而在聚焦法中则极弱。亦即比起无择优取向试样的 (001) 线,衍射仪法增强,聚焦法减弱甚至消失。这在分析中应特别注意。

### 参 考 文 献

- [1] A. Guinier, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Troisième édition, (1964), 139.
- [2] P. M. de Wolff, *Selected Topics in X-Ray Crystallography*, Ed. J. Bouman, (1951), 154.
- [3] 郭常霖, *物理学报*, 29-9(1980), 1217.
- [4] 郭常霖、唐士鑫, *科学仪器*, 3(1965), 365.
- [5] L. G. Berry, (Ed.), *Index (Organic) to the Powder Diffraction File 1972*, (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).
- [6] 郭常霖等, *物理学报*, 29-2(1980), 247; *科学通报*, 25-10(1980), 826; *硅酸盐学报*, 8(1980), 314.
- [7] 郭常霖, *物理学报*, 29-1(1980), 85.

## 氢喷射器的氢气快速提纯

陈则圣

许孝龙

何 强

(中国科学院武汉物理研究所) (南洋国营汉光电厂) (中国科学院武汉物理研究所)

氢喷射器在正常运转时要求氢气纯度极高,极微量的杂质都会严重影响其性能。若贮存泡中含有分压力为  $10^{-7}$  托的 O<sub>2</sub>,就完全能使喷射器停振<sup>[1]</sup>。而一般工业氢却含有大量杂质,如水蒸气,CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 等,必须经过提纯才能适用。化学提纯程序复杂且纯度不高,本文介绍的用钽银管提纯的方法程序简单,纯度可达 99.99%<sup>[2]</sup> 以上。氢束流量能稳定控制并可迅速改变其大小。除用于氢喷射器外,还可用于要求高纯度氢的核物理实验、氢束流技术及充氢器件等方面。

### 一、提纯器的简单工作原理

获得高纯度氢的方法是用金属薄壁(如钽、镍、铁等)做过滤器,滤去杂质。这些金属薄壁在受热时氢气能渗过去,其它气体渗过去的量极少或不能透过。一个体积的钽可溶解几百体积的氢气,因而氢对钽的渗透率最高。但是用纯钽管有两个困难:(1)钽管在高于 300℃ 时很快形成粗晶格结构,可能造成龟裂漏气;(2)钽仅能和金焊接,与其它金属焊接较困难<sup>[3]</sup>。