

doi:10.3969/j.issn.1001-4616.2017.04.015

X-射线粉末衍射 K 值法测定钴粉中 α -Co 的含量

谢梦雨,戴苏云,沈晓敏,王 冰,李 钢

(南京师范大学生命科学学院,分析测试中心,江苏 南京 210023)

[摘要] 本文通过 X-射线粉末衍射(powder X-ray diffraction, PXRD) K 值法定量分析钴粉中 α -Co 的含量,测定时选用纯 α -Co 作为标样, α -Al₂O₃ 为参比物质,测得 K 值为 4.58,并用此 K 值测定 3 批样品钴粉中 α -Co 的含量,结果较为准确,相对标准偏差分别为 0.49、0.59、1.16,加标回收率分别为 99%、99.43%、99.93%。该方法具有方便快速、简单实用的优点,适用于工厂中不同晶型钴粉的快速定量分析。

[关键词] X-射线粉末衍射, K 值法, 钴粉

[中图分类号] TG146 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2017)04-0093-05

Quantification of α -Co in Cobalt Using K -Value Method of PXRD

Xie Mengyu, Dai Suyun, Shen Xiaomin, Wang Bing, Li Gang

(School of Life Sciences, Nanjing Normal University, Test and Analysis Center, Nanjing 210023, China)

Abstract: K -value method of X-ray powder diffraction was used to quantify the α -Co with the hcp structure in cobalt. In this article, α -Al₂O₃ was chosen to be the reference material while the α -Co with high purity as the standard sample. The results showed that K -value was 4.58 which was used to quantify the α -Co in 3 cobalt samples. The relative standard deviation and the recovery rate of 3 cobalt samples evaluate the accuracy of the K -value method.

Key words: X-ray powder diffraction, K -value method, cobalt

钴(cobalt, Co)具有特殊的理化性质,在硬质合金、陶瓷化工、磁性材料、催化剂及电池领域有广泛的应用^[1-3]。当钴作为一种硬质合金粘结剂时,温度的改变会使其发生同素异构转变,从而影响硬质合金的机械性能^[4-6]。将钴粉进行热处理再冷却至室温时,具有六角密积结构的 α -Co 会向面心立方结构的 β -Co 转变,其转变温度为 400 °C ~ 500 °C^[7]。而在硬质合金中,作为粘结剂的钴粉中 β -Co 的含量越多,其机械性能也越强。为了保证硬质合金的机械性能不因钴粉中 α -Co 的含量过多而受到影响,需要一种实际有效的分析方法测定钴粉中 α -Co 与 β -Co 的含量。而 X 射线衍射法是测定材料中不同晶型的最有效的方法。因此,本文中采用 X-射线粉末衍射 K 值法来定量分析钴粉中 α -Co 的含量。

1 实验

1.1 实验原理

K 值法属于一种特殊的内标法,也称为基体清洗法,具有用样少、各物相互不影响且可将偶然误差降至最低限度的优点,因此被采纳用于定量分析钴粉中 α -Co 的含量。

K 值法的基本公式为:

$$\frac{I_j}{I_i} = K_i^j \frac{w_j}{w_i} \quad (1)$$

当 $w_j = w_i$ 时,式(1)可写为:

收稿日期:2017-04-16.

基金项目:江苏省大型科学仪器设备共享服务平台资助(BZ201403).

通讯联系人:李钢,教授,研究方向:多晶材料的 X 射线衍射分析. E-mail: ligang1@njnu.edu.cn; 王冰,博士,高级实验师,研究方向:多晶材料的 X 射线衍射分析. E-mail: 40388@njnu.edu.cn

$$\frac{I_j}{I_i} = K_i^j \tag{2}$$

$$w_{j0} = \frac{w_j}{1-w_i} \tag{3}$$

式中, I_j 为待测相 j 的特征衍射峰强度(通常选择最强峰,当峰有重叠时选择次强峰); I_i 为参比物质 i 的特征衍射峰强度(通常选择最强峰,当峰有重叠时选择次强峰); w_j 为待测相 j 在被测物质中的百分含量; w_i 为参比物质 i 在被测物质中的百分含量; w_{j0} 为待测相 j 在原样品中的百分含量; K_i^j 为待测相 j 对参考物质 i 的参比强度,又称为 K 值。

在进行定量分析时,首先按 1:1 比例将标样和参比物质均匀混合,经 X 射线衍射仪扫描后计算标样和参比物质的特征衍射峰强度,并代入式(2)求出 K 值(K 值为常数),然后在待测样品中加入已知比例的参比物质并混合均匀,经 X 射线衍射仪扫描后计算标样和参比物质的特征衍射峰强度,代入式(1)和(3)即可求出待测相在原样品中的百分含量^[12]。

1.2 标样和参比物质的确定

1.2.1 α -Co 标样

选用南京寒锐钴业股份有限公司生产的样品,该样品经 X 射线衍射仪扫描,扫描范围为 $20^\circ \sim 100^\circ$ (2θ),并与 PDF(the powder diffraction file)卡片#05-0727 进行比对,结果表明二者完全一致,且无其他杂质相的衍射峰. 衍射图谱如图 1,样品与 PDF 卡片八强峰数据对比如表 1.

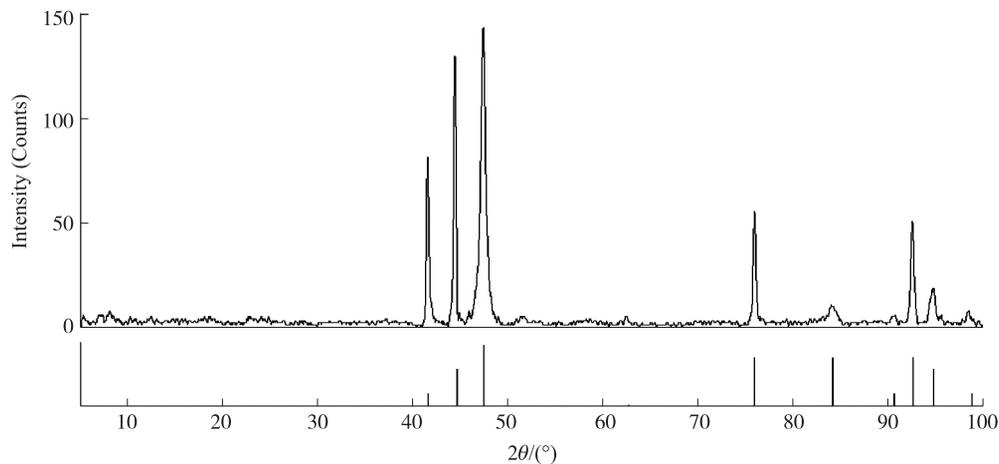


图 1 标样 α -Co 的 X-射线衍射图

Fig. 1 The X-ray diffraction pattern of α -Co

表 1 标样 α -Co 与 PDF 卡片比对表

Table 1 The comparison of α -Co and PDF cards

序号	2θ 衍射角/ $^\circ$		d 值/ Å	
	标样 α -Co	PDF#05-0727	标样 α -Co	PDF#05-0727
1	41.52	41.68	2.17	2.16
2	44.40	44.76	2.03	2.02
3	47.42	47.57	1.91	1.91
4	75.80	75.94	1.25	1.25
5	84.14	84.20	1.15	1.15
6	92.36	92.54	1.07	1.07
7	94.74	94.73	1.05	1.05
8	98.64	98.73	1.02	1.02

1.2.2 参比物质

选取 α - Al_2O_3 作为参比物质,该样品经过 X 射线衍射仪扫描,扫描范围为 $20^\circ \sim 90^\circ$ (2θ),并与 PDF 卡片#10-0173 进行对比,结果表明二者完全一致,且无其他杂质相的衍射峰. 衍射图谱如图 2,样品与 PDF 卡片八强峰数据对比如表 2.

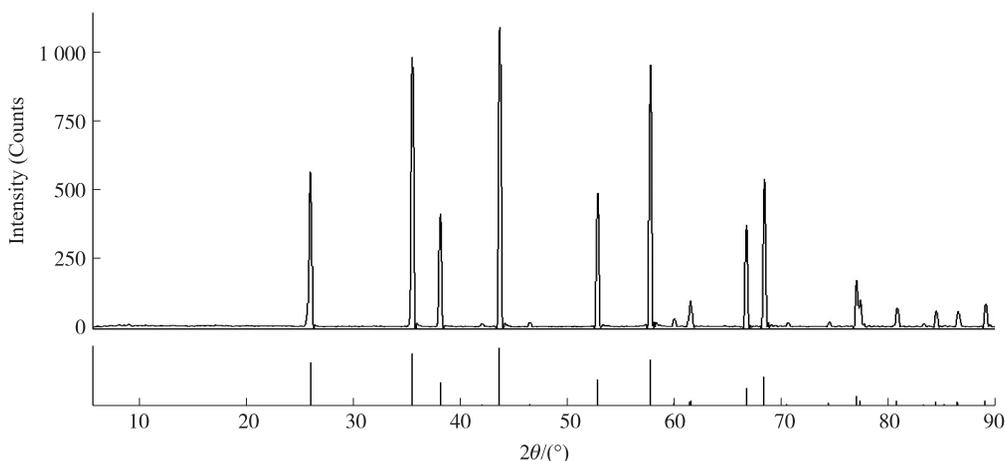


图 2 参比物质 α - Al_2O_3 的 X-射线衍射图

Fig. 2 The X-ray diffraction pattern of α - Al_2O_3

表 2 参比物质 α - Al_2O_3 与 PDF 卡片比对表

Table 2 The comparison of α - Al_2O_3 and PDF cards

序号	2θ 衍射角/(°)		d 值/Å	
	标样 α - Al_2O_3	PDF#10-0173	标样 α - Al_2O_3	PDF#10-0173
1	25.50	25.58	3.49	3.48
2	35.08	35.14	2.55	2.55
3	37.72	37.78	2.38	2.38
4	43.30	43.36	2.09	2.09
5	52.50	52.55	1.74	1.74
6	57.44	57.52	1.60	1.60
7	66.46	66.55	1.40	1.40
8	68.16	68.20	1.37	1.37

1.3 仪器和实验条件

日本理学公司的 D/max-2500VL/PC 型转靶 X 射线粉末衍射仪。

X 射线管电压:40 kV,管电流:100 mA,CuK α 辐射,石墨弯晶单色器,DS=SS=1°,RS=0.3 mm,扫描速度:1°/min,步进间隔:0.02°,扫描范围:35°~55°,扫描方式为步进扫描。

在使用 X 射线衍射仪之前,仪器必须在 40 kV,100 mA 条件下稳定 1 h,工作温度和湿度需保持恒定。

2 实验结果

2.1 试样配制

本实验采用 α - Al_2O_3 为参比物质,首先将 α - Al_2O_3 与样品分别过 200 目筛,保证粉末样品的粒径均匀一致,然后按 1:1 比例称取 α -Co 标样和参比物质 α - Al_2O_3 各 (1.000 0±0.001 0) g,配制成混合样品,将混合样品置于烧杯中,并加入适量无水乙醇超声混匀 30 min. 之后将混合样品滤纸过滤,置于干燥器中 24 h. 24 h 后,将干燥后的混合样品粉末取适量装入样品架,将粉末样品填满样品架并压平压紧,使其表面与样品架表面齐平,最后将其放入 X 射线衍射仪中检测。

2.2 测定 K 值

按以上实验条件将由标样和参比物质混合而成的样品进行 K 值的测定. 具体如下:将已混合均匀的样品制成 3 个待测样,以同样的条件进行 X 射线衍射扫描,依次收集标样和参比物质特征峰的衍射强度,衍射谱图如图 3. 取 $2\theta=35.1^\circ$, $d=2.55 \text{ \AA}$ 处峰为参比物质 α - Al_2O_3 的特征峰, $2\theta=47.6^\circ$, $d=1.91 \text{ \AA}$ 处峰为标准物质 α -Co 的特征峰,并将数据代入式(2)中进行 K 值的计算,取 3 次计算结果的平均值作为 K 值. 本方法测得 K 值为 4.58. 计算结果见表 3.

表 3 K 值计算结果

Table 3 The result of K -value

	$I_{\alpha\text{-Co}}$	$I_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$	$K_{\alpha\text{-Co}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Co}}$
1	25 227	5 551	4.54
2	23 384	5 049	4.64
3	23 549	5 060	4.65

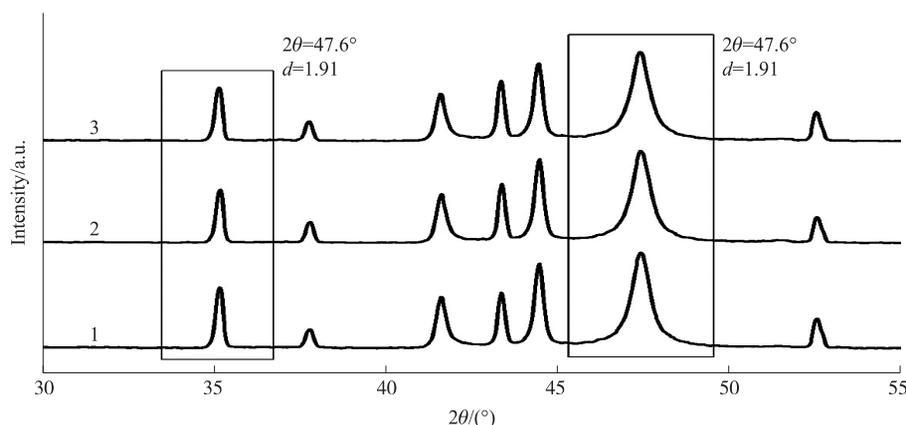


图 3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Co}$ 混合样品的 X-射线衍射图

Fig. 3 The X-ray diffraction patterns of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Co}$

2.3 样品测量

将未知含量钴粉样品 1#、2#和 3#分别与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 按 1:1 比例各称取 $(0.150\ 0 \pm 0.001\ 0)\text{g}$, 按 1.4 的实验方法制取样品并按 1.3 的实验条件进行 X 射线衍射检测, 每个样品平行检测 5 次, 将衍射峰数据代入式 (1) 和 (3) 即可求得未知含量钴粉样品中 $\alpha\text{-Co}$ 的百分含量及质量. 衍射图谱如图 4, 检测结果及精密度实验结果见表 4.

表 4 本实验方法分次测定精密度实验结果 $\alpha\text{-Co}$ (g)

Table 4 The experimental results of accuracy which measured by five times $\alpha\text{-Co}$ (g)

样号	1	2	3	4	5	平均值	RSD/%
1#	0.139 9	0.138 2	0.138 5	0.138 8	0.138 4	0.138 8	0.49
2#	0.149 2	0.147 8	0.148 2	0.149 3	0.147 3	0.148 4	0.59
3#	0.077 2	0.075 1	0.076 4	0.075 2	0.075 7	0.075 9	1.16

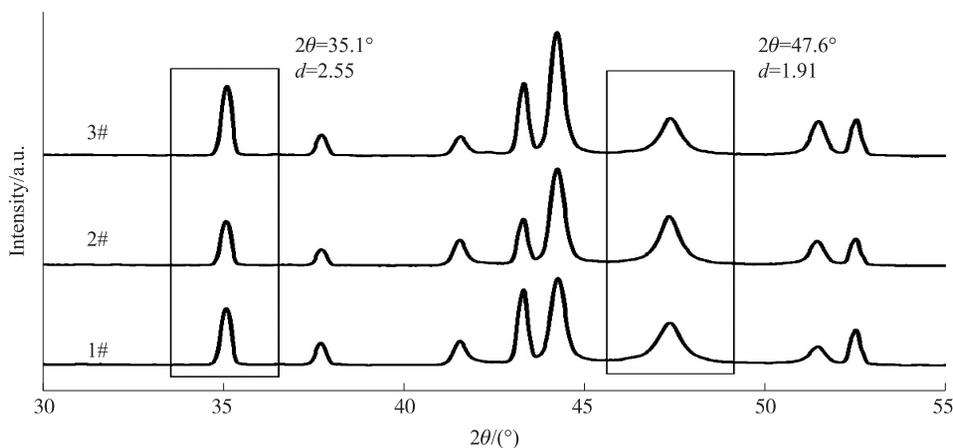


图 4 精密度实验 X-射线衍射图

Fig. 4 The X-ray diffraction patterns of accuracy experiment

2.4 钴粉中 $\alpha\text{-Co}$ 的标准加入回收

根据加标回收率实验方法, 在钴粉中加入 $\alpha\text{-Co}$, 按 1.4 的实验方法制取样品并按 1.3 的实验条件进行 X 射线衍射检测. 衍射图谱如图 5, 实验结果见表 5.

表 5 钴粉中 $\alpha\text{-Co}$ 的标准加入回收($n=5$)

Table 5 The standard added recovery of $\alpha\text{-Co}$ in cobalt($n=5$)

样号	测得值	加入量	加标测的总量					加标测得平均值	回收率/%
1#	0.138 8	0.050 0	0.188 4	0.188 9	0.188 7	0.187 7	0.187 8	0.188 3	99.00
2#	0.148 4	0.070 0	0.217 2	0.217 9	0.218 9	0.218 3	0.217 7	0.218 0	99.43
3#	0.075 9	0.030 0	0.106 2	0.106 0	0.105 9	0.106 0	0.105 6	0.105 9	99.93

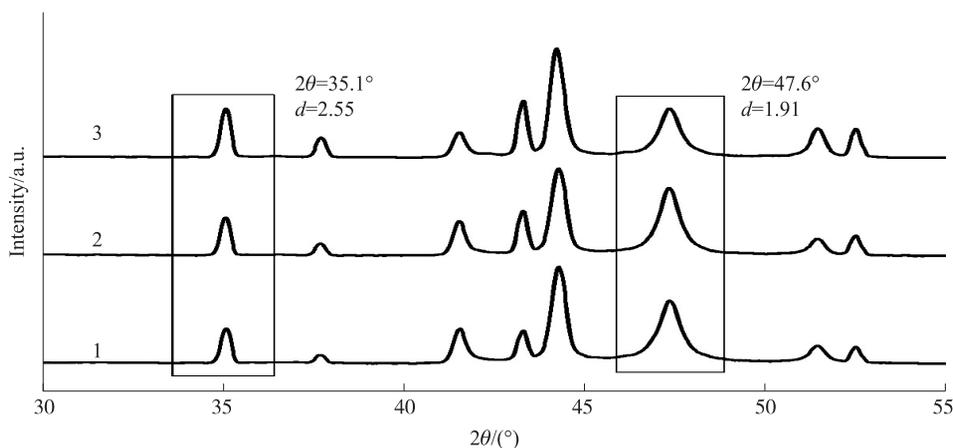


图5 加标回收率实验 X-射线衍射图

Fig. 5 The X-ray diffraction patterns of the standard added recovery experiment

3 结论与讨论

在K值法的计算中,通常选取参比物质和标样的最强峰作为特征峰进行计算,若最强峰有重叠,则选取次强峰.在本实验中,选取 $2\theta=35.1^\circ$, $d=2.55\text{ \AA}$ 处峰为参比物质 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰,此峰为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的次强峰,因 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 最强峰($2\theta=43.4^\circ$, $d=2.09\text{ \AA}$)与 $\alpha\text{-Co}$ 次强峰($2\theta=44.7^\circ$, $d=2.02\text{ \AA}$)有重叠,所以选取 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的次强峰作为特征峰.标准物质 $\alpha\text{-Co}$ 的特征峰为 $2\theta=47.6^\circ$, $d=1.91\text{ \AA}$ 处峰,此峰为 $\alpha\text{-Co}$ 最强峰.

在实验过程中,发现样品超声混匀的时间对样品是否混合均匀有一定影响.在实验2.1中,取3份样品,分别超声混匀10 min、20 min、30 min,并对结果进行计算,发现超声10 min和20 min的样品未混合均匀,3次K值的计算结果误差较大,不适合进行钴粉的定量分析.而超声混匀30 min的样品K值的计算结果较稳定,相对标准偏差较小,所以采用此方法进行K值的测定.另外,使样品的粒径尽量保持一致可使样品混合更均匀并可减小择优取向对实验结果的影响.理论上讲,X射线粉末衍射是对样品微晶大小相同并完全随机分布而言,但这实际上很难满足,尤其是对于针状、片状或棒状的样品.本实验中采用的样品均为较细且均匀的粉末,实验前先将样品过筛保证其粒径的均匀一致性,在制样压片中也注意用力的均匀,尽量减小择优取向对实验结果的影响.此外,样品进行X射线衍射扫描时的扫描速度对计算结果有一定影响.本实验采用 $1^\circ/\text{min}$ 步进扫描,图谱背景波动性小且峰面积计算准确.一般情况下,扫描速度越快则图谱背景波动性较大且峰面积计算不准确.

本文介绍了用X射线衍射K值法测定钴粉中 $\alpha\text{-Co}$ 与 $\beta\text{-Co}$ 的含量百分比.选用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为参比物质,通过测定得到K值为4.58.以此K值对3批待测样品进行测定,结果相对标准偏差分别为0.49、0.59、1.16,加标回收率分别为99%、99.43%、99.93%.文中阐述了制样条件以及试验条件,实测出钴粉的K值并考察了方法的准确度和精度,结果表明,本方法快速准确,简单实用,可用于工厂的大批量分析工作.

[参考文献]

- [1] 罗振勇,刘志宏. 金属钴粉的制备及应用[J]. 粉末冶金工业,2008,18(2):40-45.
- [2] 李艳,林晨光,曹瑞军. 超细晶WC-Co硬质合金用纳米钴粉的研究现状与展望[J]. 稀有金属,2011,35(3):451-457.
- [3] FIGLARZ M,刘金山. 制备金属钴粉新工艺[J]. 中国有色冶金,1987(7):23-27.
- [4] 刘力,姚斌,丁战辉,等. 机械球磨和高压对Co相变的影响[J]. 吉林大学学报(理学版),2006,44(6):952-962.
- [5] SATO H, KITAKAMI O, SHIMADA T. Structure and magnetism of hcp-Co fine particles [J]. Journal of applied physics, 1997,81(4):1 858-1 862.
- [6] 刘慕怡,张玉田,孙金贵,等. 硬质合金钴粘结剂中 $\alpha\text{-Co}$ 的定量相分析方法[J]. 物理测试,1986(3):36-38.

(下转第102页)

可能与注射部位以及番红花对植物生长调节剂的吸收特性有关。至于在番红花花芽分化之前注射植物生长调节剂的效果,将有待于进一步的研究。另外,植物生长调节剂虽然能引起内源激素的变化,但是同时它也打破了植物各器官之间内源激素的分配,从而引起植物生长发育方向的不确定,本研究采用3种植物生长调节剂组合施用的方式,为生长调节剂调控番红花生长研究提供了一定的理论依据和实践基础,但3种植物生长调节剂之间具体的交互作用机制尚不清楚,在后期的研究中有待进一步探讨。

综上所述,通过植物生长调节剂对番红花进行花期调控是可行的,在有效调控花期和保障产量的前提下, $A_2B_3C_1$ 组合浸泡球茎效果最佳; $a_2b_3c_1$ 组合注射植物生长调节剂效果最佳。番红花花芽分化以及开花的顺利完成,完全取决于球茎内部各类生理生化反应的调控,所以掌握番红花球茎内各种变化的规律性以及各内源激素之间的平衡关系,对科学有效地调控番红花花期至关重要。

[参考文献]

- [1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(2015)[M].北京:中国医药科技出版社,2015.
- [2] DEO B. Growing saffron-The world's most expensive spice[J]. Crop & Food Research,2003,20:1-4.
- [3] 裴鉴,丁志遵.中国植物志[M].北京:科学出版社,1985.
- [4] 饶君凤,王根法,吕伟德.浙江省西红花“二段法”优质高产栽培技术研究[J].安徽农业科学,2012,40(9):5214-5215.
- [5] ZHANG H F,WEI Q C,LI C Z,et al. Comparative proteomic analysis provides insights into the regulation of flower bud differentiation in *Crocus sativus* L.[J]. Journal of food biochemistry,2016,40:567-582.
- [6] 何钟佩.植物激素生理及化学控制[M].北京:中国农业大学出版社,1997.
- [7] 王磊,赵九洲,汤庚国.几种植物生长调节剂对石蒜生理生化特性的影响[J].南京林业大学学报(自然科学版),2004,28(4):39-42.
- [8] 盛利,陈莉,吴稚斐,等.植物生长调节剂对盆栽康乃馨花期调节与生长的影响[J].河北农业科学,2009,11(3):34-35.
- [9] 张宁宁,邵和平,曹荣祥,等.卡特兰花期调控研究进展[J].江苏农业科学,2013,41(7):176-178.
- [10] 张衡锋.番红花开花机制及施肥效应的研究[D].南京:南京林业大学,2016.
- [11] BAGHALIAN K,SHESTAMAND M S,JAMSHIDI A H. Genetic variation and heritability of agro-morphological and phytochemical traits in Iranian saffron(*Crocus sativus* L.)populations[J]. Industrial Crops and Products,2010,31:401-406.

[责任编辑:黄敏]

(上接第97页)

- [7] 郝建民,刘寿荣. Co相变的X射线衍射研究[J].金属学报,1994,30(13):45-48.
- [8] GANGOPADHYAY S,HADJIPANAYIS G C,SORENSEN C M. Magnetism in ultrafine Feand Co particles[J]. IEEE transactions on magnetics,1993,29(6):2 602-2 607.
- [9] UVAROV V,POPOV I. Development and metrological characterization of quantitative X-ray diffraction phase analysis for the mixtures of clopidogrel bisulphate polymorphs[J]. J Pharm Biomed Anal,2008,46:676-682.
- [10] HESTNES K H,SØRENSEN B E. Evaluation of quantitative X-ray diffraction for possible use in the quality control of granitic pegmatite in mineral production[J]. Miner Eng,2012,39:239-247.
- [11] 许桂花,姚艳红,李承范. X-射线衍射K值法测定硅灰石矿中方解石的含量[J].长春师大学报(自然科学版),2006,25(12):41-43.
- [12] 黄继武,李周.多晶材料X射线衍射—实验原理,方法与应用[M].北京:冶金工业出版社,2012.

[责任编辑:黄敏]