

电感耦合等离子体质谱法测定 氮化铝纳米粉中单质铝

杨永明^{1,2}, 葛 宁^{1,2}

1. 中核北方核燃料元件有限公司, 内蒙古 包头 014035;
2. 中核反应堆辐照特种元件制备工艺重点实验室, 内蒙古 包头 014035

摘要: 放射性核素¹⁴C应用十分广泛, 国内逐步实现¹⁴C的自主化生产。氮化铝粉末是制备¹⁴C的主要原料。氮化铝中单质铝会直接影响¹⁴C靶件在核反应堆内运行安全和质量。根据氮化铝不溶于酸的特点, 采用硝酸、盐酸、硫酸分别考察了氮化铝纳米粉中单质铝的溶解效果。发现上述酸能够溶解少量的氮化铝粉末, 而且还有少量粉末颗粒能够在溶液中悬浮, 对单质铝的检测产生严重干扰。采用置换法对单质铝进行选择溶解, 并用滤膜器分离悬浮的氮化铝粉末, 解决了少量氮化铝溶于酸溶液和氮化铝纳米粉颗粒悬浮对单质铝检测的干扰。采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)建立了氮化铝纳米粉中单质铝的检测方法, 线性范围在10~100 μg/g, 相对标准偏差为3.8%(n=6)。使用高纯氧化铝粉末验证建立的检测方法, 置换效率能达到96%~98%。

关键词: ¹⁴C靶件; 氮化铝; ICP-MS; 单质铝

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2024)05-0468-05

doi: 10.7538/hhx.2024.46.05.0468

Determination of Elemental Aluminum in Aluminum Nitride Nanometer Powder by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

YANG Yong-ming^{1,2}, GE Ning^{1,2}

1. China North Nuclear Fuel Co., Ltd, Baotou 014035, China; 2. China National Nuclear Corporation Key Laboratory on New Materials Research and Application Development, Baotou 014035, China

Abstract: ¹⁴C, a radionuclide, which is widely used in all works of life, such as medical research and determination of PM2.5, has been realized autonomous production in China. It relied on imports, which was expensive and unstable supply in the past time. At present, Qinshan Nuclear Power has started ¹⁴C production to completely solve the problem of the serious shortage of ¹⁴C independent supply in China. Aluminum nitride powder is the main raw material for the preparation of ¹⁴C, whose elemental aluminum directly affects the safety and quality of ¹⁴C isotopic targets in nuclear reactors. Aluminum nitride is very stable in an inert high temperature environment. But a lot of elemental aluminum will react with water producing hydrogen in a high temperature environment which can result in the expansion of component rods or it will react with cladding tubes producing hydrogen embrittling effect, and these can affect the quality of ¹⁴C isotopic target. According to the characteristic of aluminum nitride insoluble in acid, this

study researched different dissolution effect of elemental aluminum in aluminum nitride nano-powder by nitric acid, hydrochloric acid and sulfuric acid. It was found that the above mentioned acid can only dissolve a small amount of aluminum nitride powder, and there was a small amount of aluminum nitride powder suspending in solution, which would seriously interfere the determination of elemental aluminum. At present, microwave digestion, laser ablation, X-ray fluorescence and other methods are used to dissolve or determinate aluminum nitride, but they are not suitable for the determination of elemental aluminum. The determination of elemental aluminum is generally used in pharmaceutical, soil, tea and other samples, but most of the aluminum in the above samples exists as an impurity element, or aluminum is combined with organic matter, which is easy to separate from elemental aluminum. However, it is difficult to achieve complete separation of elemental aluminum(unbound elemental aluminum) and the aluminum nitride matrix in the aluminum nitride powder. This study used replacement reaction to selectively dissolve elemental aluminum. Then the suspended aluminum nitride powder was separated by filter membrane filter. By this method, it could solve the determination interference to elemental aluminum. This study established the determination of elemental aluminum in aluminum nitride nanoparticles by inductively coupled plasma mass spectrometer(ICP-MS), which has the advantages of low determination limit, high accuracy, fast determination speed and small matrix effect. This method's linear range is 10-100 $\mu\text{g/g}$ and the relative standard deviation is 3.8%($n=6$). Using high purity alumina powder to verify the established determination method, the dissolution efficiency can reach 96%-98%.

Key words: ^{14}C target; aluminum nitride; ICP-MS; elemental aluminum

^{14}C 应用十分广泛,可以用于医药研究、PM2.5 检测等各个方面^[1],但目前国内 ^{14}C 供应全部依赖进口,价格昂贵且稳定供应得不到保障。目前,秦山核电站已经启动 ^{14}C 批量化生产,彻底解决了我国 ^{14}C 自主供给严重短缺的问题。 ^{14}C 采用 ^{14}C 靶件辐照后获得,其中氮化铝作为 ^{14}C 的碳源,是生产 ^{14}C 靶件的主要原料。氮化铝在惰性的高温环境中非常稳定^[2],但其中如果存在较多的单质铝,在高温环境中则会与水反应产生氢气,导致元件棒发生膨胀,同时也可能与包壳管发生氢脆效应,影响 ^{14}C 靶件产品质量。因此需要对氮化铝粉末中单质铝含量进行准确测定。氮化铝作为陶瓷材料应用广泛,已经有很多文献报道其杂质检测研究^[3]。但氮化铝作为陶瓷材料应用时不需要考虑单质铝(未结合的单质铝)的影响,目前氮化铝的相关检测方法中未见有氮化铝中单质铝的检测报道。

目前采用微波消解^[3]、激光烧蚀^[4]、X 荧光^[5] 等方式溶解或检测氮化铝,但均不适于其中单质铝的检测。目前已有针对药剂^[6]、土壤^[7]、茶^[8] 等样品中单质铝的检测方法,但上述样品中仅有少量单质铝或者单质铝很容易与结合态铝分离,容易直接测定。而在氮化铝粉末中单质铝和氮化

铝基体分离难度大,很难做到完全分离。测定高铝缓释脱氧剂^[6] 中金属铝时,用 $\text{Fe}(\text{III})$ 与单质铝发生置换反应,单质铝转换为 $\text{Al}(\text{III})$ 进入溶液,使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定铝含量,测定下限为 10%,样品用量为 0.25 g。由于氮化铝粉末中铝含量在 100 $\mu\text{g/g}$ 以下,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法具有检出限低、准确度高、检测速度快、基体效应小等优点^[9],且其检测铝含量技术较为成熟,因此本工作拟采用 ICP-MS 检测氮化铝中单质铝含量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NexION 300X 电感耦合等离子体质谱仪,美国 PE 公司;BSA124 型电子天平,精度 0.1 mg,赛多利斯公司;磁力搅拌器,上海雷磁。

单元素标准储备溶液:铝、铈质量浓度均为 1000 mg/L。配制铝系列标准溶液,质量浓度分别为 10、20、40、80、100 $\mu\text{g/L}$ 。

氮化铝纳米粉,纯度不低于 99.9%,无锡贝科;高纯铝粉,纯度不低于 99.9%,新疆众和;氩气纯度为 99.999%,大连大特气体有限公司;硫酸铁,优级纯,科密欧化学试剂有限公司,配制成

4 g/L 溶液; 硝酸、盐酸、硫酸, 优级纯, 科密欧化学试剂有限公司; 针筒式滤膜过滤器, 孔径 0.22 μm , Millipro 公司; 实验用水为超纯水, 电阻率不低于 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

1.2 ICP-MS 仪器工作参数

射频功率, 1600 W; 冷却气流速, 15 L/min; 雾化器流速, 0.89~0.96 L/min; 辅助气流速, 0.2 L/min; 标准模式; 镍合金采样锥、截取锥, 铝合金超截锥; 样品重复测定次数为 3 次; 内标核素为 ^{103}Rh 。

1.3 实验方法

称取 0.1000 g 氮化铝纳米粉, 置于 150 mL 烧杯中, 加入 5 mL 去离子水和 1.0 mL 硫酸铁溶液, 常温下搅拌 40~50 min。然后将溶液转移至 100 mL 容量瓶中, 并用水冲洗烧杯及搅拌子 2~3 次, 将冲洗后的溶液转移至容量瓶内, 定容摇匀。移取 10 mL 溶液通过针筒式滤膜过滤器过滤, 采用 ICP-MS 测定滤液中铝含量, 随同样品做空白实验。

2 结果与讨论

2.1 氮化铝溶解

氮化铝是一种耐高温、抗腐蚀、性质较稳定的材料^[10], 在敞开式溶解条件下加热只溶于浓磷酸^[11]或强碱溶液^[12], 而单质铝易溶于稀硫酸、硝酸、盐酸、氢氧化钠和氢氧化钾溶液。为准确检测氮化铝中单质铝含量, 需要使铝完全溶解, 且氮化铝不会溶解。依据氮化铝和铝的溶解差异, 分别使用不同浓度的硝酸溶液、盐酸溶液、硫酸溶液对氮化铝中的铝进行溶解。

称取 0.100 g 氮化铝纳米粉样品, 分别加入 3 mL 不同体积分数 (φ) 的硝酸、盐酸、硫酸在 200 $^{\circ}\text{C}$ 电热板下溶解, 取下转移定容至 100 mL 容量瓶中, 使用 25 μm 微孔滤膜将溶液过滤, 检测滤液中铝含量, 检测结果 ($n=3$, 取平均值 \bar{w}) 列入表 1。按测定结果计算得到样品中铝含量达到 10000~20000 $\mu\text{g/g}$,

表 1 不同体积分数的酸溶解氮化铝后溶液中铝含量

Table 1 Aluminum content in solution of aluminum nitride dissolved by different concentrations of acids

$\varphi/\%$	$\bar{w}(\text{Al})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		
	硝酸	盐酸	硫酸
10	9261	13186	5332
20	18633	19376	11326
30	18112	-	16531

注: -代表超出仪器检测范围, $n=3$

且随硝酸、盐酸、硫酸的浓度增加而明显增大, 但烧杯内样品未观察到明显反应现象。而实验使用氮化铝粉末纯度在 99.9% 以上, 测定结果与原料不符。因此溶液中铝离子不完全来自于单质铝, 分析原因可能有三种: (1) 氮化铝纳米粉进入溶液, 在 ICP 火焰中电离; (2) 有氮化铝溶解于酸溶液; (3) 水溶性铝盐进入溶液。准确检测氮化铝中单质铝, 需要消除其他铝离子的干扰。

2.2 氮化铝悬浮颗粒过滤

采用的氮化铝粉末粒度不大于 500 nm, 溶解过程中粉末颗粒容易进入溶液形成悬浮颗粒, 同时粉末中存在可溶性铝盐, 也会进入溶液。质谱仪在检测过程中其电离温度可达到 8000 K, 在此温度下氮化铝可能被电离成为铝离子, 从而引入铝本底。对氮化铝纳米粉末使用水浸取, 然后比较针筒过滤器过滤前后溶液中铝离子含量, 考察过滤分离氮化铝纳米粉末的效果, 不过滤和过滤 1、2、3、4 次后溶液中铝离子质量浓度 ($\rho(\text{Al}^{3+})$) 分别为 4598、826、115、20、22 $\mu\text{g/L}$ 。结果表明, 氮化铝颗粒会进入溶液, 形成悬浮颗粒, 影响铝离子检测, 必须过滤颗粒消除其干扰。采用针筒过滤器过滤至少三次能够消除氮化铝粉末颗粒对铝离子干扰。过滤后 $\rho(\text{Al}^{3+})$ 仍约为 20 $\mu\text{g/L}$, 将滤渣再用水浸取, 过滤后测得 $\rho(\text{Al}^{3+})=0.7 \mu\text{g/L}$, 这与水溶液的 $\rho(\text{Al}^{3+})$ 接近, 因此过滤后水溶液中剩余铝离子为氮化铝中水溶性铝盐引入。该离子不属于活性铝, 可以采用样品对照实验扣除本底, 即需称取 0.1 g 氮化铝样品, 加入 5 mL 水, 以此作为样品空白, 在检测过程中将样品空白中的铝含量去除, 即去除水溶性铝盐中的铝含量。

2.3 溶解氮化铝引入铝离子

采用硝酸溶液浸取氮化铝粉末, 然后比较针筒过滤器过滤前后溶液中铝含量平均值, 考察溶解铝离子来源, 结果 ($n=3$, 取平均值) 列入表 2。根据 2.2 节测定结果分析, 采用针筒过滤器过滤 2~4 次后铝含量约为 3800 $\mu\text{g/g}$, 证明水溶液中铝除悬浮于溶液中的氮化铝颗粒外还有溶于酸中的氮化铝。为得到真实的单质铝, 样品不能使用酸溶解, 需要采用其他方式选择性溶解单质铝。

2.4 置换法溶解

由于氮化铝会与硝酸等反应少量溶解, 无法直接溶解单质铝对其检测, 因此采用置换法^[13]选择性溶解单质铝。根据金属活性及其标准电极

表2 对氮化铝采用不同处理方法后溶液中铝含量

Table 2 Aluminum content in solution of dissolved aluminum nitride by different process modes

处理方式	$\bar{w}(\text{Al})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	处理方式	$\bar{w}(\text{Al})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
未过滤	9261	过滤三次	3894
过滤一次	4039	过滤四次	3871
过滤二次	3842		

注: 过滤处理均采用硝酸浸取, $n=3$ (下同)

电势, 含锌离子或铁离子的试剂适合用于铝置换反应, 本工作选择硫酸铁作为溶解试剂。称取 0.1 g 氮化铝样品, 分别加入 1.0~6.0 g/L 硫酸铁 1.0 mL 溶解后测定铝含量, 结果列入表 3。由表 3 可知: 使用 1.0 g/L 硫酸铁溶液 1.0 mL 已经能够完成所有单质铝的溶解。为使样品中单质铝完全溶解, 选择硫酸铁溶液质量浓度为 4.0 g/L, 溶解时加入 1.0 mL, 可以满足氮化铝中不多于 500 μg 的单质铝完全溶解。

表3 硫酸铁浓度对单质铝溶解的影响

Table 3 Effect of ferric sulfate concentration on dissolution of elemental aluminum

$\rho(\text{硫酸铁})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\bar{w}(\text{Al})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$\rho(\text{硫酸铁})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\bar{w}(\text{Al})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
1.0	26	4.0	28
2.0	26	5.0	27
3.0	27	6.0	28

2.5 反应时间考察

采用磁力搅拌器将溶液与氮化铝粉末充分搅拌, 使其能够充分接触, 另外需要保证足够长的反应时间, 以确保反应完全。将磁力搅拌器搅拌速度调至最大, 加入试剂、去离子水, 随同样品做空白对照实验。反应时间选择 20、30、40、50、60 min, 测得的铝含量分别为 15、26、28、28、28 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。由结果可知: 反应时间在 20~30 min, 铝含量随着反应时间增加而增加, 在 20 min 时, 样品中单质铝与铁离子置换反应不完全, 主要由于氮化铝粉末悬浮颗粒远多于单质铝颗粒, 导致单质铝颗粒与溶液中铁离子接触不充分, 需要反应时间较长; 继续增加反应时间, 铝检测结果几乎保持不变, 最终选取 40~60 min 为最佳反应时间。

2.6 方法检出限及标准曲线

在选定的测定条件下, 对 11 组空白溶液进行测试, 铝含量分别为 1.3、1.0、1.4、1.3、1.2、1.4、1.1、1.2、1.5、1.2、1.5 $\mu\text{g}/\text{g}$, 以其标准偏差的 3 倍作

为方法下限得到铝含量的下限为 0.46 $\mu\text{g}/\text{g}$, 因此方法检测下限定为 10 $\mu\text{g}/\text{g}$, 能够满足检测要求。实验测定线性范围为 10~100 $\mu\text{g}/\text{g}$, 由此绘制标准曲线示于图 1。

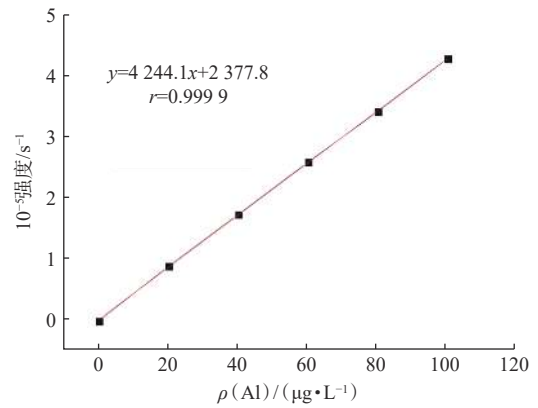


图1 铝浓度标准曲线

Fig. 1 Standard curve of aluminum concentration

2.7 精密度实验

对待测的氮化铝纳米粉末样品, 平行称取 0.1 g 氮化铝 6 组, 采用去离子水和硫酸铁溶液进行样品中单质铝的溶解, 搅拌 50 min 左右。同时进行空白实验, 不加硫酸铁溶解, 消除可溶性铝的本底影响。测量氮化铝纳米粉末中单质铝含量分别为 27、28、26、29、27、28 $\mu\text{g}/\text{g}$, 相对标准偏差为 3.8%。

2.8 高纯铝验证实验

同时使用高纯铝粉开展验证实验。称取 0.1 g 高纯铝粉, 粉末粒度与氮化铝粒度接近, 平行称取 6 个样品, 加入 1 mL 的硫酸铁溶液 (4.0 g/L) 和去离子水, 搅拌 50 min, 然后过滤。测定溶液中铝质量分别为 515、509、523、529、520、523 μg , 可确定在反应时间内能够溶解 509~529 μg 单质铝。证明当单质铝过量的情况下, 硫酸铁置换效率在 94%~98%。

3 结论

采用电感耦合等离子体质谱法研究建立了氮化铝纳米粉中单质铝的检测方法, 得出以下结论。

- (1) 采用置换法对氮化铝粉末中单质铝进行溶解, 消除了常规的溶解方法无法将氮化铝粉末中单质铝与结合铝分离的困难, 实现单质铝的分离;
- (2) 通过过滤分离了氮化铝悬浮颗粒, 消除了基体影响;
- (3) 采用 0.1 g 高纯铝考察硫酸铁对单质铝的

置换效果,置换效率达到94%~98%,置换含量上限达到529 μg 。选择样品与水进行搅拌溶解,对照实验方法扣除可溶性铝盐对单质铝检测的干扰。

以建立的电感耦合等离子体质谱法测定氮化铝纳米粉中单质铝,铝含量的检出限为0.46 $\mu\text{g/g}$,相对标准偏差为3.8%($n=6$)。

参考文献:

- [1] 蓝键,马思琪,李邑柯,等.氮化铝粉末制备与应用研究进展[J].陶瓷学报,2021,42(1):44-53.
- [2] 张智睿,秦明礼,吴昊阳,等.氮化铝粉末制备方法及其研究进展[J].粉末冶金技术,2021,39(4):373-382.
- [3] 邱长丹,墨淑敏,李爱娣,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定高纯氮化铝粉中15种杂质元素的含量[J].理化检验-化学分册,2021,57(12):1110-1114.
- [4] 成健,杨震,廖建飞,等.氮化铝表面激光金属化研究进展[J].表面技术,2022,51(7):77-86,149.
- [5] 刘吉超,汪诚,戴鹏里.基于X射线荧光的扩散渗铝层厚度测量研究[J].核技术,2020,43(2):62-69.
- [6] 刘桂芳,王文焱.ICP-AES法测定高铝缓释脱氧剂中金属铝和三氧化二铝[J].河北冶金,2016(5):32-33,54.
- [7] 周凯红,张立锋,李佳.电感耦合等离子体质谱法测定白云鄂博矿石中15种稀土元素总量及其分量[J].冶金分析,2022,42(8):87-95.
- [8] 母媛.茶多酚和有机酸对茶园土壤铁铝形态转化的影响[D].雅安:四川农业大学,2016.
- [9] 泮秋立,孙潇慧,张廷文,等.分光光度法和电感耦合等离子体质谱法测定粉条中铝含量的结果比较[J].食品安全质量检测学报,2021,12(17):6929-6932.
- [10] 朱九楼.氮化铝粉末的无机表面改性及其烧结制备[D].长春:长春工业大学,2022.
- [11] 徐林炜.AIN粉末的水解行为及抗水解性能研究[D].南昌:南昌大学,2010.
- [12] 张丽,陈雄飞,张力久,等.碱熔融分光光度法测定氮化铝中硅的质量分数[J].当代化工研究,2018(2):13-14.
- [13] 孙志,于晓辉,庄再裕,等.利用置换化学镀制备微米尺度覆银铜粉[J].表面技术,2021,50(5):119-126.