



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

纳米技术 石墨烯粉体中硫、氟、氯、溴、 含量的测定 燃烧离子色谱法

Nanotechnologies - Determination of Sulfur, Fluorine, Chlorine and Bromine Content
in Graphene Flakes - Combustion Ion Chromatography Method

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

(征求意见稿)

XXXX – XX – XX 发布

– XX – XX 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言..... II

引言..... III

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语与定义..... 1

4 原理..... 1

5 试剂和材料..... 1

6 仪器和设备..... 2

7 分析步骤..... 2

8 结果计算..... 3

附 录 A（资料性附录） 测试步骤示例..... 4

附 录 B（资料性附录） 参考谱图..... 5

前 言

本文件按GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本文件由中国科学院提出。

本文件由全国纳米技术标准化技术委员会纳米材料分技术委员会（SAC/TC279/SC1）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

引 言

石墨烯相关二维材料（层数不多于10的碳基二维材料，包括石墨烯、双层石墨烯、少层石墨烯、氧化石墨烯等）具有优异的电学、光学、力学、热学等性能，在学术及工业届都引起了人们广泛的兴趣。硫、氟、氯、溴元素含量是石墨烯粉体品质的重要评价指标。石墨烯粉体中的上述元素来源广泛，如部分石墨烯的生产原料高纯石墨中就含有一定量的氯、硫，氧化还原法制备石墨烯的过程中也可能使用浓硫酸或其他含硫试剂，掺杂处理石墨烯化学改性会引入氟元素、硫元素等。石墨烯粉体中这些元素的含量不仅会直接影响其在电子电气、储能等领域的应用性能，而且会影响相应石墨烯制品的绿色环保回收处理。因此，建立石墨烯粉体中硫、氟、氯、溴含量的标准测定方法，对于评价石墨烯粉体的品质具有重要意义。

燃烧离子色谱基于高温裂解原理，将待测元素转化为卤化氢和氧化态气体，然后采用合适吸收液吸收，直接通过离子色谱检测。该方法作为固体、液体复杂样品的一项新型阴阳离子分析技术，已被广泛应用于环保、电子材料、塑料、矿石、医药等领域的检测。

在本方法中石墨烯粉体中的硫、氟、氯、溴化合物可以在高温富氧环境下转化为卤化物和硫酸盐，经色谱柱分离后，由电导检测器测定各组分的电导率，根据相对保留时间和色谱峰面积进行定性定量分析。采用离子色谱法能够实现石墨烯粉体中硫、氟、氯、溴含量的准确、快速和高灵敏度的测定。

纳米技术 石墨烯粉体中硫、氟、氯、溴含量的测定-燃烧离子色谱法

警告：使用本文件的人员应该有正规实验室工作的实践经验。本方法并未指出与其使用有关的所有安全问题。本文件规定的一些实验过程可能会导致危险情况，使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了石墨烯粉体中硫、氟、氯、溴含量的测定—燃烧离子色谱法

本文件适用于石墨烯粉体中硫、氟、氯、溴含量的测定。

本方法的检出限：硫为1.0 mg/kg，氟为 0.2 mg/kg，氯为 0.4 mg/kg，溴为 0.6 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

在高温环境下，样品于氧气流中裂解燃烧，其中的氟、氯、溴转化为卤化氢气体，硫转化为氧化物气体，接着被双氧水吸收液吸收，分别转化为卤化酸和硫酸溶液。采用离子色谱测定吸收液中的氟离子、氯离子、溴离子和硫酸根含量，然后计算出样品中各元素的含量。

4 试剂和材料

除非另有说明，水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

4.1 双氧水：质量分数 30 %，分析纯。

4.2 无水碳酸钠：分析纯。

4.3 无水碳酸氢钠：分析纯。

4.4 氩气：纯度不低于 99.9 %。

4.5 氧气：纯度不低于 99.5 %。

4.6 硫酸盐标准溶液：1000 mg/L，水基体。

4.7 吸收液的配制：称取 0.333 g 双氧水（4.2）于 1 L 容量瓶中，用水定容至刻度。

5 仪器和设备

5.1 燃烧炉离子色谱仪：包括燃烧炉、电导检测器，配有抑制器，高容量阴离子交换柱，25 μ L 定量环。

5.2 燃烧舟：石英材质。

5.3 分析天平：感量 0.1 mg。

6 分析步骤

6.1 空白试验

将空的燃烧舟置于进样器中，按照6.1.1仪器条件进行测定，记录色谱图。进样多次，直至相邻两次记录的各色谱峰的保留时间和峰面积RSD均小于3%，记录该两次的保留时间和峰面积，其平均值为空白各色谱峰在该色谱条件下的本底值。

6.1.1 燃烧炉离子色谱仪参考条件

a) 载气：氩气，100 mL/min。

b) 反应气：氧气，300 mL/min。

- c) 燃烧室温度：1050 ℃。
- d) 燃烧后保温时间：160 s。
- e) 初始吸收液体积：2.0 mL。
- f) 色谱柱：Metrosep A Supp5（4 mm×150 mm）或性能相当的离子色谱柱。
- g) 柱温：30 ℃。
- h) 淋洗液：含 3.2 mM Na₂CO₃ 和 1.0 mM NaHCO₃ 的水溶液。
- i) 淋洗液流速：0.7 mL/min。
- j) 抑制器：自动连续再生化学抑制器或等效抑制装置。
- k) 检测器：电导检测器。
- l) 检测池温度：30 ℃。

6.1.2 标准曲线绘制

6.1.2.1 氟化物标准中间液：移取1.0 mL氟化物标准储备液（1000 mg/L），加水定容至10 mL。

6.1.2.2 氯化物标准中间液：移取1.0 mL氯化物标准储备液（1000 mg/L），加水定容至10 mL。

6.1.2.3 溴化物标准中间液：移取1.0 mL溴化物标准储备液（1000 mg/L），加水定容至10 mL。

6.1.2.4 移取0.25 mL氟化物标准中间液（100 mg/L）、0.75 mL氯化物标准中间液（100 mg/L）、0.75 mL溴化物标准中间液（100 mg/L）、0.5 mL硫酸盐标准储备液（1000 mg/L）至100 mL容量瓶中，加水定容至刻度，摇匀。以此作为混合标准溶液。按6.1.1给出的参考条件，从低浓度到高浓度依次进样，测定混合离子标准系列溶液的峰面积。以各离子的浓度（mg/L）为横坐标，以峰面积为纵坐标，绘制标准曲线或计算线性回归方程。混合标准溶液的离子色谱图参见附录A。

6.1.3 样品测定

称取5 mg~10 mg试样，于预先在1050 ℃灼烧过的燃烧舟中。按照设定程序，样品由进样器推至燃烧室进行裂解燃烧，燃烧完成所得气体被吸收液吸收。移取定量的吸收液，注入离子色谱系统，以保留时间定性，标准曲线法定量，测定石墨烯粉体中硫、氟、氯、溴的含量。

7 结果计算

按（1）式计算样品中各阴离子的含量：

$$X = \frac{A - A_0 - b}{a} \times f \times \frac{V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中

X——样品中某一目标阴离子的含量，mg/kg；

A——样品某一目标元素的峰面积；

A₀——空白样品中某一目标元素的峰面积；

a——某一目标元素的标准曲线斜率；

b——某一目标元素的标准曲线截距；

f——换算系数。氟：f=1；氯：f=1；溴：f=1；硫：f=0.334；

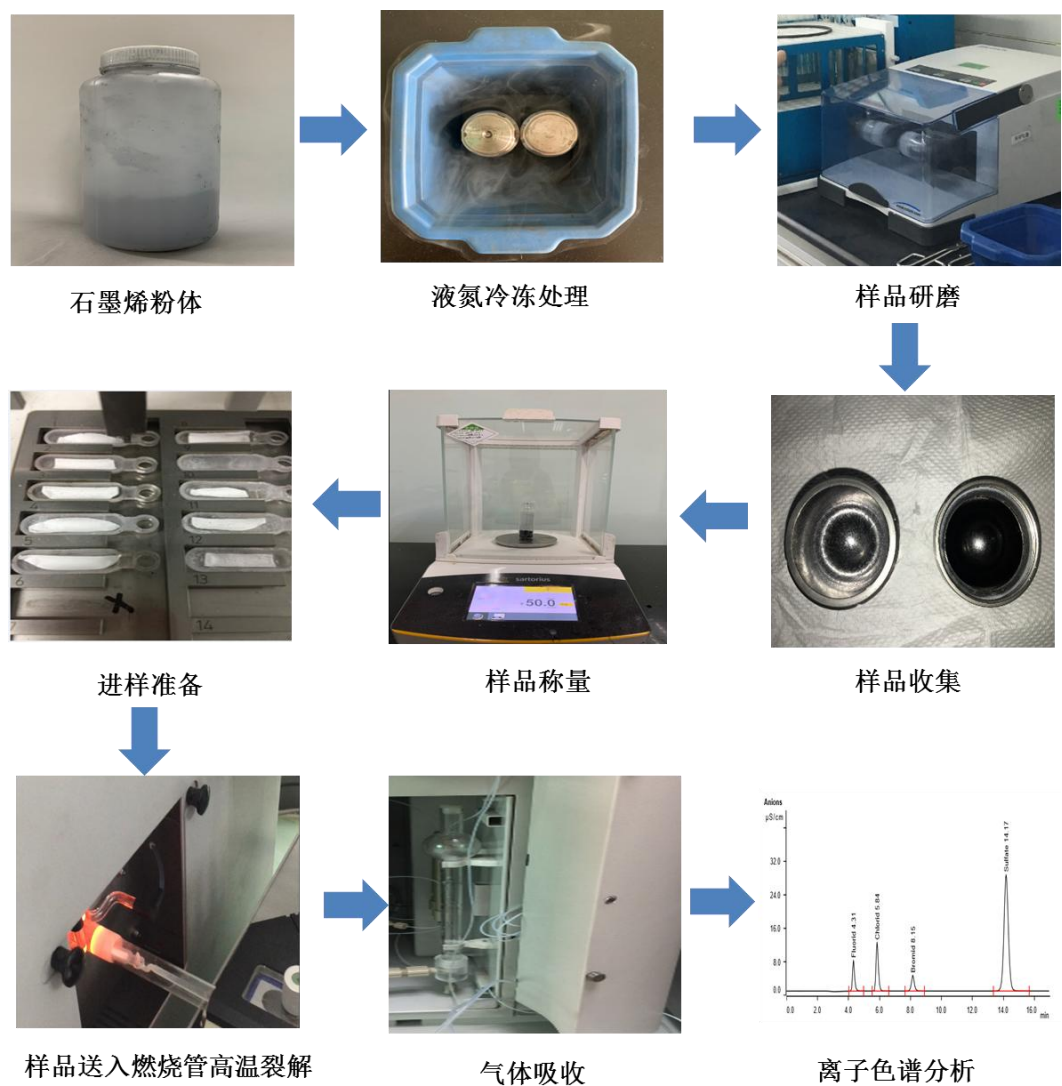
V——吸收管内水的总体积=吸收管预先加入的 2mLH₂O₂+燃烧时补的水+燃烧时加入的 H₂O₂ 吸收液+燃烧后清洗管路用的吸收液体积，mL；

m——样品的称样量，g。

测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留至小数点后一位，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20 %。

附录 A
(资料性附录)
测试步骤示例

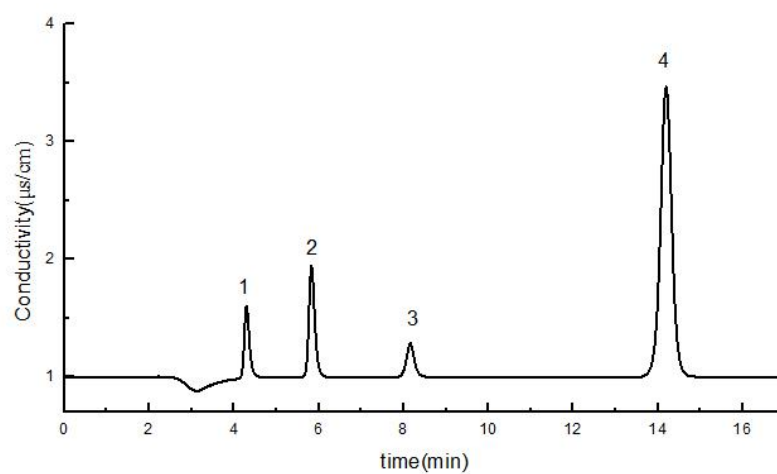
测试操作步骤示例见图A.1。



图A.1 操作步骤示例

附 录 B
(资料性附录)
参考谱图

混合标准溶液典型色谱图见图 B.1。



图A.1 氟化物、氯化物、溴化物、硫酸盐混合标准溶液色谱图
(色谱峰: 1- F^- , 2- Cl^- , 3- Br^- , 4- SO_4^{2-})