



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

纳米技术 石墨烯粉体中水溶性阴离子含量 的测定 离子色谱法

Nanotechnologies - Determination of water-soluble anions content in graphene
powder - 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)

— XX — XX 发布

XXXX — 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 仪器和装置..... 1

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） 仪器条件及色谱图..... 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。石墨烯粉体中残留的水溶性阴离子杂质将对石墨烯产品特定性能造成不良影响。水溶性阴离子种类及其含量是评价石墨烯粉体的一个重要指标，建立石墨烯粉体中阴离子含量测定方法对于检测和评价石墨烯相关产品的品质具有重要意义。

离子色谱作为无机和有机阴、阳离子分析中重要的分析技术，已被广泛应用于水、大气、化工产品、土壤、矿物质、食品等的检测标准。石墨烯粉体中各种水溶性阴离子可以使用一定的溶剂进行提取，经色谱柱分离后，基于带抑制器的电导检测器测定各阴离子组分的电导率，根据相对保留时间和色谱峰面积/峰高进行定性定量分析。采用离子色谱法能够实现石墨烯粉体中水溶性阴离子的准确、快速和高灵敏度的检测。

纳米技术 石墨烯粉体中水溶性阴离子含量的测定 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

本文件规定了离子色谱法测定石墨烯粉体中水溶性阴离子含量的试验方法。

本文件适用于石墨烯粉体中的水溶性氟离子（ F^- ）、氯离子（ Cl^- ）、亚硝酸根离子（ NO_2^- ）、溴离子（ Br^- ）、硝酸根离子（ NO_3^- ）、硫酸根离子（ SO_4^{2-} ）、磷酸根离子（ PO_4^{3-} ）的测定。

本方法的检出限：氢氧根体系下氟离子为0.2 mg/kg，氯离子0.4 mg/kg，亚硝酸根离子2.0 mg/kg，溴离子2.0 mg/kg，硝酸根离子4.0 mg/kg，硫酸根离子2.0 mg/kg，磷酸根离子6.0 mg/kg。碳酸盐体系下氟离子为1.0 mg/kg，氯离子1.6 mg/kg，亚硝酸根离子4.0 mg/kg，溴离子16.0 mg/kg，硝酸根离子4.0 mg/kg，硫酸根离子4.0 mg/kg，磷酸根离子12.0 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

样品中的水溶性阴离子被提取液溶解提取，提取液经过滤净化后，采用离子色谱测定各阴离子含量。外标峰面积法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为符合GB/T 6682规定的一级水。

- 4.1 氟离子标准储备液（1000 mg/L）。
- 4.2 氯离子标准储备液（1000 mg/L）。
- 4.3 亚硝酸根离子标准储备液（1000 mg/L）。
- 4.4 溴离子标准储备液（1000 mg/L）。
- 4.5 硝酸根离子标准储备液（1000 mg/L）。
- 4.6 硫酸根离子标准储备液（1000 mg/L）。
- 4.7 磷酸根离子标准储备液（1000 mg/L）。
- 4.8 滤膜：0.22 μm ，聚醚砜材质，水相。

5 仪器和装置

- 5.1 离子色谱仪：配电导检测器、抑制器及所需附件组成的分析系统，25 μL 定量环。
- 5.2 分析天平：感量 0.1 mg。
- 5.3 超声波清洗机（功率不小于 250 w）。
- 5.4 研磨仪：配置液氮冷冻装置的球磨仪。
- 5.5 螺口带盖玻璃样品瓶：20 mL。

6 分析步骤

在样品测试前，应进行空白试验，确认所用试剂和仪器中不存在离子的干扰。

6.1 测试液的制备

取不少于300 mg样品置于研磨仪的研磨罐中，加盖密封。将研磨罐浸没于液氮中冷却约5 min，迅速将研磨罐安装至研磨仪上研磨30 s至1 min。待研磨罐恢复至室温时，打开并取出样品。

准确称取研磨后的试样50 mg（精确到0.1 mg），置于样品瓶（5.5）中，加入8 mL纯水，加盖后涡旋振荡混匀。将样品瓶置于超声清洗机中超声辅助提取30 min，手动摇匀，放冷至室温，静置分层。使用孔径为0.22 μm聚醚砜薄膜滤器，过滤瓶中上层溶液，收集滤液。再加入2 mL纯水清洗沉淀，使用孔径为0.22 μm聚醚砜薄膜滤器，过滤洗涤液，与之前的滤液合并。该滤液即为测试液。

6.2 空白试验

按上述步骤进行空白试验，除不加入试样外，操作步骤和应用的试剂与试样测定时相同。

6.3 测试

6.3.1 仪器分析条件

使用的仪器不同，最佳分析条件可能不同，因此无法给出测试条件的通用参数。具体实例参见附录B。

6.3.2 标准曲线

混合离子标准溶液：移取0.1 mL 氟化物标准储备液（1000 mg/L）、0.2 mL 氯化物标准储备液（1000 mg/L）、0.5 mL 亚硝酸盐标准储备液（1000 mg/L）、1.0 mL 溴化物标准储备液（1000 mg/L）、1.0 mL 硝酸盐标准储备液（1000 mg/L）、1.0 mL 硫酸盐标准储备液（1000 mg/L）、0.5 mL 磷酸盐标准储备液（1000 mg/L）至50 mL容量瓶中，加水定容至刻度，摇匀。

混合标准溶液工作液：分别移取上述混合标准溶液0.1 mL、2 mL、4 mL、7 mL、10 mL至10 mL容量瓶中，加水定容至刻度，摇匀。以此为混合标准溶液的工作液。

按6.3.1给出的离子色谱仪测试条件，从低浓度到高浓度依次进样，测定各阴离子标准系列溶液的峰面积。以峰面积为纵坐标，各阴离子浓度为横坐标，分别制作校准曲线。典型的混合离子色谱图参见附录A。

6.3.3 试样测定

按6.3.1测试条件测定样品处理后的溶液。根据各阴离子保留时间定性，根据色谱峰面积用外标法定量。

如果待测离子的浓度超出校准曲线的线性范围，则应减少样品量或增加定容体积重新测定。

7 结果计算

按（1）式计算样品中各阴离子的含量，计算结果需扣除空白值：

$$X_i = \frac{(c_i - c_0) \cdot V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中

X_i ——试样中待测离子的含量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

c_i ——样品提取液中待测离子的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

c_0 ——空白样品提取液中待测离子的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

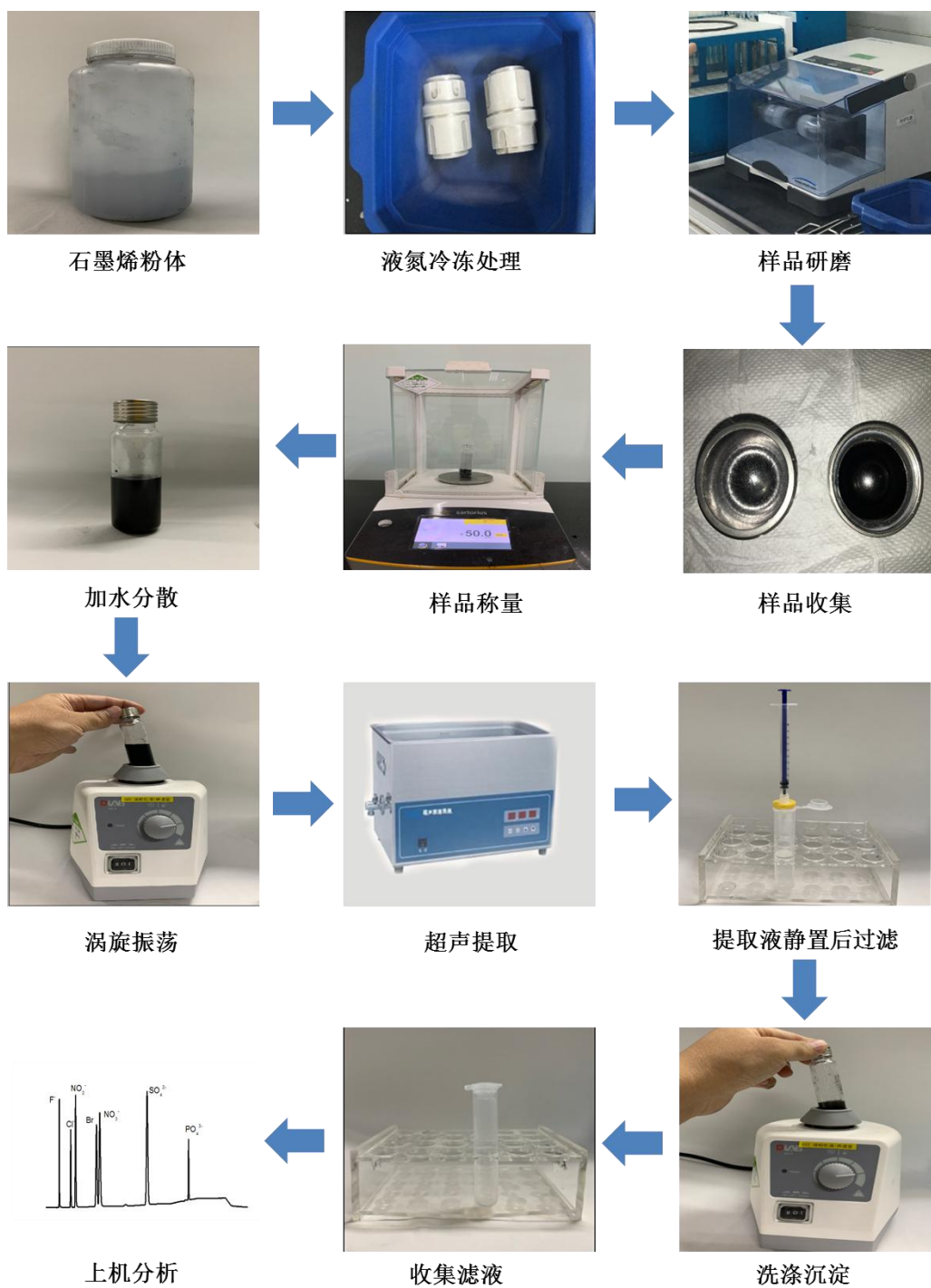
V ——定容体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样的质量，单位为克（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)

仪器条件及色谱图

B.1 由于不同实验采用不同的仪器，因此不能给出色谱分析的通用参数。以下参数已经得到验证。在上述测定条件 I 和 II 下，7 种阴离子的标准溶液典型色谱图见图 B.1 和图 B.2。

B.2 参考条件 I

- a) 色谱柱：IonPac AS11-HC(4×250 mm)，保护柱 AG11-HC(4×50 mm)；
- b) 柱温：30℃；
- c) 淋洗液梯度：0-12 min 8 mmol/L KOH； 12-20 min 8-15mmol/L KOH； 20-25 min 15-40 mmol/L KOH； 25-30 min 40 mmol/L KOH； 30-31 min 40-8 mmol/L KOH； 31-36min 8 mmol/L KOH；
- d) 流速：1.5 mL/min；
- e) 抑制器：抑制电流 149 mA；
- f) 检测器：电导检测器，检测池温度为 30℃；
- g) 进样量：25 μL。

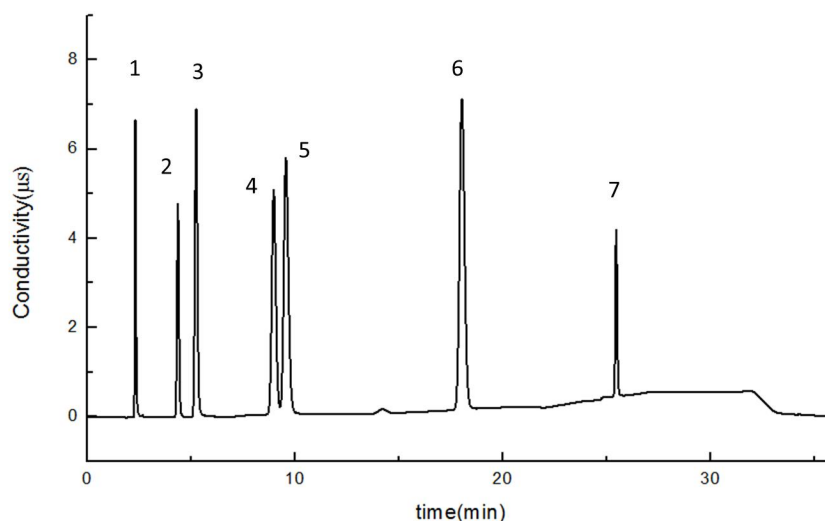


图 B.1 7 种阴离子混合标准溶液典型色谱图 I (峰 1：氟离子；峰 2：氯离子；峰 3：亚硝酸根离子；峰 4：溴离子；峰 5：硝酸根离子；峰 6：硫酸根离子；峰 7：磷酸根离子)

B.3 参考条件 II

- a) 色谱柱：阴离子色谱柱 (Metrosep A Supp 5, 4×250 或 150 mm, 5 μm, 具有季铵基的聚乙烯醇)，阴离子保护柱 (Metrosep A Supp 5 Guard/4.0, 4×50 mm)；
- b) 柱温：室温；
- c) 淋洗液梯度：3.2 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃；
- d) 流速：0.7 mL/min；
- e) 抑制器：化学抑制；
- f) 检测器：电导检测器，检测池温度为 30℃；
- g) 进样量：25 μL。

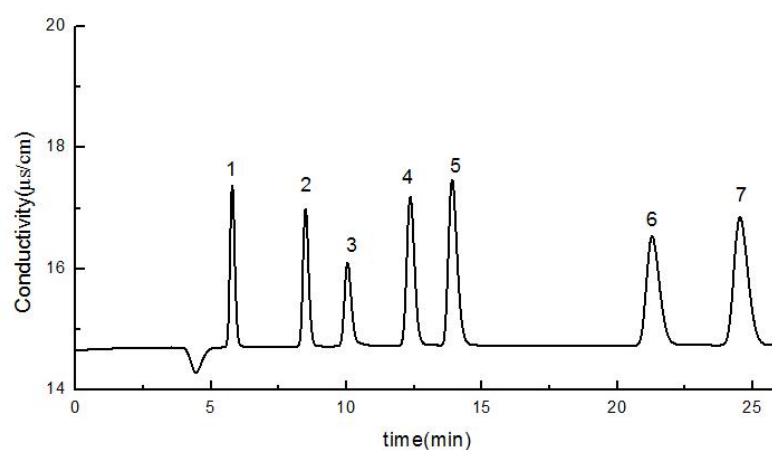


图 B.2 7 种阴离子混合标准溶液典型色谱图 II (峰 1: 氟离子; 峰 2: 氯离子; 峰 3: 亚硝酸根离子; 峰 4: 溴离子; 峰 5: 硝酸根离子; 峰 6: 硫酸根离子; 峰 7: 磷酸根离子)