

团体标准

T/GDASE 0009—2020

石墨烯中碳、氢、氧、氮、硫元素 含量的测定

Analytical method of element for carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen
and sulfur in graphene

2020 - 06 - 01 发布

2020 - 06 - 01 实施

广东省特种设备行业协会 发布

目 次

前言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法提要.....	1
4 试剂、材料及环境条件.....	1
5 仪器.....	2
6 分析步骤.....	2
7 结果计算.....	3
8 精密度.....	4
9 试验报告.....	4

前 言

本标准按照GB/T1.1—2009给出的规则起草。

本标准由广州特种承压设备检测研究院提出，由广东省特种设备行业协会归口。

本标准起草单位：广州特种承压设备检测研究院、广东省特种设备检测研究院中山检测院、北京理工大学珠海学院。

本标准主要起草人：刘娟、黄晖、张永红、王磊、李茂东、王毓、杨麟、钟志强、熊磊、刘斌、何立粮、黎佩珊、许贤顺、莫智麟。

本标准为首次发布。

石墨烯中碳、氢、氧、氮、硫元素含量的测定

1 范围

本标准适用于石墨烯、碳纳米管、石墨、富勒烯的碳、氢、氧、氮、硫元素含量的测定。

本标准规定了用元素分析仪测定碳、氢、氧、氮、硫元素的含量。本标准适用的测定范围：碳0.0004 mg~20.0000 mg；氢0.0002 mg~3.0000 mg；氮0.0001 mg~15.0000 mg；硫0.0005 mg~6.0000 mg；氧0.0002 mg~3.0000 mg。

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 30544.13-2018 纳米科技 术语 第13部分：石墨烯及相关二维材料

JY/T 017-1996 元素分析仪方法通则

SN/T 4764-2017 煤中碳、氢、氮、硫含量的测定 元素分析仪法

3 方法提要

3.1 碳、氢、氮、硫分析

样品中的碳、氢、氮、硫在通入氧气的高温燃烧管（1150℃）中被氧化成二氧化碳、水、氮氧化物和硫化物的混合气体。混合气体由载气带入还原管（850℃），氮的氧化物经过还原全部转化成氮气并直接进入热导检测系统进行测定，而二氧化硫、水蒸气和二氧化碳依次被相应的吸附柱吸附，再依次加热脱附进入过热导检测器，计算机通过检测器响应值和样品重量自动计算出样品中碳、氢、氮、硫含量。

在前一个样品测试完之后和下一个样品进样前进行气体吹扫，减少残留样品气体对后进样的样品测定的影响。

3.2 氧分析

样品在裂解管中高温（1150℃）裂解，氧原子和过量的碳反应生成一氧化碳，进入一氧化碳吸附柱，再次加热后脱附进入热导检测器，计算机通过检测器响应值和样品重量计算出样品氧含量。

在前一个样品测试完之后和下一个样品进样前进行气体吹扫，减少残留样品气体对后进样的样品测定的影响。

4 试剂、材料及环境条件

4.1 试剂

标准物质：国家一级标准或等同于国家一级标准。表1列举了部分用以标定标准曲线的物质，使用者可选取使用也可根据需求另行选择。

4.2 材料

4.2.1 氦气：纯度不低于 99.999%。

4.2.2 氧气：纯度不低于 99.999%。

4.2.3 样品包裹材料：锡制容器（纯度 \geq 99.95%）、银制容器（纯度 \geq 99.95%）、镍制容器（纯度 \geq 99.95%）。

表 1 常用标准物质及其碳、氢、氧、氮和硫的含量

工作模式	名称	分子式	$\omega(C)\%$	$\omega(N)\%$	$\omega(H)\%$	$\omega(S)\%$	$\omega(O)\%$
C、N、 H、S	磺胺	$C_6H_8N_2O_2S$	41.81	16.27	4.68	18.62	-
	磺胺酸	$C_6H_7NO_3S$	41.61	8.09	4.07	18.50	-
	乙酰苯胺	C_8H_9NO	71.09	10.36	6.71	0.00	-
	L-胱氨酸	$C_6H_{12}N_2O_4S_2$	30.00	11.67	5.00	26.67	-
O	苯甲酸	$C_7H_6O_2$	-	-	-	-	26.23

4.3 试验室环境条件

试验室环境温度：(23 \pm 5) °C，相对湿度：30%~50%。

5 仪器

5.1 元素分析仪：一种能同时分析碳、氢、氧、氮、硫元素的仪器设备，由进样器、载气、燃烧管(1150 °C)、还原管(850 °C)、混合气体分离系统、热导池检测器等部分组成。性能要求参照 JY/T 017-1996。

5.2 电子天平：感量 0.01 mg。

5.3 真空干燥箱：室温~200 °C \pm 1 °C 范围内的程控恒温，且真空保压 4 h 后，真空度不高于 133 Pa。

5.4 压片装置：能提供 0 MPa~20 MPa 的压力。

6 分析步骤

6.1 样品制备

6.1.1 取适量试验样品置于真空干燥箱 65 °C \pm 5 °C 干燥 2 h 后停止加热，保持干燥箱真空干燥状态至室温条件。

6.1.2 对于块状和颗粒状样品，置于玛瑙研钵内研磨成粉末，用孔径小于 0.1 mm 的样品标准筛进行筛分，取适量筛下样品备用。对于密度小难于填充的粉末样品，用压片装置待测样品缓慢施压，施加压力 4 MPa~5 MPa，压紧实后贮存于干燥器中备用。

6.1.3 称取 2 mg~20 mg（精确至 0.01 mg）真空干燥后，推荐测碳、氢、氮、硫含量的试验样品置于锡制容器中，测氧含量的试验样品置于银制容器中。可根据需要选取其它材料的容器。

6.2 仪器检查

6.2.1 仪器检漏。检查仪器的气密性，若不堵塞、不漏气，进行后续检测。

6.2.2 空白试验。使用与样品制备中同规格、同批次的包裹容器，对仪器进行连续空白试验，直至各元素的空白响应值低于仪器设计要求的空白值要求。如不能达到请查明原因，重新进行空白试验。

6.2.3 条件化试验。选取与待测样品元素含量接近的样品，进行4次平行试验，舍去第一次测量结果，对后3次试验结果进行计算，各元素的最大偏差值在1.2倍重复性限内，表明仪器稳定，可进行后续试验。否则查明原因，重新进行条件化试验。

6.3 标准曲线拟合

CHNS 模式：选择两种或两种以上种标准物质，通过改变标准物质的称样量，使各元素的绝对含量应覆盖仪器相应的检测范围。拟合方法选择三阶，标定点数不少于20个。

O 模式：选择一种或多种标准物质，通过改变标准物质的称样量，使氧元素的绝对含量应覆盖仪器相应的检测范围。拟合方法选线性，标定点数不少于20个。

6.4 碳、氢、氮、硫的测定

6.4.1 日常校正

选取与待测样品元素含量相近的标准物质，称取适当质量的样品进行5次平行试验，试验结果与标准物质含量进行对比得到比例数值，取5次结果的算术平均值作为日常校正系数。日常校正系数如在仪器规定的范围内可用，超出范围需查明原因，重新标定标准曲线。

6.4.2 待测样品测定

称取适量待测样品，根据进样量设置适当的仪器参数，每个样品进行两次平行试验。

6.5 氧的测定

仪器转换成氧模式，其他操作步骤同6.4.1~6.4.2，每个样品做两次平行试验。

7 结果计算

7.1 漂移校正

选取标准试剂，按照仪器操作步骤进行“漂移校正”，校正系数会自动保存到所使用的方法中，选中测试的样品进行重新计算，得到最后结果。

7.2 感量因子的计算

在标准试剂中某元素的感量因子按式（1）计算：

$$K = \frac{t \cdot m_s}{I_s} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

K —标准样品中某元素的感量因子，mg/mV(mg/mm²)；

t —标准样品中某元素的理论质量分数，%；

m_s —标准样品的质量，mg；

I_s —标准样品的积分值，mV(mm²)。

注1：上述结果可由仪器自动计算出来。

7.3 元素质量分数的计算

元素（碳、氢、氧、氮、硫）的质量分数按式（2）计算：

$$\omega(C\text{或}H、N、O、S) = \frac{\bar{K} \cdot I}{m} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$\omega(C\text{或}H、N、O、S)$ — 碳、氢、氮、氧、硫元素的质量分数, %;

\bar{K} — 平均感量因子 (算术平均值), mg/mV(mg/mm²);

I — 样品的积分值, mV(mm²);

m — 样品的质量, mg。

注2: 上述结果可由仪器自动计算出来。

8 精密度

8.1 分辨率

碳、氢、氮、硫: ≤ 0.0001 mg; 氧: ≤ 0.0002 mg。

8.2 相对标准偏差 (RSD)

碳: $RSD \leq 0.5\%$ (或标准试剂标定值); 氢、氧、氮、硫: $RSD \leq 1\%$ (或 \leq 标准试剂标定值)。

8.3 重复性

在重复性条件下获得的两次测定结果的绝对差不大于这两个测定值的算术平均值的8%。

8.4 再现性

在再现性条件下获得的两次测定结果之差不大于算术平均值的10%。

9 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 本标准编号;
- b) 试样代号和标志;
- c) 送样单位和人员;
- d) 使用仪器型号及试验条件;
- e) 试验结果;
- f) 本试验未作规定的附加操作, 以及能影响试验结果的任何其他因素;
- g) 试验人员及日期。