

元素分析仪法测定石墨烯粉体中碳、氢、氮、硫、氧含量的影响因素探讨

陆瑶, 奚丽萍, 王夷, 杨永强*

江苏省特种设备安全监督检验研究院, 国家石墨烯产品质量检验检测中心(江苏), 江苏 无锡

收稿日期: 2023年9月23日; 录用日期: 2023年10月25日; 发布日期: 2023年11月3日

摘要

石墨烯具有优异的电学、光学、力学、热学等性能, 是我国前沿新材料的重点发展领域。石墨烯粉体作为当前市场上石墨烯材料存在的主要产品形式之一, 在导电材料、储能材料、防腐材料、电热材料、复合材料等诸多领域已获得广泛的研究与应用。目前, 石墨烯粉体因不同的制备工艺与原料等原因, 导致材料碳、氢、氮、硫、氧元素的含量差异较大, 进而直接对其后续应用与改性造成巨大影响。因此, 准确检测石墨烯粉体主要元素含量对其应用具有重要影响。元素分析仪作为一种能够准确测量元素含量设备, 常用来测定石墨烯材料中碳、氢、氧、氮、硫等元素的含量, 但日常测试过程中较少关注样品前处理等因素对测试结果的影响, 因此, 本文重点考察了样品恒重前处理、样品称样量、包裹材料、气体流速等因素对其结果的影响, 并优化推荐了采用元素分析仪法测试石墨烯粉体碳、氢、氮、硫、氧元素含量的测试条件。

关键词

石墨烯, 碳、氢、氮、硫、氧元素测定, 元素分析仪法, 影响因素

The Discussion on the Influencing Factors of Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Sulfur and Oxygen Content in Graphene Powder Determined by Element Analyzer

Yao Lu, Liping Xi, Yi Wang, Yongqiang Yang*

National Graphene Products Quality Inspection and Testing Center (Jiangsu), Special Equipment Safety Supervision Inspection Institute of Jiangsu Province, Wuxi Jiangsu

*通讯作者。

文章引用: 陆瑶, 奚丽萍, 王夷, 杨永强. 元素分析仪法测定石墨烯粉体中碳、氢、氮、硫、氧含量的影响因素探讨[J]. 材料科学, 2023, 13(11): 953-960. DOI: 10.12677/ms.2023.1311104

Abstract

Graphene, with excellent electrical, optical, mechanical, thermal and other properties, is the frontier of our new materials focus on the development of the field. Graphene powder is one of the main product forms of graphene materials in the current market, it has been widely studied and applied in many fields, such as conductive material, energy storage material, anticorrosion material, electrothermal material, composite material and so on. At present, the content of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen in graphene powder varies greatly due to different preparation processes and raw materials, and then directly to its follow-up application and modification of a huge impact. Therefore, accurate determination of the content of major elements in graphene powder has an important effect on its application. As a kind of equipment which can accurately measure the element content, the element analyzer is often used to measure the content of carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen and sulfur in the graphene material, but in the daily testing process, less attention is paid to the influence of sample pretreatment and other factors on the test results, therefore, in this paper, the effects of constant weight pretreatment, sample weighing, packing material and gas flow rate on the results were investigated, the testing conditions of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen in graphene powder by element analyzer were optimized.

Keywords

Graphene, Determination of Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Sulfur and Oxygen Content, Element Analyzer Method, Influencing Factors

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

石墨烯是一类典型的二维纳米材料，具有优异的物理、机械和化学特性，在电子[1]、光子[2]、能量储存[3]、医疗[4]、电化学传感[5]、复合材料等领域具有广阔的应用前景，是各国大力扶持的战略新型材料。

在实际工业生产中，石墨烯原材料产品的主要有两种形式：一是基于化学气相沉积法制备的石墨烯薄膜；二是基于对石墨的化学/物理剥离法制备石墨烯粉体。基于对石墨的化学/物理剥离法制备的石墨烯粉体，因原材料和制备工艺的影响，会不可避免的引入一定量的氢、氮、硫、氧元素，这些元素对其改性和后续应用会产生重要影响。因此，准确测定石墨烯粉体中碳、氢、氮、硫、氧元素的含量至关重要。

目前关于石墨烯粉体中碳、氢、氮、硫、氧元素含量的测定方法较少，制定一种完善的测试方法，有利于不同的生产商和用户进行数据沟通和试验仲裁，这对规范市场秩序、提高我国石墨烯产品质量和生产技术水平具有积极的意义。元素分析法是一种成熟的测定技术，但日常测试过程中较少关注样品前处理等因素对测试结果的影响，本文将重点介绍对元素分析法测定石墨烯粉体中碳、氢、氮、硫、

氧含量的影响因素。

2. 实验部分

2.1. 实验原理

2.1.1. 碳、氢、氮、硫含量的测定

样品中的碳、氢、氮、硫元素在通入高纯氧的高温燃烧管中分别被氧化成二氧化碳、水蒸气、氮氧化物、硫氧化物。以氦气为载体，将这些混合气体通过还原管把三氧化硫还原成二氧化硫，氮氧化物还原成氮气。被检测的不同组分气体由吸附解吸柱或通过合适的吸收方法分离出 CO_2 、 H_2O 、 SO_2 和 N_2 ，再通过适当的检测器检测并分别计算得到样品中各元素的含量。

2.1.2. 氧含量的测定

通过载气将样品送入到高温的裂解管中，含氧化合物在高温条件下发生热裂解反应，然后与碳粉接触发生还原反应，样品中的氧元素被定量地转化为一氧化碳。检测一氧化碳气体的量，换算得到样品中氧元素的含量。

2.2. 主要仪器

元素分析仪：由德国 Elementar 生产，仪器型号：Vario EL cube；检出限：40 ppm；校准符合 JJF 1321 的规定。分析天平：精度分别为 0.001 mg 和 0.1 mg。恒温鼓风干燥箱：最高工作温度 200℃。干燥器：内盛变色硅胶。称量瓶：扁形带盖。

2.3. 主要试剂材料

石墨烯粉体、标准物质(磺胺和苯甲酸，分析纯及以上)。

2.4. 仪器工作条件

2.4.1. 碳、氢、氮、硫测试条件

燃烧炉 950℃~1150℃；还原炉 600℃~850℃；

气体流量：氦气 230 mL/min \pm 30 mL/min；氧气 35 mL/min \pm 3 mL/min；

通气时间：通氧时间不少于 70 s。

2.4.2. 氧测试条件

裂解炉 1000℃~1150℃；

气体流量：氦气 230 mL/min \pm 30 mL/min。

3. 测试方法

3.1. 石墨烯粉体样品干燥

称取混匀后不少于 0.5 g 的待测样品，精确至 0.1 mg，放入干燥箱，在 80℃ \pm 5℃ 下干燥至恒重(两次称量值的质量差 \leq 0.3 mg)，然后将干燥后的样品放入干燥器中备用。

3.2. 仪器校准

按照设备的操作规程分别进行系统空白、系统平衡以及标准物质校准，直至 K 值(校正因子)的范围达到 0.9~1.1。

3.3. 样品测试

- 称取干燥后的样品 1.5~3.0 mg, 精确至 0.001 mg;
- 对称量后的样品进行包裹, 保证样品不泄露, 对于样品中碳、氢、氮、硫元素的测定宜采用锡囊包裹样品, 对于样品中氧元素的测定宜采用银囊包裹样品;
- 将包裹后的样品置于元素分析仪测试;
- 重复上述步骤测试平行样。

$$W_{i,样} = \frac{y_{i,样}}{m} \times K_i \times 100\% \quad (1)$$

式中:

$W_{i,样}$ ——样品中 i (碳、氢、氮、硫、氧) 元素的质量分数;

$y_{i,样}$ ——由校准曲线得到的样品中 i 元素的绝对质量, 单位为毫克(mg);

m ——样品的称取质量, 单位为毫克(mg);

K_i —— i 元素的校正因子。

注: 上述结果可由仪器系统自动计算出来。

4. 结果与讨论

4.1. 石墨烯粉体是否干燥恒重

石墨烯粉体有极大的比表面积, 材料表面可能含有一定量的官能团, 容易吸附空气中的水分, 会造成试验结果的误差。为确定样品是否恒重对结果的影响, 我们分别选择了物理剥离法制备的石墨烯粉体和化学插层法制备的氧化石墨烯粉体进行了验证。称取混匀后的石墨烯粉体样品和氧化石墨烯粉体各 1.000 g, 放入干燥箱, 在 80℃ 下干燥 3 h 至恒重(两次称量值的质量差 ≤ 0.3 mg), 恒重前后的样品测定结果如图 1、图 2、表 1 所示。

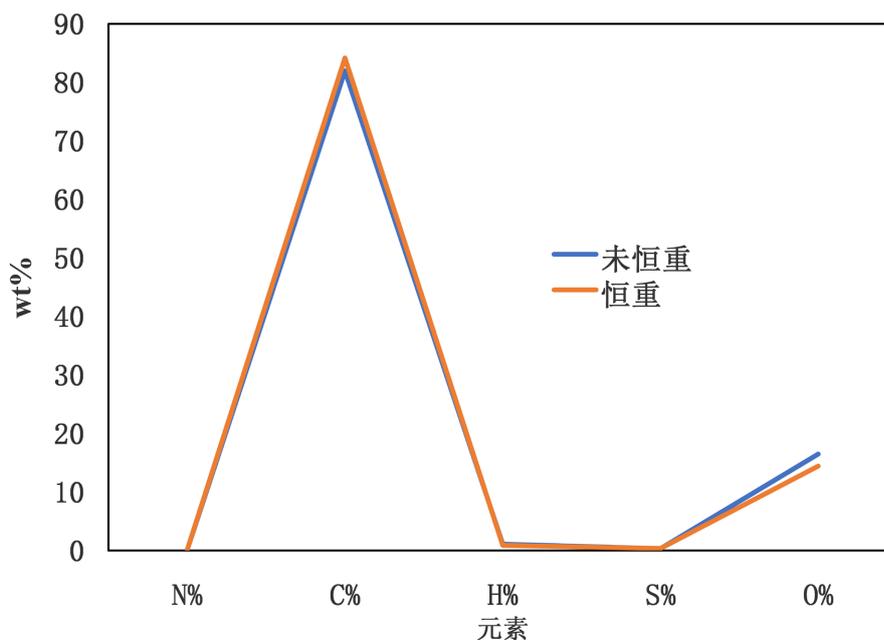


Figure 1. Carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen contents of graphene powder samples before and after constant weight

图 1. 石墨烯粉体样品恒重前后的碳、氢、氮、硫、氧含量

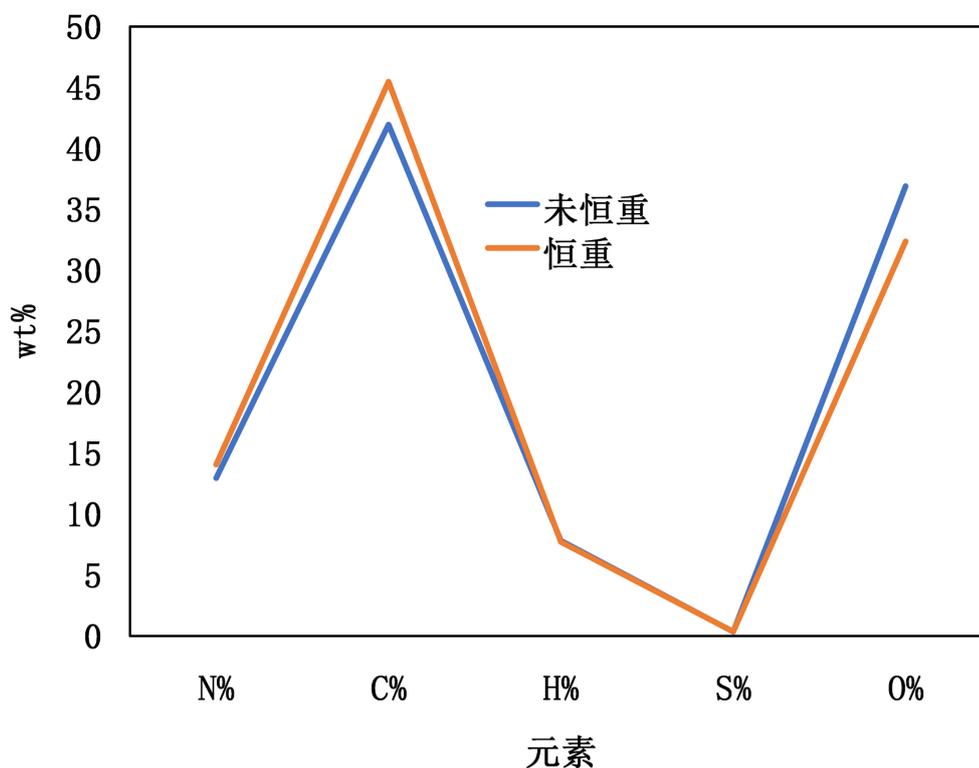


Figure 2. Carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen contents of graphene oxide powder samples before and after constant weight

图 2. 氧化石墨烯粉体样品恒重前后的碳、氢、氮、硫、氧含量

Table 1. Data of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen before and after constant weight

表 1. 样品恒重前后的碳、氢、氮、硫、氧含量数据

项目	N (wt%)	C (wt%)	H (wt%)	S (wt%)	O (wt%)	备注
石墨烯粉体样品未恒重	0.13	81.94	1.10	0.32	16.48	见图 1
石墨烯粉体样品恒重	0.13	84.15	0.90	0.36	14.42	见图 1
氧化石墨烯粉体样品未恒重	12.95	41.94	7.82	0.35	36.90	见图 2
氧化石墨烯粉体样品恒重	14.06	45.46	7.72	0.36	32.36	见图 2

从图 1、图 2、表 1 可以看出，未恒重的石墨烯粉体样品中碳含量比恒重后样品的碳含量明显偏低，而未恒重的石墨烯粉体样品中氧含量比恒重后样品的氧含量明显偏高。因此，不论是石墨烯粉末还是氧化石墨烯粉末，我们推荐：取不少于 0.5g 的样品，放入干燥箱，在 $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重。

4.2. 最佳称样量

试验中发现在相同条件下对同一样品称样量不同，测定结果也不一样，所以我们称取了物理剥离法制备的石墨烯粉体样品质量：0.50 mg、0.80 mg、1.00 mg、1.20 mg、1.50 mg、2.00 mg、2.50 mg、3.00 mg，并测定碳、氢、氮、硫、氧元素含量，来确定最佳称样量，测定结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出，当石墨烯粉体样品质量低于 1.50 mg 时，测定的元素含量变化较大，很不稳定；当石墨烯粉体样品质量高于 1.50 mg 时，测定的结果稳定性较好，趋于平稳。考虑石墨烯样品密度小、过于蓬松，不易包裹，所以我们推荐称样量范围是 1.5000~3.0000 mg。

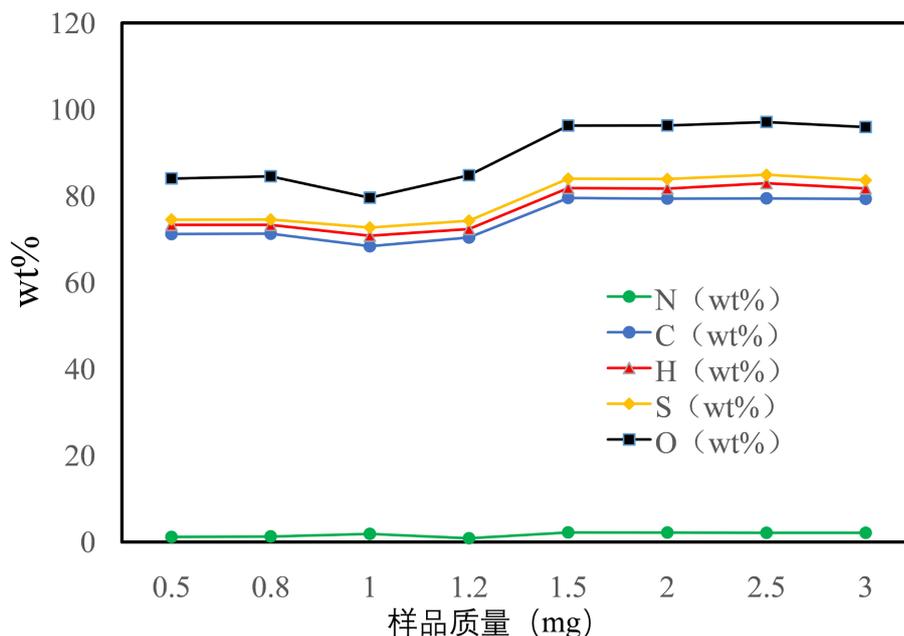


Figure 3. The relation curve of graphene powder with carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen

图 3. 不同质量的石墨烯粉体与碳、氢、氮、硫、氧含量关系曲线

4.3. 包裹材料的选择

元素分析仪在进行碳、氢、氮、硫元素分析过程中，样品中的碳、氢、氮、硫元素在通入高纯氧的高温燃烧管中分别被氧化成二氧化碳、水蒸气、氮氧化物、硫氧化物。包裹材料锡遇氧发生瞬间燃烧，放出大量的热量，使样品燃烧温度高达 1800℃，促进样品的完全燃烧，推荐选用锡囊。

氧元素分析过程中通过载气将样品送入到高温的裂解管中，含氧化合物在高温条件下发生热裂解反应，然后与碳粉接触发生还原反应，样品中的氧元素被定量地转化为一氧化碳。包裹材料银不易消耗氧，即使生成了氧化银也会很快会在高温下分解或被还原，推荐使用银囊。

4.4. 流量的确定

在进行碳、氢、氮、硫、氧元素分析过程中，氦气作为载气携带高温燃烧管或高温裂解管中生成的混合气体通过吸附-解吸附柱时，其流速的大小会影响到各气体的吸附程度。流速过大，可能使气体通过吸附柱的速度太快而来不及被吸附即被带走，而使测量结果偏低，经反复试验验证，我们推荐氦气流量应在 230 mL/min ± 30 mL/min。

氧气作为碳、氢、氮、硫元素分析过程中的助燃气体，流量太小，使得燃烧不完全，导致结果偏低；流量太大，在充分燃烧后，剩余的氧进入还原管中，使还原铜氧化，一方面造成铜的严重损耗，另一方面使氮的氧化物不能完全还原，导致氮元素的检测结果不准确。经反复试验验证，我们推荐氧气流量在 35 mL/min ± 3 mL/min。

4.5. 检出限

为了验证采用以上试验条件测定结果的可靠性，我们做了该方法的检出限。我们选择了物理剥离法制备的石墨烯粉体，在最低称样量 1.5 mg 的情况下，做了 12 组平行试验，以通过这 12 组平行试验的碳、氢、氮、硫、氧的含量来确定方法检出限。测试结果如表 2 所示：

Table 2. 12 content data of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen of graphene powder samples
表 2. 12 组石墨烯粉体样品的碳、氢、氮、硫、氧含量数据

元素名称	元素含量												平均值/%	标准偏差
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
N	2.72	2.64	2.61	2.67	2.62	2.61	2.31	2.42	2.26	2.43	2.73	2.68	2.56	0.16
C	79.15	79.04	79.07	79.05	79.04	79.13	79.25	79.34	79.05	79.54	79.35	79.21	79.19	0.16
H	3.02	3.02	3.01	3.00	3.15	3.29	2.97	3.42	2.89	3.07	2.93	2.79	3.05	0.17
S	2.07	2.08	2.21	2.28	2.03	2.01	2.4	2.62	2.18	2.83	2.28	2.06	2.25	0.25
O	13.01	13.18	12.93	12.95	12.66	12.77	12.41	12.51	12.18	13.01	12.85	12.38	12.74	0.31

按照置信区间为 95% 时, $K = 2$, 检测限 = 标准偏差 * K 计算, 则五个元素含量的检测限(准确度)分别为: C (wt%) = $0.16\% * 2 = 0.32\%$, H (wt%) = $0.17\% * 2 = 0.34\%$, N (wt%) = $0.16\% * 2 = 0.32\%$, S (wt%) = $0.25\% * 2 = 0.50\%$, O (wt%) = $0.31 * 2 = 0.62\%$ 。

4.6. 石墨烯粉体样品分析

至此, 我们认为石墨烯粉体样品在满足: 样品恒重、最佳称样量、选择合适的包裹材料以及最佳气体流速的条件下, 能够得到稳定、可重复的数据。并按照实验方法对物理剥离法制备的石墨烯粉体样品进行了测试, 测试结果如下表 3:

Table 3. Data of carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur and oxygen content of graphene powder samples
表 3. 石墨烯粉体样品的碳氢氮硫氧含量数据

项目	N (wt%)	C (wt%)	H (wt%)	S (wt%)	O (wt%)
结果	2.633	78.955	3.157	2.123	12.957

4.7. 实验室比对

将该样品寄送至另外 1 家实验室, 该实验室按照同样的方法: 样品恒重、最佳称样量、合适的包裹材料以及最佳气体流速条件下对物理剥离法制备的石墨烯粉体样品进行测定, 结果见表 4:

Table 4. Laboratory comparison results, graphene powder samples of hydrocarbon, nitrogen, sulfur and oxygen content data
表 4. 实验室比对结果石墨烯粉体样品的碳氢氮硫氧含量数据

实验室	N (wt%)	C (wt%)	H (wt%)	S (wt%)	O (wt%)
1	2.633	78.955	3.157	2.123	12.957
2	2.542	79.060	3.313	2.430	12.642
绝对差值	0.091	0.105	0.156	0.307	0.315

结果显示, 两家实验室得到的碳、氢、氮、硫、氧含量的绝对差值都小于 0.5%, 数据稳定。

4.8. 最佳测试条件

本实验探讨了元素分析仪法测定石墨烯粉体中碳、氢、氮、硫、氧含量的影响因素, 并通过实验得出了最佳试验条件: 样品干燥恒重、最佳称样量(1.5~3.0 mg)、包裹材料锡囊(碳、氢、氮、硫)或银囊(氧)、气体流量氮气流量($230 \text{ mL/min} \pm 30 \text{ mL/min}$)和氧气流量($35 \text{ mL/min} \pm 3 \text{ mL/min}$), 用最佳试验条件进行测

定的方法检出限低、准确度高、精密度好，可广泛应用于石墨烯粉体样品的测定。

5. 结语

本实验重点考察了样品恒重前处理、样品称样量、包裹材料、气体流速等因素对其结果的影响，并优化推荐了采用元素分析法测试石墨烯粉体碳、氢、氮、硫、氧元素含量的测试条件，提高了元素分析仪运行的可靠性和准确性，为该领域的发展提供技术保障。将有效推动石墨烯材料检测技术研究，促进我国的石墨烯产业良性有序的发展。

基金项目

本工作得到了江苏省特种设备安全监督检验研究院科技项目(KJ(Y)2023010)的支持。

参考文献

- [1] Weiss, N.O., *et al.* (2012) Graphene: An Emerging Electronic Material. *Advanced Materials*, **24**, 5782-5825. <https://doi.org/10.1002/adma.201201482>
- [2] Bonaccorso, F., *et al.* (2010) Graphene Photonics and Optoelectronics. *Nature Photonics*, **4**, 611-622. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.186>
- [3] Pumera, M. (2011) Graphene-Based Nanomaterials for Energy Storage. *Energy & Environmental Science*, **4**, 668-674. <https://doi.org/10.1039/C0EE00295J>
- [4] Krishna, K.V., *et al.* (2013) Graphene-Based Nanomaterials for Nanobiotechnology and Biomedical Applications. *Nanomedicine*, **8**, 1669-1688. <https://doi.org/10.2217/nnm.13.140>
- [5] Ambrosi, A., *et al.* (2014) Electrochemistry of Graphene and Related Materials. *Chemical Reviews*, **114**, 7150-7188. <https://doi.org/10.1021/cr500023c>