

# Discussion on Problems in Determination of Nitrogen Content in Nitrogen Doped Titanium Oxide by Elemental Analyzer

Miao Wang, Gang Hu, Shunan Shan\*

College of Chemistry and Materials Science, Shanghai Normal University, Shanghai  
Email: \*shanshun@163.com

Received: Feb. 28<sup>th</sup>, 2020; accepted: Mar. 13<sup>th</sup>, 2020; published: Mar. 20<sup>th</sup>, 2020

---

## Abstract

The problems in determination of nitrogen content in nitrogen-doped titanium dioxide by elemental analyzer were discussed, and four feasible solutions were proposed, including adjustment of test temperature, adjustment of oxygen dosing time, sample pretreatment, and addition of auxiliary combustion additives.

## Keywords

Nitrogen-Doped Titanium Dioxide, Nitrogen Content, Elemental Analyzer

---

# 氮掺杂二氧化钛中氮含量测定问题的探讨

王 淼, 胡 岗, 单树楠\*

上海师范大学化学与材料科学学院, 上海  
Email: \*shanshun@163.com

收稿日期: 2020年2月28日; 录用日期: 2020年3月13日; 发布日期: 2020年3月20日

---

## 摘 要

对元素分析仪测定氮掺杂二氧化钛中氮含量时存在的问题进行了分析, 提出了四种可行的解决方案, 包括测试温度的调整、加氧时间的调整、样品的预处理和辅助燃烧添加剂的引入。

---

\*通讯作者。

## 关键词

氮掺杂二氧化钛, 氮含量, 元素分析仪

Copyright © 2020 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

德国 Elementar 公司 Vario EL III 型有机元素分析仪, 配备了计算机控制和数据处理系统, 自动化程度较高, 分析方法简便迅速, 可在研究工作和常规测量中对不同形式的样品和含量范围非常宽的各种化合物进行 CHNS 元素的分别或同时定量测定, 广泛应用于化学、化工、制药、农业、环保、能源、材料等不同领域的研究分析[1] [2]。

该仪器工作原理是采用动态燃烧法进行元素的分析测定, 主要针对易燃烧的物质。在科研工作的开展中, 随着一些先进功能材料的出现, 在测试这些材料中的有机元素含量时, 我们发现了该类仪器的使用局限性, 主要表现为对在高温燃烧下保持稳定状态的无机成分导致有机元素不能释放完全, 从而产生异常测试结果。本文将选取氮掺杂二氧化钛光催化剂作为研究对象, 对其中氮含量测试所遇到的问题进行探讨。

## 2. 研究现状及问题分析

氮掺杂二氧化钛是拓宽半导体光催化剂光谱响应和提高量子效率的重要方法, 目前已广泛应用于纺织品、室内清洁、空气净化和水处理等领域。对于氮掺杂的机理, 目前普遍认为这是由于氮中的 p 轨道与氧的 2p 轨道发生杂化后, 二氧化钛价带宽化上移, 禁带宽度相应减小, 从而吸收可见光, 产生光生载流子, 提高其催化活性。

目前文献中关于氮掺杂二氧化钛中氮元素含量的测定, 有能谱法(EDX) [3] [4] [5]或 X 射线光电子能谱法(XPS) [6] [7] [8], 但两者都是基于样品表面元素分析的半定量测试。此外, 更多的科研工作者采用的是有机元素分析仪[9] [10] [11]进行样品分析, 但相关测试仅是泛泛而谈, 并未提及详细的测试方案, 这就造成了实验数据的不可信。

氮掺杂二氧化钛的方式主要有表面掺杂和体相掺杂两种形式[12]。对于表面掺杂, 一般先合成二氧化钛后再进行表面修饰, 由于氮元素渗入材料内部距离有限, 在元素分析仪中充分燃烧后, 测试结果误差小, 可信度高。但对于体相掺杂, 因二氧化钛在富氧环境中的熔点高达 1879℃, 而且氮会以取代氧或以晶格间隙的形式存在于二氧化钛中, 故体相内被包裹的氮元素不能完全释放, 这就会对测试结果也会产生影响。

根据以上分析, 氮掺杂二氧化钛中氮含量的测定并不能采取标准的测试程序, 需要优化相关仪器测试程序, 接下来将对这一问题的可行解决方案进行分析。

## 3. 可行的解决方案

### 3.1. 测试温度的调整

仪器自带的测氮操作模式有五种, 其中 CHN/CN/N 模式要求燃烧管为 950℃, 还原管为 500℃, CNS/CHNS 模式要求燃烧管为 1150℃, 还原管为 850℃。高温可能会影响氮掺杂二氧化钛晶格的结构变化, 促进晶格内氮的释放, 故可先设置燃烧管和还原管温度均为最高值, 并根据实际测试结果再合理向

下调整温度。以某溶胶凝胶法制备的样品[13]为例,测试结果如表 1 所示。

**Table 1.** Test results for nitrogen at different temperatures  
**表 1.** 不同温度下的氮含量测试结果

燃烧管/°C	还原管/°C	氮含量/%
1150	850	1.869
1150	800	1.865
1150	750	1.862
1150	700	1.853
1000	850	1.673
1000	800	1.694
950	850	1.203

### 3.2. 加氧时间的调整

仪器软件中的加氧时间设置默认为 index 1 (90 秒),对于不易燃烧的物质,还可选择 index 3/4/5 (120/150/180 秒),保证燃烧所需的加氧量。为了尽量达到氮掺杂二氧化钛的充分燃烧,可先设置加氧时间为最高值 180 秒,并根据实际测试结果合理减少加氧时间。以某溶胶凝胶法制备的样品[13]为例,测试结果如表 2 所示。

**Table 2.** Test results for nitrogen at different oxygen dosing times  
**表 2.** 不同加氧时间下的氮含量测试结果

加氧时间/s	氮含量/%
180	1.881
150	1.873
120	1.823
90	1.765

### 3.3. 辅助燃烧添加剂的引入

一些过渡金属的氧化物(如五氧化二钒、三氧化钨、氧化钨)可作为辅助燃烧添加剂[14]加入到样品中,因熔化热低,它们都具有助熔作用;另外,在氧气流中,它们既是催化剂又是氧化剂,元素分析仪测试所用包裹样品的锡舟在燃烧时放出的热量可使温度升至 1800°C,因此辅助燃烧添加剂的存在又可继续提高温度,从而加快促进二氧化钛晶格内氮的释放。选取某溶胶凝胶法制备的样品,以某溶胶凝胶法制备的样品[13]为例,测试结果如表 3 所示。

**Table 3.** Test results for nitrogen with different auxiliary combustion additives  
**表 3.** 不同辅助燃烧添加剂下的氮含量测试结果

辅助燃烧添加剂	氮含量/%
五氧化二钒	1.783
三氧化钨	1.812
三氧化钨	1.792
三氧化钨	1.799
重铬酸钾	1.805

### 3.4. 样品的预处理

二氧化钛是一种化学性质十分稳定的氧化物。在常温下，几乎不与其他化合物作用，不溶于水、稀酸、脂肪酸、有机酸和弱无机酸。但是，在高温和长时间煮沸下，可溶于氢氟酸和浓硫酸，为了加速溶解，在硫酸中可加入硫酸铵、碱金属硫酸盐或过氧化氢；二氧化钛还可与酸式硫酸盐或焦硫酸盐共熔，可转变微可溶性硫酸氧钛；二氧化钛也可与强碱或碱金属碳酸盐熔融，则转化为可溶于酸的钛酸盐。通过上述三种化学处理方式可把二氧化钛转换为钛的其他化合物形态，进而增加其中掺杂氮元素的可测性。

但是三种方案均存在一定局限性，反应用到强酸强碱、产物具有不稳定性、氮元素在反应过程中的形态变化未知，以及操作过程中可能引入的其他氮元素等原因都会带来误差，这些问题在预处理过程中都需要格外注意。

## 4. 结语

本文探讨了元素分析仪测定氮掺杂二氧化钛中氮含量时存在的问题，并提出了四种可行性解决方案，在实际操作中四种方案可协同运行。但目前对于氮掺杂二氧化钛中氮元素随温度升高而如何变化的文献还相对不多，需要对相关机理进行深入细致的研究后，优化测试条件，才能使测得的氮含量更加准确可靠。

## 基金项目

上海市“科技创新行动计划”科学仪器领域项目(18142202800)。

## 参考文献

- [1] 王巧环, 任玉芬, 孟龄, 李虹, 傅慧敏, 王华锋. 元素分析仪同时测定土壤中全氮和有机碳[J]. 分析试验室, 2013, 32(10): 41-45.
- [2] 龚婉莉. 采用元素分析仪测定煤中碳氢氮含量的应用研究[J]. 煤质技术, 2018(1): 38-41, 49.
- [3] Ran, J., Ma, T.Y., Gao, G., Du, X.W. and Qiao, S.Z. (2015) Porous P-Doped Graphitic Carbon Nitride Nanosheets for Synergistically Enhanced Visible-Light Photocatalytic H<sub>2</sub> Production. *Energy & Environmental Science*, **8**, 3708-3717. <https://doi.org/10.1039/C5EE02650D>
- [4] Ho, W., Yu, J.C. and Lee, S. (2006) Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of S-Doped TiO<sub>2</sub> with Visible Light Photocatalytic Activity. *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 1171-1176. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.009>
- [5] Hamadani, M., Reisi-Vanani, A. and Majedi, A. (2010) Synthesis, Characterization and Effect of Calcination Temperature on Phase Transformation and Photocatalytic Activity of Cu, S-Codoped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Applied Surface Science*, **256**, 1837-1844. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.016>
- [6] Ahmmad, B., Kusumoto, Y. and Islam, M.S. (2010) One-Step and Large Scale Synthesis of Non-Metal Doped TiO<sub>2</sub> Submicrospheres and Their Photocatalytic Activity. *Advanced Powder Technology*, **21**, 292-297. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2009.12.009>
- [7] Lei, L., Su, Y., Zhou, M., Zhang, X. and Chen, X. (2007) Fabrication of Multi-Non-Metal-Doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes by Anodization in Mixed Acid Electrolyte. *Materials Research Bulletin*, **42**, 2230-2236. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.01.001>
- [8] Zhao, Y., Nakamura, R., Kamiya, K., Nakanishi, S. and Hashimoto, K. (2013) Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials as Non-Metal Electrocatalysts for Water Oxidation. *Nature Communications*, **4**, Article No. 2390. <https://doi.org/10.1038/ncomms3390>
- [9] Wei, F., Ni, L. and Cui, P. (2008) Preparation and Characterization of N-S-Codoped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst and Its Photocatalytic Activity. *Journal of Hazardous Materials*, **156**, 135-140. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.018>
- [10] Yu, A., Wu, G., Zhang, F., Yang, Y. and Guan, N. (2009) Synthesis and Characterization of N-Doped TiO<sub>2</sub> Nanowires with Visible Light Response. *Catalysis Letters*, **129**, 507. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9832-7>
- [11] Zhou, Y., Zhang, L., Liu, J., Fan, X., Wang, B., Wang, M., Ren, W., Wang, J., Li, M. and Shi, J. (2015) Brand New

- P-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Enhanced Photocatalytic Activity for H<sub>2</sub> Evolution and Rhodamine B Degradation under Visible Light. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 3862-3867. <https://doi.org/10.1039/C4TA05292G>
- [12] Liu, G., Wang, L.Z., Yang, H.G., Cheng, H.M. and Lu, G.Q. (2010) Titania-Based Photocatalysts-Crystal Growth, Doping and Heterostructuring. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 831-843. <https://doi.org/10.1039/B909930A>
- [13] Nicholas, T.N., Damian, W.S., Michael, K.S., Steven, J.H., Axel Van, W. and Suresh, C.P. (2012) Effect of N-Doping on the Photocatalytic Activity of Sol-Gel TiO<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, **211-212**, 88-94. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.074>
- [14] 田英炎, 叶反修, 沈永祥. 碳硫分析专论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 77.