

使用 Agilent 8850 气相色谱系统分析 锂电池电解液中的溶剂和添加剂 并将其应用于实际样品分析

作者

Youjuan Zhang
安捷伦科技（上海）有限公司

摘要

电解液是锂离子电池中的关键组成部分，在正极和负极间的电流传输和传导中发挥着至关重要的作用。电解液组分的选择和优化对于改善电池性能非常重要。因此，电解液组成分析是锂电池行业的一项重要任务。本应用简报介绍了一种基于配备火焰离子化检测器 (FID) 的 Agilent 8850 气相色谱 (GC) 系统来测定锂电池电解液中的碳酸酯溶剂和添加剂的分析方法。本研究采用标准样品进行方法评估，在线性、重现性和检出限等方面均获得了出色的结果。我们还分析了实际样品，旨在研究高酸高盐样品对整个气相色谱系统性能的影响。与未经稀释的样品相比，稀释样品可显著延长衬管和色谱柱的使用寿命。

前言

全球对电动汽车和可再生能源储存系统的需求日益增长，大大推动了锂电池行业的迅速发展。锂电池以高能量密度和长循环寿命而闻名。电解液是锂电池中的四种关键材料之一，主要成分包括有机溶剂、锂盐和少量添加剂。电解液中的溶剂（例如碳酸乙烯酯 (EC) 或碳酸二甲酯 (DMC)）决定了电解液的离子导电性和稳定性。通过优化溶剂的混合比例可以提高电池的效率和寿命。此外，添加剂也非常重要，因为它们可以提高电解液的性能和安全性。例如，它们可抑制有害副产物的形成，增强电解液的稳定性，并改善电解液与电极之间的界面。因此，分析和鉴定锂电池电解液中碳酸酯化合物和添加剂的组成，对锂电池的性能研究和质量控制具有重要意义。

安捷伦在之前的应用简报中介绍了使用 Agilent 5977B 单四极杆气相色谱/质谱 (GC/MSD) 系统测定电解液中的碳酸酯溶剂和添加剂。该应用简报详细介绍了目标化合物的准确定量和未知添加剂或杂质的定性分析^[1]。2023 年发布的另一篇应用简报介绍了使用 Agilent 8860 GC/FID 系统测定电解液中的碳酸酯和添加剂^[2]。与 GC/MSD 相比，GC/FID 系统更易于使用，对用户而言更具成本效益，适用于

仅需对目标化合物进行定量而不需要检测未知物质的实验室。本研究以最新的小型高性能 8850 GC/FID 系统为基础，建立了有效的分析方法，然后分析了大量实际样品，以考察这些样品对气相色谱系统整体性能的影响，特别是对气相色谱进样口消耗品及色谱柱使用寿命的影响。

实验部分

本研究采用配备分流/不分流进样口和 FID 的 8850 气相色谱系统。表 1 为使用氦气作为载气时的详细运行条件。使用 Agilent OpenLab CDS 2.7 版进行数据采集。

化学品、标准品和样品

13 种分析物（纯度 > 97%）的单标和二氯甲烷（HPLC 级）购自上海安谱实验科技股份有限公司。两份电解液样品来自客户实验室。

混标储备液的配制：称取 50 mg 各单标于 5 mL 容量瓶中，用二氯甲烷稀释至刻度，制得浓度为 10000 mg/L 的混标储备液。

校准曲线溶液的配制：用二氯甲烷配制含 13 种目标化合物的校准标样，浓度为 10、25、50、100、250 和 500 mg/L。

用二氯甲烷将实际电解液样品稀释至不同的浓度，稀释倍数为 5 倍至 1000 倍。

结果与讨论

电解液通常由高纯度有机溶剂、电解锂盐和必要的添加剂等原料配制而成。在特定条件下，将这些组分按一定比例混合。对于生产和使用电解液的企业而言，溶剂纯度分析、溶剂成分分析和添加剂分析是日常检查的关键。本研究针对 13 种碳酸酯溶剂和某些添加剂，探讨了校准曲线的建立、仪器稳定性测试、检出限的确定，并对从客户处获得的实际样品进行了定量分析。完成定量分析后，本研究还通过直接进样未经稀释的实际样品考察了对气相色谱进样口和色谱柱的影响。

表 1. Agilent 8850 气相色谱系统条件

参数	值
GC	Agilent 8850 气相色谱系统
进样口	分流/不分流；250 °C；分流比 20:1
衬管	带玻璃毛的超高惰性低压降分流衬管（部件号 5190-2295）
色谱柱	Agilent J&W DB-1701, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm（部件号 122-0732E）
载气	氦气，1.2 mL/min，恒流
柱温箱	40 °C (3 min)， 以 10 °C/min 升至 160 °C (5 min)， 以 20 °C/min 升至 240 °C (3 min)， 后运行：250 °C（保持 4 min）
FID	250 °C；氢气：30 mL/min；空气：400 mL/min；尾吹气（氮气）：25 mL/min
进样量	1 μL

分析方法的评估

图 1 为 13 种目标化合物在 100 mg/L 浓度下的色谱图。在本研究中,使用氦气作为载气,并使用 J&W DB-1701 色谱柱进

行分离。如图 1 所示,所有化合物都实现了基线分离,且峰形对称。

配制浓度为 10、25、50、100、250、500 mg/L 的电解液混标溶液,对其进行

分析,并绘制每种化合物的六点校准曲线。在上述浓度范围内线性出色,相关系数 (R^2) 均 ≥ 0.999 ,如表 2 所示。

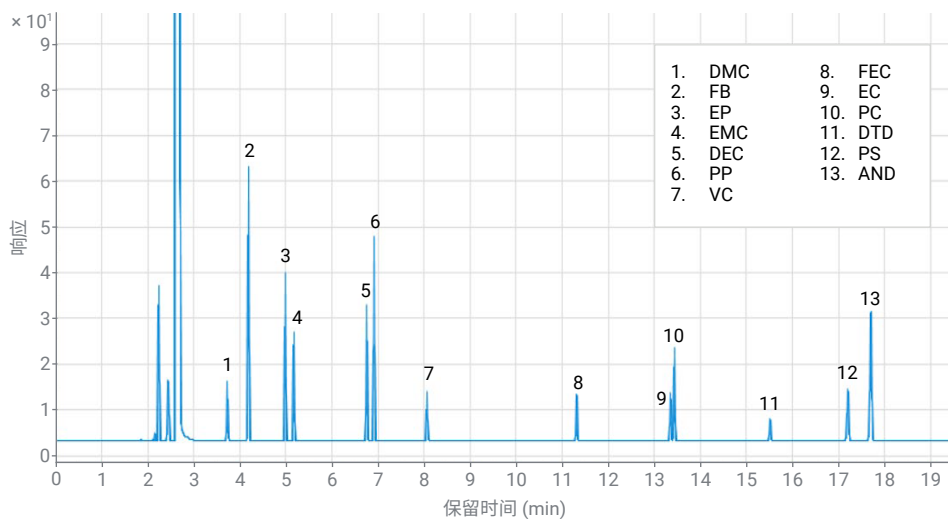


图 1. 13 种目标化合物在 100 mg/L 浓度下的色谱图

表 2. 13 种分析物的性能结果

编号	化合物名称	缩写	R^2	峰面积 RSD%			检出限 (LOD) (mg/L)	定量限 (LOQ) (mg/L)
				10 mg/L	50 mg/L	500 mg/L		
1	碳酸二甲酯	DMC	0.9993	1.538	0.527	0.365	0.21	0.72
2	氟代苯	FB	0.9994	0.483	0.523	0.237	0.04	0.12
3	丙酸乙酯	EP	0.9993	0.784	0.569	0.329	0.06	0.20
4	碳酸甲乙酯	EMC	0.9993	0.792	0.666	0.323	0.10	0.33
5	碳酸二乙酯	DEC	0.9993	0.631	0.619	0.371	0.07	0.25
6	丙酸丙酯	PP	0.9993	0.486	0.593	0.361	0.05	0.16
7	碳酸亚乙烯酯	VC	0.9992	0.975	0.522	0.378	0.26	0.87
8	氟代碳酸乙烯酯	FEC	0.9994	1.548	0.594	0.433	0.23	0.76
9	碳酸乙烯酯	EC	0.9993	1.02	0.652	0.433	0.24	0.80
10	碳酸丙烯酯	PC	0.9995	0.647	0.682	0.429	0.11	0.35
11	硫酸乙烯酯	DTD	0.999	2.19	0.953	0.675	0.43	1.43
12	1,3-丙烷磺酸内酯	PS	0.999	0.492	0.718	0.437	0.18	0.60
13	己二腈	AND	0.9994	0.574	0.706	0.43	0.07	0.24

将低、中、高浓度校准标样（10、50 和 500 mg/L）重复测定 8 次，评估重现性。表 2 和图 2 给出了基于此系统的出色性能结果。峰面积 RSD% 在 0.24% 和 2.19% 之间，RT RSD% 在 0.001% 和 0.014% 之间。

使用浓度为 4 mg/L 的标准溶液测定 LOD 和 LOQ，LOD 和 LOQ 分别根据信噪比 3 和 10 计算得到。LOD 值列于表 2 中，范围为 0.04 至 0.43 mg/L，这表明该 GC/FID 系统具有出色的灵敏度。

实际样品分析

样品中目标物的定量：用 pH 试纸检测从客户实验室获得的两种实际样品（样品 1 和 2），得到的 pH 值大约为 1。校准曲线的线性范围为 10–500 mg/L。在对样品进行初步分析时，某些目标分析物超出了该范围。为了得到准确的定量结果，我们对样品进行了稀释，使色谱柱上的样品量在校准范围内。

此外，实际样品中某些化合物的浓度即使未经稀释也处于线性范围内，但是未稀释的样品会对色谱柱造成影响（后文将详细讨论），因此在定量时对实际样品进行了稀释。表 3 列出了原始实际样品中不同化合物所需的稀释倍数。然后通过各化合物的校准曲线计算出浓度，最后再考虑稀释倍数，计算出原始实际样品中分析物的实际浓度。图 3 为样品 1 稀释后的色谱图。

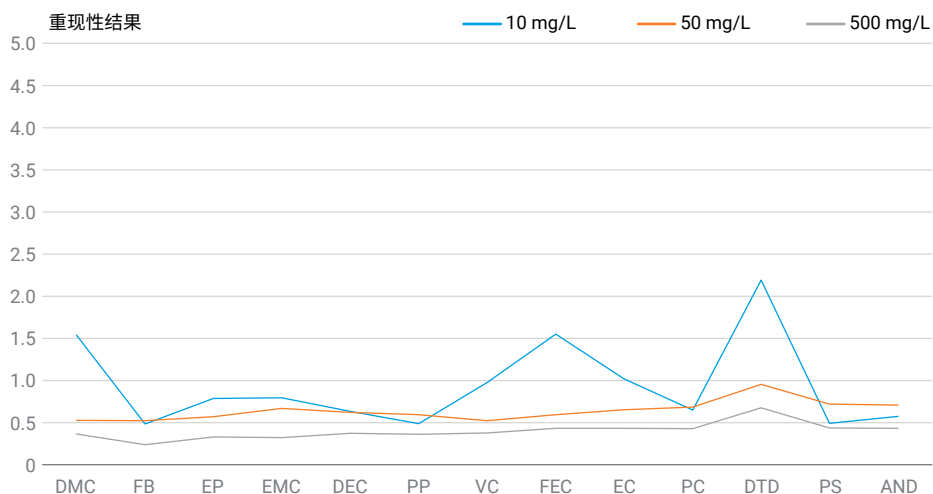


图 2. 低、中、高浓度校准标样的重现性结果

表 3. 实际样品的定量结果

化合物名称	样品 1			样品 2		
	稀释倍数	浓度计算值 (mg/L)	初始浓度 (mg/L)	稀释倍数	浓度计算值 (mg/L)	初始浓度 (mg/L)
DMC	10	5.298	52.98	1000	789.132	789132
FB	-	-	-	-	-	-
EP	10	10.529	105.29	-	-	-
EMC	10	6.142	61.42	1000	88.4	88400
DEC	1000	279.867	279867	5	21.118	105.59
PP	1000	626.437	626437	-	-	-
VC	50	43.676	2183.8	-	-	-
FEC	1000	195.574	195574	500	91.143	45571.5
EC	1000	229.14	229140	1000	326.574	326574
PC	1000	295.434	295434	-	-	-
DTD	50	109.976	5498.8	5	102.943	514.715
PS	100	174.026	17402.6	-	-	-
AND	100	115.605	11560.5	-	-	-

注：“-”表示未检出目标分析物

未经稀释的实际样品分析：当需要检测电解液样品中的痕量组分时，将在没有任何样品前处理的情况下直接进样分析，因为任何形式的样品前处理都可能导致某些目标痕量组分丢失。因此，实验室分析员将在未稀释的情况下直接将样品进样至气相色谱进样口。然而，这类分析是以牺牲进样口消耗品和色谱柱寿命为代价的，因为电解液样品通常呈高酸性，且盐含量较高。这些高浓度的酸和盐会对色谱柱造成严重损害。

本研究考察了未稀释样品的直接进样分析。测试前，我们在 8850 气相色谱系统上安装了新的隔垫、衬管和分流平板，以及新的 DB-1701 气相色谱柱。开始时，为了尽可能延长色谱柱使用寿命，使用安捷伦超高惰性 Ultimate 接头（部件号 G3182-60581）在进样口和分析柱之间安装了一个 0.5 m, 0.25 mm 的空管柱作为保护柱。序列表如图 4 所示。首先进样二氯甲烷溶剂空白，然后进样 100 mg/L 的标准样品。然后分析未稀释的样品，最后再次分析溶剂空白和 100 mg/L 的标准样品。此处，100 mg/L 标准样品作为质量控制样品，用于监测运行未稀释样品后系统性能的变化。

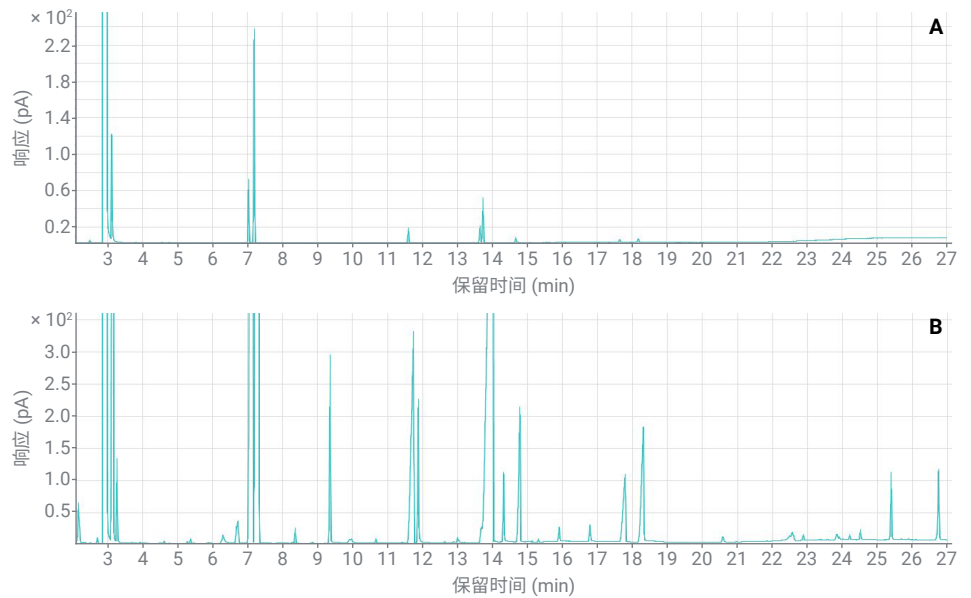


图 3. (A) 样品 1 用二氯甲烷稀释 1000 倍后的色谱图和 (B) 样品 1 用二氯甲烷稀释 10 倍后的色谱图

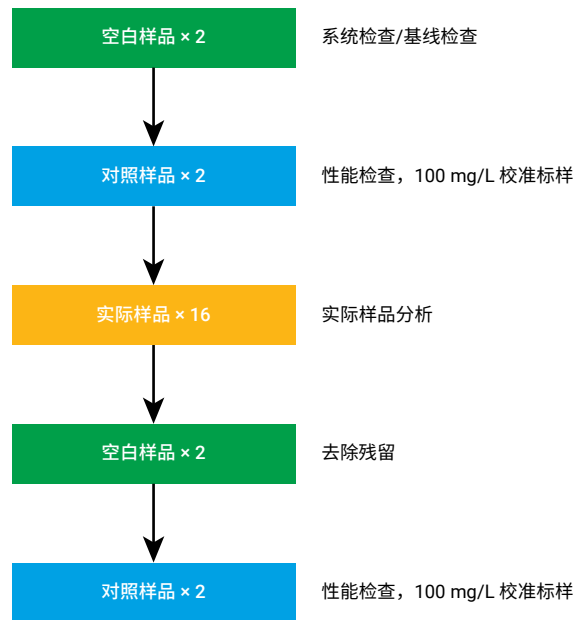


图 4. 典型序列表

如图 5 所示，在运行未稀释的实际样品之前，100 mg/L 对照样品的色谱图完全对称，各化合物均实现了基线分离。然而，运行实际样品后，峰开始出现拖尾，尤其是晚洗脱化合物的拖尾更明显。此外，保留时间开始向前偏移，分离效果变差。

EC 和 PC 这两种化合物最初能够实现基线分离，但之后的分离效果变差。此外，随着实际样品进样次数的增加，峰拖尾、保留时间漂移和分离问题等现象变得更加明显。更换隔垫/衬管/分流平板等进样口消耗品、更换 0.5 m 保护柱，并在柱头处切掉 50 cm 后，色谱行为略有改善。然而，要使色谱性能（稳定的保留时间、对称的峰形）恢复如初却十分困难。这说明高酸高盐对色谱柱的损害是不可逆的，保护柱的保护能力非常有限。因此，将保护柱从系统中去除，且在测试标准样品和稀释的实际样品时未安装保护柱。

在未稀释样品直接进样的过程中，由于样品的特殊性，我们发现进样针容易发生堵塞，尤其推杆容易发生弯曲。因此，选择合适的进样针清洗溶剂非常重要。本实验采用二氯甲烷作为样品的稀释溶剂，可以解决样品的高盐高酸问题。但二氯甲烷不适合用作进样针清洗溶剂，因为进样几次实际样品后，进样针推杆就会弯曲。将进样针清洗溶剂更换为乙腈后，这个问题得

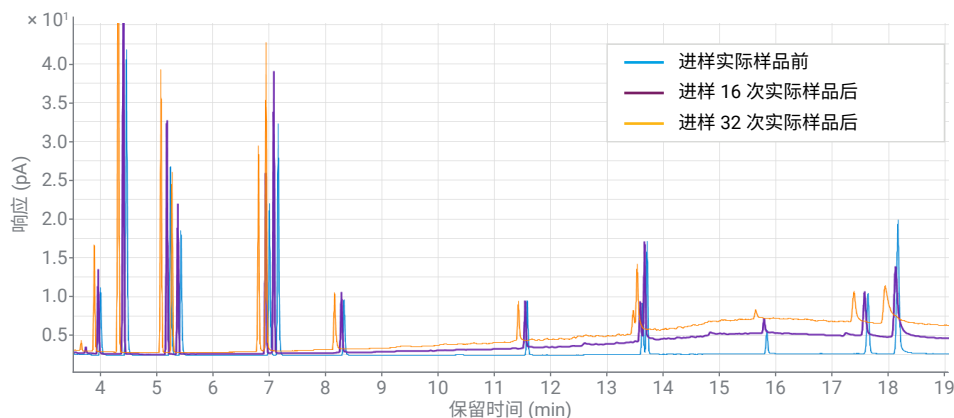


图 5. 100 mg/L 校准标样在进样未稀释的实际样品前后的性能比较。保留时间缩短和基线升高表明色谱柱受到影响

到了解决。因此，对于不同的电解液样品，当发现进样针推杆容易弯曲时，有必要尝试不同的进样针清洗溶剂，直至找到合适的清洗溶剂为止。

稀释样品的长期稳定性研究：如果用户关注电解液溶剂的主要成分，或者他们并不关注痕量成分的分析结果，则建议在进样前稀释实际样品。

将未经稀释的样品直接进样，会对系统造成较大的损害。为了尽可能延长衬管和色谱柱等消耗品的使用寿命，同时兼顾对低浓度化合物的检测能力，将实际样品稀释 100 倍，并使用新的进样口消耗品和新色谱柱进行了长期稳定性研究。样品稀释

后，pH 值从 1 升至 6 左右，可以明显看到许多锂盐析出并沉降下来。

根据图 4 所示的序列表，在连续几天内进行不间断样品分析。以样品 1 为例，实验共分析了 414 个经 100 倍稀释的实际样品，未更换进样口的隔垫和衬管，也未对色谱柱进行维护。在经 100 倍稀释的样品 1 中观察 DEC、PP、VC、FEC、EC、PC、DTD、PS 和 AND 的峰面积和保留时间的变化趋势。每 16 次进样计算一次峰面积和保留时间 RSD，峰面积 RSD 小于 2.5%，保留时间 RSD 小于 0.03%。若全部 414 次进样一起计算，峰面积 RSD 小于 5%，保留时间 RSD 小于 0.03%。

图 6 显示了样品 1 中检出的三种代表性化合物 (DEC、EC 和 PS) 在 414 次进样中的峰面积变化趋势。与未稀释样品直接进样相比,用二氯甲烷稀释 100 倍后,样品的保留时间和峰面积重现性非常好。这说明稀释过程不仅可以有效解决高盐、高酸的问题,还能确保整个系统长期保持出色性能,从而大大延长消耗品的使用寿命。

结论

本应用简报介绍了一种分析方法,基于配备 FID 的 Agilent 8850 气相色谱系统测定锂电池电解液中的碳酸酯溶剂和部分添加剂。13 种目标化合物的线性、重现性和检出限的结果表明,该系统具有出色的灵敏度和可靠性。通过运行未稀释的实际样品,研究了高盐、高酸样品对整个系统的影响。本研究还发现,将实际样品稀释 100 倍后,即使经历了 400 多针的运行,整个系统仍能保持出色的稳定性。对样品进行稀释可以保证系统以理想状态运行,大大延长了消耗品的使用寿命。综上所述,本方法采用配备 FID 的 8850 气相色谱系统,为电解液分析提供了简单易用、经济有效且稳定可靠的平台。

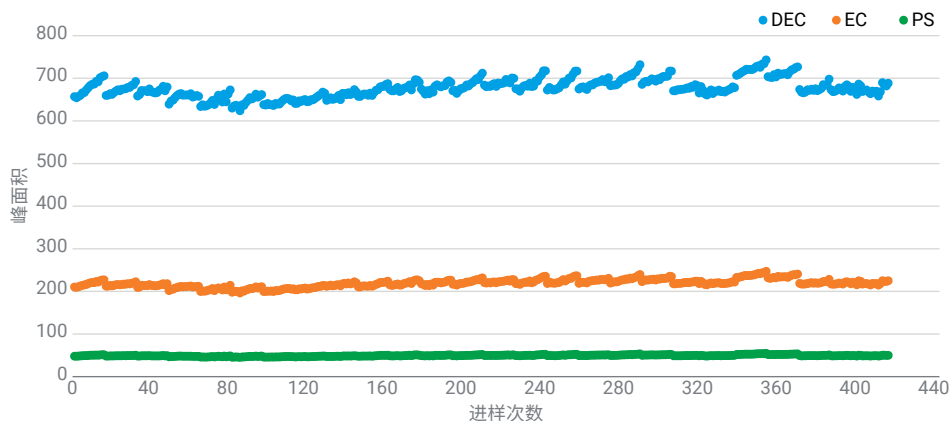


图 6. 在样品 1 稀释 100 倍后进行的 414 次运行中,三种代表性化合物的峰面积变化

参考文献

1. Yuan, Z. Q.; Feng, S. 使用 Agilent 5977B GC/MSD 测定锂电池电解液中的碳酸酯溶剂和添加剂, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5991-9356ZHCN, **2018**
2. Shang, H. T.; Zhang, J. Q. 使用 Agilent 8860 气相色谱系统测定锂电池电解液中的碳酸酯溶剂和添加剂, *安捷伦科技公司应用简报*, 出版号 5994-5959ZHCN, **2023**

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE-001374

本文中的信息、说明和指标如有变更,恕不另行通知。

© 安捷伦科技(中国)有限公司, 2024
2024 年 10 月 8 日, 中国出版
5994-7838ZHCN