

气相色谱-串联质谱法同时测定锂离子电池 电解液中13种有机磷阻燃剂的含量

王成云¹, 李 许¹, 杨左军², 林君峰^{1*}, 冀红略¹, 李伟浩³

(1. 深圳市检验检疫科学研究院, 广东 深圳 518010; 2. 深圳海关 工业品检测技术中心, 广东 深圳 518067; 3. 香港理工大学 应用生物技术和化学科技学院, 香港 999077)

摘要: 建立了一种可同时测定锂离子电池电解液中13种有机磷阻燃剂含量的气相色谱-串联质谱分析方法, 以乙酸乙酯为萃取溶剂, 超声萃取锂离子电池电解液中的有机磷阻燃剂, 萃取液经浓缩、定容、过滤后进行气相色谱-串联质谱分析, 外标法定量。结果显示, 13种有机磷阻燃剂在一定浓度范围内线性良好, 相关系数不低於0.999 3, 方法的检出限($S/N=3$)为0.3~30 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量下限($S/N=10$)为1~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在低、中、高3个加标水平下的平均回收率为80.4%~94.6%, 相对标准偏差(RSD)为3.8%~10%。该方法简单快捷, 灵敏度高, 定量下限低, 可满足锂离子电池电解液中有机磷阻燃剂含量日常检测需要。

关键词: 有机磷阻燃剂; 超声萃取; 气相色谱-串联质谱; 锂离子电池电解液

中图分类号: O657.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2020)03-0337-06

Simultaneous Determination of Thirteen Organophosphate Retardants in Lithium-ion Battery Electrolyte by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

WANG Cheng-yun¹, LI Xu¹, YANG Zuo-jun², LIN Jun-feng^{1*}, JI Hong-lue¹, LEE Wai-ho³

(1. Shenzhen Academy of Inspection and Quarantine, Shenzhen 518010, China; 2. The Testing and Technology Center for Industrial Products, Shenzhen Customs, Shenzhen 518067, China; 3. Department of Applied Biology and Chemical Technology, The Hongkong Polytechnic University, Hongkong 999077, China)

Abstract: A gas chromatography-tandem mass spectrometric (GC-MS/MS) method was established for the simultaneous determination of the contents of thirteen organophosphate retardants in lithium-ion battery electrolyte. Organophosphate retardants in lithium-ion battery electrolyte were ultrasonically extracted with ethyl acetate as extraction solvent. The extract was then condensed and filtered, followed by the analysis of GC-MS/MS. The external standard method was used to calibrate the concentrations of the retardants. The limits of detection (LODs) varied from 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ at a ratio of signal to noise (S/N) of 3, and the limits of quantification (LOQs) ranged from 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ at a ratio of signal to noise (S/N) of 10. The spiked average recoveries ranged from 80.4% to 94.6% with relative standard deviations (RSDs) of 3.8% - 10%. The proposed method was simple, rapid, accurate and sensitive, and could meet the demands for routine analysis of organophosphate retardants in lithium-ion battery electrolyte.

Key words: organophosphate retardants; ultrasonic extraction; gas chromatography-tandem mass spectrometry; lithium-ion battery electrolyte

锂离子电池是一类广泛使用的新型电源^[1-2], 电解液主要成分为易燃有机溶剂, 在过热或过充电时会引起电解液的燃烧甚至爆炸, 向其中加入有机磷阻燃剂可大幅提高锂离子电池的热稳定性, 改善其安全性能^[3-9]。这是因为有机磷阻燃剂受热气化后释放的含磷自由基可与氢自由基结合, 降低氢自由基含量, 从而有效地阻止有机溶剂的燃烧。但部分有机磷阻燃剂对环境安全和人体健康有害^[10-13], 如三-(邻甲苯基)磷酸酯(TOCP)可引起迟发性多发性神经病, 三-(1, 3-二氯-2-丙基)磷酸酯(TDCPP)和三-(1-氮杂环丙基)氧化膦(TEPA)可致癌。鉴于锂离子电池的广泛应用, 对其中有机磷阻燃剂的监

收稿日期: 2019-10-11; 修回日期: 2019-11-21

基金项目: 深圳市电动平衡车公共检测和技术咨询公共技术服务平台(GGF2017041217323002)

* 通讯作者: 林君峰, 高级工程师, 研究方向: 轻纺产品中有毒有害物质分析, E-mail: jflin1000@163.com

控具有十分重要的意义。目前,关于有机磷阻燃剂的检测主要涉及纺织品、环境样品、塑料制品等^[14-17],而对锂离子电池电解液中有有机磷阻燃剂的测定方法尚未见报道。本文采用超声萃取技术提取锂离子电池电解液中的有机磷阻燃剂,提取液经浓缩定容后进行气相色谱-串联质谱分析,建立了一种同时测定锂离子电池中13种有机磷阻燃剂含量的分析方法,并将其用于市售锂离子电池的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890A-7000B 三重四极杆气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司),配 DB-5MS(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)色谱柱; AS 10200A 超声波清洗器(美国 Auto Science 公司); Coolacecca-1100 旋转蒸发仪(日本 Eyela 公司); DCY-12 氮吹仪(常州市万合仪器制造有限公司); 0.22 μm 滤膜(天津腾腾实验设备有限公司)。

标准品:三丁氧基乙基磷酸酯(TBOEP,纯度98.4%)、磷酸三苯酯(TPP,纯度99.0%)、三(对甲基)磷酸酯(TPCP,纯度98.4%)、甲酚二苯基磷酸酯(CDPP,纯度96.0%)均由美国 Chem Service 公司提供;三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP,纯度95.0%)、TDCPP(纯度95.0%)均由日本东京化成工业株式会社提供;TOCP(纯度96.0%)由美国 Acros Organics 公司提供;磷酸三丁酯(TBP)、双(4-丁基苯基二苯基磷酸酯)(BPDPP)、TEPA、三(2-氯异丙基)磷酸酯(TCPP)、三(2-乙基己基)磷酸酯(TEHP)、双(4-丁基苯基)磷酸酯(BBPPP)纯度均大于95%,由德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 提供。色谱纯甲醇为美国 Fisher Scientific 公司产品。

1.2 标准溶液配制

用甲醇(色谱纯)将各标准品配制成质量浓度均为2000 μg/mL的单标储备液,再取适量单标储备液,用甲醇配成混合标准储备液,其中CDPP、TEPA、BPDPP、TBOEP、TOCP、TPP、BBPPP、TPCP、TDCPP、TCEP、TCPP、TBP、TEHP的质量浓度分别为317.60、108.80、80.00、61.84、46.70、35.85、22.40、13.36、10.62、9.68、5.40、1.62、1.41 μg/mL。将其以甲醇将储备液分别稀释2、5、10、20、50、100、200、500、1000倍,配成系列浓度的混合标准工作液。

1.3 样品前处理

锂离子电池由正极材料、负极材料、隔膜纸和电解液4个部分组成。电解液吸附在正负极材料中后,不再有液体状态的电解液残留,从而可有效避免漏液危险。将锂离子电池称重后放电,拆开取出正负极材料和隔膜,在层叠状态下展开,截取约1g样品,剪碎,置于150 mL磨口锥形瓶中,加入25 mL乙酸乙酯,在40℃下水浴超声30 min。过滤,用100 mL鸡心瓶收集滤液,将滤液在300 mPa真空下旋转蒸发至近干,转移至氮吹仪中,用干燥氮气缓慢吹干,残渣用1 mL甲醇溶解,过0.22 μm滤膜,待测。

1.4 色谱-质谱条件

1.4.1 色谱条件 DB-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 程序升温:初温为100℃,保持1 min,以30℃/min升至250℃,再以5℃/min升至280℃,保持2 min,最后以30℃/min升至310℃并保持3 min。不分流进样,进样量为1.0 μL;载气为高纯氮气(纯度>99.999%),流速为1.0 mL/min;进样口温度和传输线温度均为250℃。

1.4.2 质谱条件 EI 电离方式,电离能为70 eV,四极杆温度150℃,离子源温度250℃,溶剂延迟4 min,碰撞气(N₂)流量为1.50 mL/min,猝灭气(He)流量为2.25 mL/min,多反应监测(MRM)模式检测,MRM条件见表1。

表1 13种有机磷阻燃剂的保留时间、离子信息、驻留时间、碰撞电压
Table 1 Retention time, ion pairs, dwell time and collision voltages of 13 organophosphate retardants

No.	Compound	t _R /min	Ion pair(m/z)	Dwell time/ms	Collision voltage/V
1	TEPA(三-(1-氮杂环丙基)氧化膦)	4.862	131→42*, 131→90	40, 40	15, 5
2	TBP(磷酸三丁酯)	5.520	99→81, 99→63*	40, 40	20, 35
3	TCEP(三(2-氯乙基)磷酸酯)	6.015	249→125*, 249→63	40, 40	15, 25

(续表1)

No.	Compound	t_R /min	Ion pair(m/z)	Dwell time/ms	Collision voltage/V
4	TCPP(三(2-氯异丙基)磷酸酯)	6.140	125→99*, 99→81	40, 40	15, 25
5	TDCPP(三-(1, 3-二氯-2-丙基)磷酸酯)	8.692	99→81*, 99→63	40, 40	15, 45
6	TBOEP(三丁氧基乙基磷酸酯)	9.108	57→41*, 57→39	40, 40	5, 25
7	TPP(磷酸三苯酯)	9.263	326→325*, 326→233	40, 40	15, 15
8	TEHP(三(2-乙基己基)磷酸酯)	9.443	99→81*, 99→63	40, 40	25, 45
9	CDPP(甲酚二苯基磷酸酯)	9.858	340→339, 339→339*	75, 75	15, 5
10	TOCP(三-(邻甲苯基)磷酸酯)	10.614	165→115*, 91→65	75, 75	45, 15
11	BDPPP(双(4-丁基苯基二苯基磷酸酯))	11.950	367→367*, 367→178	50, 50	15, 35
12	TPCP(三(对甲苯基)磷酸酯)	12.012	368→367*, 368→198	50, 50	15, 15
13	BBPPP(双(4-丁基苯基)磷酸酯)	15.254	423→366, 423→423*	50, 15	50, 15

* ion pair for quantitative analysis

2 结果与讨论

2.1 超声萃取条件的优化

超声萃取效率受萃取溶剂种类及体积、萃取时间、萃取温度等因素影响。以4个市售阳性样品(其中1#、2#、3#样品含TPP, 4#样品含TBP)为研究对象, 以乙酸乙酯为萃取溶剂, 通过正交实验, 确定萃取条件如下: 萃取温度、萃取时间、萃取溶剂体积分别为40℃、30min、25mL。在此萃取条件下, 分别以乙酸乙酯、丙酮、乙酸乙酯-二氯甲烷(体积比1:1)、正己烷、甲醇、丙酮-正己烷(体积比1:1)、三氯甲烷、乙腈、石油醚、二氯甲烷、叔丁基甲醚11种常见有机溶剂为萃取溶剂, 对4个阳性样品进行超声萃取, 萃取结果见表2。结果表明, 对于4个阳性样品, 乙酸乙酯为萃取溶剂时萃取量均达到最大值。因此, 选择乙酸乙酯为萃取溶剂。

表2 不同溶剂的萃取效果

Table 2 Extraction effects of various solvents

(mg/kg)

Solvent	Sample 1#(TPP)	Sample 2#(TPP)	Sample 3#(TPP)	Sample 4#(TBP)
Ethyl acetate	2 518	7 290	14 843	5 432
Acetone	653	2 573	6 542	2 685
Ethyl acetate - Dichloromethane(1 : 1, by volume)	1 962	5 568	9 073	4 138
<i>n</i> -Hexane	328	1 562	2 174	968
Methanol	598	2 341	6 275	2 597
Acetone - <i>n</i> -Hexane(1 : 1, by volume)	796	2 748	6 839	2 758
Trichloromethane	638	2 643	8 264	2 749
Acetonitrile	486	1 567	3 849	1 527
Petroleum ether	246	697	1 763	648
Dichloromethane	1 432	3 879	7 683	2 946
<i>t</i> -Butyl methyl ether	875	4 072	7 932	2 845

2.2 分析条件优化

色谱分离效果受色谱柱、载气流速、升温程序等因素影响。首先考察不同色谱柱的分离效果, 分别使用DB-5HT(15m×0.25mm×0.10μm)、DB-35MS(30m×0.25mm×0.25μm)、HP-Innowax(30m×0.25mm×0.25μm)、DB-5MS(30m×0.25mm×0.25μm)、CNW Plot-Q(30m×0.32mm×10.0μm)、DB-17MS(30m×0.25mm×0.25μm)、DB-Wax(30m×0.25mm×0.25μm)、DB-624(30m×0.53mm×3.0μm)8种色谱柱对13种有机磷阻燃剂混合标准溶液进行分析, 通过改变载气流速和升温程序, 观察不同色谱条件下各目标分析物的分离效果。结果发现, 在“1.4.1”所述色谱条件下, 13种目标分析物的分离效果最佳。

另外, 信号强度还受进样口温度、载气流速、离子源温度、分流比等因素影响。在不分流进样条件下, 以13种目标分析物的总峰面积为判断依据, 通过正交实验考察进样口温度、离子源温度和载气流速的综合影响, 确定进样口温度、离子源温度和载气流速的最佳值分别为250℃、250℃和1.0mL/min。

在上述优化条件下, 对MRM条件进行优化^[16], 优化后13种有机磷阻燃剂的MRM条件见表1, 其GC-MS/MS图见图1。由图可见, 13种有机磷阻燃剂可完全分离, 谱峰尖锐, 对称性好。

2.3 方法的线性关系、回收率、精密度与定量下限

在优化条件下,对“1.2”配制的13种有机磷阻燃剂系列混合标准工作溶液进行测定,以各化合物的峰面积(A)对其质量浓度(ρ)绘制标准曲线。结果显示,13种有机磷阻燃剂在一定质量浓度范围内呈良好的线性关系,相关系数不低于0.9993。按3倍信噪比($S/N=3$)计算方法的检出限(LOD),得13种有机磷阻燃剂的检出限为0.3~30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。按10倍信噪比($S/N=10$)计算方法的定量下限(LOQ),得CDPP和BBPPP的LOQ为100 $\mu\text{g}/\text{kg}$,TEPA、BPDPP和TPCP的LOQ为50 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其余8种有机磷阻燃剂的LOQ为1~20 $\mu\text{g}/\text{kg}$,结果见表3。

以不含目标分析物的市售锂离子电池为空白基质,分别向其中添加低、中、高3个不同浓度的混合标准溶液,每个浓度平行制备9个,在优化条件下测定,并计算各目标分析物的平均回收率及相对标准偏差(RSD)。结果显示,13种有机磷阻燃剂在3个浓度水平下的平均回收率为80.4%~94.6%,RSD为3.8%~10%(表3),方法的准确度及精密度良好,满足实验要求。

表3 13种有机磷阻燃剂的线性范围、线性系数(r)、平均回收率、相对标准偏差(RSDs)、检出限及定量下限

Table 3 Linear ranges, linear coefficients(r), average recoveries, relative standard deviations(RSDs), limits of detection(LODs) and limits of quantification(LOQs) of 13 organophosphate retardants

Compound	Linear range ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	r	Added/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Average recovery/%	RSD /%	LOD/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	LOQ/ ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
TEPA	108.8~108800.0	0.9999	544.0,2176.0,10880.0	80.4,84.7,87.0	9.9,7.8,5.6	15.0	50
TBP	1.6~1620.0	0.9999	8.1,32.3,161.6	82.4,86.2,90.8	7.6,6.5,4.7	0.3	1
TCEP	9.7~9680.0	0.9999	48.4,193.6,968.0	83.5,87.8,92.9	8.6,6.4,3.8	2.0	5
TCPP	5.4~5400.0	0.9998	27.0,108.0,540.0	82.0,86.5,91.6	7.8,6.2,4.9	0.7	2
TDCPP	10.6~10620.0	0.9993	53.1,212.4,1062.0	82.4,86.7,92.5	8.8,7.4,5.7	2.0	5
TBOEP	61.8~61840.0	0.9996	309.2,1236.8,6184.0	83.2,88.6,93.8	8.0,6.8,6.4	7.0	20
TPP	35.9~35850.0	0.9998	179.3,717.0,3585.0	82.8,87.5,94.6	9.6,7.6,5.8	7.0	20
TEHP	1.4~1410.0	0.9999	7.0,28.1,140.6	83.2,86.7,92.5	9.4,7.8,5.0	0.3	1
CDPP	317.6~317600.0	0.9996	1588.0,6352.0,31760.0	81.7,85.9,90.7	8.8,7.4,5.4	30.0	100
TOCP	46.7~46700.0	0.9997	233.5,934.0,4670.0	82.8,87.3,92.6	9.4,7.4,5.0	7.0	20
BPDPP	80.0~80000.0	0.9998	400.0,1600.0,8000.0	80.8,86.7,90.5	10,8,4,5.2	15.0	50
TPCP	133.6~133600.0	0.9998	668.0,2672.0,13360.0	82.7,87.6,91.4	9.6,7.6,6.7	15.0	50
BBPPP	224.0~224000.0	0.9994	1120.0,4480.0,22400.0	81.6,86.9,90.7	9.7,8.4,5.9	30.0	100

2.4 锂离子电池电解液中有有机磷阻燃剂含量估算

不同品牌、不同型号的锂离子电池中有有机磷阻燃剂的含量各不相同,其具体值因涉及商业秘密而不予公开。本文根据锂离子电池电解液的典型用量对其电解液含量范围进行估算^[18-19],再估算其中有有机磷阻燃剂的含量范围。锂离子电池中电解液用量的典型值为圆柱形2.0 g/Ah,方形3.5~5.0 g/Ah,电解液中TBP的典型用量为5%,TPP的典型用量为2%~5%^[20]。随机选取40个市售锂离子电池(圆柱形样品14个、方形样品26个)为代表,对其电解液含量进行估算(表4)。由表4可知,圆柱形电池的电解液含量估算值为8%~12%;方形电池按3.5 g/Ah估算的电解液含量为7%~32%,按5.0 g/Ah估算电解液含量为10%~46%。根据电解液中TBP和TPP的典型用量,再对锂离子电池中TBP和TPP的含量范围进行估算。结果表明,对于圆柱形电池,TBP含量估算范围为4000~6000 mg/kg,TPP含量估算范围为1600~6000 mg/kg;对于方形电池,TBP含量估算范围为3500~23000 mg/kg,TPP含量估算范围为1400~23000 mg/kg。

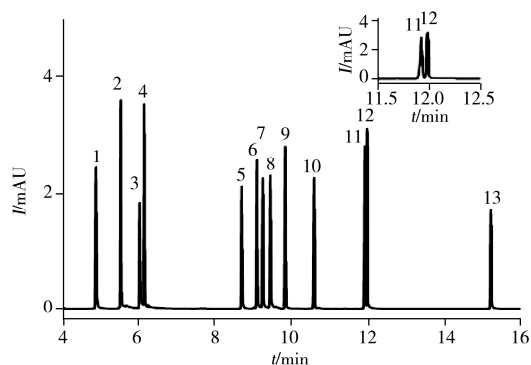


图1 混合标准溶液的GC-MS/MS图

Fig. 1 GC-MS/MS chromatogram of mixed standard solution
1. TEPA; 2. TBP; 3. TCEP; 4. TCPP; 5. TDCPP; 6. TBOEP;
7. TPP; 8. TEHP; 9. CDPP; 10. TOCP; 11. BPDPP;
12. TPCP; 13. BBPPP

表4 市售锂离子电池中电解液含量估算结果

Table 4 Estimation results of electrolyte contents in commercially available lithium-ion batteries

No.	Sample	Shape	Sample mass/g	Electrolyte mass/g	Electrolyte content/%
1	ICR 18650(1.1 Ah/3.7 V)	Cylinder	26.1	2.2	8.4
2	ICR 18650B(1.8 Ah/3.7 V)	Cylinder	45.7	3.6	7.9
3	ICR 14500(0.8 Ah/3.7 V)	Cylinder	20.0	1.6	8.0
4	ICR 18650-22P(1.8 Ah/3.7 V)	Cylinder	43.4	3.6	8.3
5	ICR 18650-22F(1.8 Ah/3.7 V)	Cylinder	40.7	3.6	8.8
6	ICR 18650-25R(1.8 Ah/3.7 V)	Cylinder	43.3	3.6	8.3
7	ICR 18650-26H(1.8 Ah/3.7 V)	Cylinder	43.8	3.6	8.2
8	ICR 18650-26FM(2.6 Ah/3.7 V)	Cylinder	44.6	5.2	11.7
9	ICR 18650-22FM(2.2 Ah/3.7 V)	Cylinder	41.1	4.4	10.7
10	HKT 18650F(2.2 Ah/3.7 V)	Cylinder	45.7	4.4	9.6
11	HYY 18650(1.8 Ah/3.7 V)	Cylinder	45.7	3.6	7.9
12	HYY 18650(2.0 Ah/3.7 V)	Cylinder	44.7	4.0	8.9
13	INR 18650-20S(2.0 Ah/3.7 V)	Cylinder	46.0	4.0	8.7
14	GP 1865T220(2.2 Ah/3.6 V)	Cylinder	42.0	4.4	10.5
15	HB4F1(1.5 Ah/3.7 V)	Square	30.8	5.2 ^a /7.5 ^b	16.9 ^a /24.4 ^b
16	872535-2S(0.8 Ah/7.4 V)	Square	13.1	2.8 ^a /4.0 ^b	21.4 ^a /30.5 ^b
17	XHB 1368(1.15 Ah/3.7 V)	Square	31.0	4.0 ^a /5.8 ^b	12.9 ^a /18.7 ^b
18	HR 603040PL(0.6 Ah/3.7 V)	Square	13.2	2.1 ^a /3.0 ^b	15.9 ^a /22.7 ^b
19	CTYON(2.0 Ah/3.8 V)	Square	37.8	7.0 ^a /10.0 ^b	18.5 ^a /26.5 ^b
20	FJY 126090(8.0 Ah/3.7 V)	Square	144.6	28.0 ^a /40.0 ^b	19.4 ^a /27.7 ^b
21	DJi 9220(2.5 Ah/3.7 V)	Square	50.1	8.8 ^a /12.5 ^b	17.6 ^a /25.0 ^b
22	E4090126(5.0 Ah/4.2 V)	Square	54.3	17.5 ^a /25.0 ^b	32.2 ^a /46.0 ^b
23	BL-30PI(3.0 Ah/3.8 V)	Square	50.1	10.5 ^a /15.0 ^b	21.0 ^a /30.0 ^b
24	Nikon EN-EL19(0.6 Ah/3.7 V)	Square	15.5	2.1 ^a /3.0 ^b	13.5 ^a /19.4 ^b
25	BTL02(3.0 Ah/7.4 V)	Square	148.3	10.5 ^a /15.0 ^b	7.1 ^a /10.1 ^b
26	K6(3.0 Ah/7.4 V)	Square	120.1	10.5 ^a /15.0 ^b	8.7 ^a /12.5 ^b
27	PL 502030H(0.25 Ah/3.7 V)	Square	5.6	0.9 ^a /1.2 ^b	16.1 ^a /21.4 ^b
28	EPT 4515555(0.32 Ah/3.7 V)	Square	4.7	1.1 ^a /1.6 ^b	23.4 ^a /34.0 ^b
29	KP 906090PL(6.0 Ah/3.7 V)	Square	107.4	21.0 ^a /30.0 ^b	19.6 ^a /27.9 ^b
30	CEL 471360(0.35 Ah/3.7 V)	Square	7.4	1.2 ^a /1.8 ^b	16.2 ^a /24.3 ^b
31	UTL 063450ARH(1.15 Ah/3.7 V)	Square	24.5	4.0 ^a /5.8 ^b	16.3 ^a /23.7 ^b
32	923354(2.0 Ah/3.7 V)	Square	33.1	7.0 ^a /10.0 ^b	21.1 ^a /30.2 ^b
33	Jeasung X6(2.5 Ah/3.7 V)	Square	52.6	8.8 ^a /12.5 ^b	16.7 ^a /23.8 ^b
34	320BVHX3(0.32 Ah/3.6 V)	Square	4.5	1.1 ^a /1.6 ^b	24.4 ^a /35.6 ^b
35	FT 4050929-2S(2.75 Ah/7.6 V)	Square	90.6	9.6 ^a /13.8 ^b	10.6 ^a /15.2 ^b
36	BL-5C(0.88 Ah/3.7 V)	Square	21.5	3.1 ^a /4.4 ^b	14.4 ^a /20.5 ^b
37	B15169(5.0 Ah/3.7 V)	Square	84.9	17.5 ^a /25.0 ^b	20.6 ^a /29.4 ^b
38	Initial & Inspire(1.5 Ah/3.7 V)	Square	31.4	5.2 ^a /7.5 ^b	16.6 ^a /23.9 ^b
39	AEE 542730P6H(0.38 Ah/3.7 V)	Square	7.8	1.3 ^a /1.9 ^b	16.7 ^a /24.4 ^b
40	KZ 3514559(0.23 Ah/3.7 V)	Square	5.2	0.8 ^a /1.2 ^b	15.4 ^a /23.1 ^b

a: estimated by 3.5 g/Ah; b: estimated by 5.0 g/Ah

2.5 实际样品测试

采用本方法对156个市售锂离子电池电解液中有有机磷阻燃剂含量进行测定, 结果在9个样品中检出TBP, 含量为3 528~8 564 mg/kg, 在69个样品中检出TPP, 含量为1 435~18 759 mg/kg。根据本文前述估算的锂离子电池电解液中TBP、TPP含量范围分别为3 500~23 000 mg/kg和1 400~23 000 mg/kg, 发现测试结果均在此范围内, 可见测定结果是合理的。表5给出了其中10个样品的测定结果, 图2为ICR 18650-22FM(2.2 Ah/3.7 V)市售锂离子电池电解液的GC-MS/MS图, 该样品检出TPP, 其含量为4 932

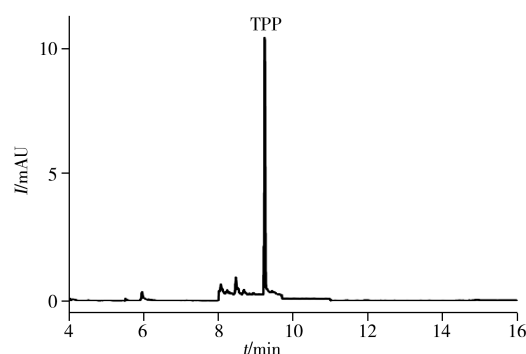


图2 实际阳性样品的GC-MS/MS图
Fig. 2 GC-MS/MS chromatogram of a real positive sample

mg/kg, 根据该样品中电解液含量估算值为 10.7% (估算含量范围为 2 140 ~ 5 350 mg/kg), 发现测定结果处于该范围中, 表明本方法测定结果准确可靠。

表5 市售锂离子电池测试结果

Table 5 Analysis results of commercially available lithium-ion batteries

No.	Sample	Shape	TPP/(mg · kg ⁻¹)	TBP/(mg · kg ⁻¹)
1	INR 18650 - 20S(2.0 Ah/3.7 V)	Cylinder	2 518	-
2	ICR 18650 - 26FM(2.6 Ah/3.7 V)	Cylinder	1 658	-
3	ICR 18650 - 22FM(2.2 Ah/3.7 V)	Cylinder	4 932	-
4	HB4F1(1.5 Ah/3.7 V)	Square	7 290	-
5	872535 - 2S(0.8 Ah/7.4 V)	Square	16 075	-
6	DJi9220(2.5 Ah/3.7 V)	Square	14 843	-
7	CTYON(2.0 Ah/3.8 V)	Square	7 946	-
8	HR603040PL(0.6 Ah/3.7 V)	Square	11 654	-
9	XHB1368(1.15 Ah/3.7 V)	Square	12 326	-
10	FT 4050929 - 2S(2.75 Ah/7.6 V)	Square	-	5 432

- : not detected

3 结论

本文建立了一种超声萃取/气相色谱-串联质谱同时测定锂离子电池电解液中 13 种有机磷阻燃剂含量的分析方法, 并对市售锂离子电池电解液中有有机磷阻燃剂含量进行了估算及测定。结果显示, 本方法测定结果均在估算范围内, 方法操作简单、灵敏度高、检出限低, 可用于锂离子电池电解液中有有机磷阻燃剂含量的日常检测。

参考文献:

- [1] Wang C Y, Yang Z J, Long B, Gu H F, Liu Y, Xu R. *Chin. Battery Ind.* (王成云, 杨左军, 龙斌, 顾浩飞, 刘怡, 徐嵘. 电池工业), **2018**, 22(4): 171 - 175.
- [2] Wang C Y, Liu Y, Xu R, Long B. *Battery Bimonthly* (王成云, 刘怡, 徐嵘, 龙斌. 电池), **2018**, 48(5): 364 - 367.
- [3] Ping P, Wang Q S, Sun J H, Xia X, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2012**, 159(9): A1467 - A1473.
- [4] Lai Y Q, Ren C Y, Lu H, Zhang Z A, Li J. *J. Electrochem. Soc.*, **2012**, 159(8): A1267 - A1272.
- [5] Xia X, Ping P, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2012**, 159(11): A1834 - A1837.
- [6] Jin Z, Gao H, Kong C, Zhan H, Li Z. *Ecs Electrochem. Lett.*, **2013**, 2(7): A66 - A68.
- [7] Matsumoto K, Martinez M, Gutel T, Mailley S, Vito E D. *J. Power Sources*, **2015**, 273: 1084 - 1088.
- [8] Zhu Q Z, Jing T T, Chen N, Liu S G, Jin Y, Chen R J, Wu F. *Trans. Beijing Inst. Technol.* (朱奇珍, 井婷婷, 陈楠, 刘曙光, 金翼, 陈人杰, 吴锋. 北京理工大学学报), **2015**, 35(10): 1096 - 1100.
- [9] Zhang H T, Zhou G S, Yang Z Q, Xing H X, Zhao L, Chen Z Z, Zhu H M, Cui H, Li Y. China Patent(张红涛, 周贵树, 杨泽乾, 邢海霞, 赵磊, 陈珍贞, 朱怀梅, 崔红, 历彦. 中国专利), CN 104752764A, 2015 - 07 - 01.
- [10] Maeva G, Melanie D, Magali H. *Chemosphere*, **2015**, 132: 159 - 165.
- [11] Du Z K, Zhang Y, Wang G W, Peng J B, Wang Z Y, Gao S X. *Sci. Rep.*, **2016**, 6(11): 21827.
- [12] Gao D, Tong Z, Zhang S H, Ji G X, Wu C M, Shi L L. *J. Ecolo. Rural Environ.* (高丹, 同帜, 张圣虎, 吉贵祥, 吴晟旻, 石利利. 生态与农村环境学报), **2017**, 33(9): 836 - 844.
- [13] Völkel W, Fuchs V, Wöchner M, Fromme H. *Arch. Toxic.*, **2018**, 92(2): 651 - 660.
- [14] Bacaloni A, Cavaliere C, Foglia P, Nazzari M, Samperl R, Laganà A. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2007**, 21(7): 1123 - 1130.
- [15] Xu S H, Wu B L, Yuan L F, Xia J. *J. Instrum. Anal.* (徐善浩, 邬蓓蓓, 袁丽凤, 夏俊. 分析测试学报), **2010**, 29(9): 978 - 980.
- [16] Wang C Y, Li L X, Xie T T, Zhang W Y, Liu C M, Zhu N Q. *Chin. J. Chromatogr.* (王成云, 李丽霞, 谢堂堂, 张伟亚, 刘彩明, 褚乃清. 色谱), **2011**, 29(8): 731 - 736.
- [17] Luo Q, Wang S Y, Sun L N, Wang H. *J. Instrum. Anal.* (罗庆, 王诗雨, 孙丽娜, 王辉. 分析测试学报), **2018**, 37(1): 50 - 56.
- [18] Tong J. China Patent(佟健. 中国专利), CN 105787140A, 2016 - 07 - 20.
- [19] Wu J Y, Liu P, Hu Y S, Li H. *Energ. Storage Sci. Technol.* (吴娇杨, 刘品, 胡勇胜, 李泓. 储能科学与技术), **2016**, 5(4): 443 - 453.
- [20] Fan W Z, Yu L, Liao B, Xie T, Zhang L P. China Patent. (范伟贞, 余乐, 廖波, 谢添, 张利萍. 中国专利), CN 106450438A, 2017 - 02 - 22.

(责任编辑: 周启动)