

◆分析与检测◆

气相色谱-质谱联用法快速测定乙氧基五氟环三磷腈及其共存杂质

梁梦洁, 祝丽君, 徐鹏飞, 李自龙, 孟志伟, 田 强

(云南云天化股份有限公司 研究院, 云南 昆明 650228)

[摘要] 建立了以六氟环三磷腈为原料, 两步反应合成乙氧基五氟环三磷腈及其中间体的气相色谱串联质谱(GC-MS)定性定量分析方法。采用HP-5MS色谱柱(30 m×250 μm×0.25 μm)进行分离, 气相色谱质谱联用法可以同时测定乙氧基五氟环三磷腈、六氟环三磷腈及六氟环三磷腈含量。3种物质的线性关系良好($R^2 > 0.999$), 检出限在0.99~2.11 μg/mL, 定量限在3.11~4.87 μg/mL; 3种化合物日内测定结果的相对标准偏差在2.34%~3.71%, 日间测定结果的相对标准偏差在4.28%~6.39%, 方法的日间精密度和日内精密度均较好, 3个水平加标回收率在89.34%~102.12%。综上, 该分析方法适用于工业化生产乙氧基五氟环三磷腈的全流程监测。

[关键词] 气相色谱串联质谱; 乙氧基五氟环三磷腈; 六氟环三磷腈; 六氟环三磷腈

[中图分类号] TQ075 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 07-0125-04

Rapid determination of PFPN and its coexisting impurities by GC-MS method

LIANG Mengjie, ZHU Lijun, XU Pengfei, LI Zilong, MENG Zhiwei, TIAN Qiang

(Research Institute, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China)

Abstract: A GC-MS qualitative and quantitative analytical method is established for the determination of PFPN and its intermediates, which are prepared by a two-step reaction using HCCP as the raw material. The HP-5MS chromatographic column (30 m×250 μm×0.25 μm) is used for separation, and GC-MS is used to determine PFPN, HCCP and hexafluorocyclotriphosphazene. The linear relationship of the three substances is good ($R^2 > 0.999$), with a detection limit between 0.99 - 2.11 μg/mL and a quantification limit between 3.11 - 4.87 μg/mL. The relative standard deviation of the intra day determination results of the three compounds is between 2.34% and 3.71%, and the relative standard deviation of the day determination results of three compounds is between 4.28% and 6.39%. The day precision and day accuracy of the method are good, and the recovery rate of three levels of spiked samples is between 89.34% and 102.12%. In conclusion, the method is suitable for monitoring the entire process of industrial production of PFPN.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); ethoxy (pentafluoro) cyclotriphosphazene (PFPN); hexachlorocyclotriphosphazene(HCCP); hexafluorocyclotriphosphazene

0 引言

锂电池作为目前广泛应用的电池, 具有能量密度大、记忆效应不明显、充电放电效率高、使用寿命长等优点^[1]。但由于其化学特性, 锂电池容易在内部过热, 或受到外力冲击时导致电池燃烧甚至爆炸。因此为改善电池安全性能, 通常需要加入合适的阻燃剂。乙氧基五氟环三磷腈因其不易水解、黏度较低而被设计用作锂电池电解液阻燃添加剂, 其作为一种新型磷腈类化合物, 阻燃效果良好, 添加电解液质量分数为5%~10%的乙氧基五氟环三磷

腈即可改善锂电池的安全性能。除此之外, 乙氧基五氟环三磷腈还具有抑制电解液变色、增加润湿性、改善接触角以及抑制电解液酸度上升等优点, 是典型的多功能添加剂^[2-4]。

目前, 乙氧基五氟环三磷腈的主流制备工艺技

[收稿日期] 2025-03-07

[作者简介] 梁梦洁(1994-), 女, 云南大理人, 工程师, 研究方向为精细化工。

[通信作者] 田 强(1984-), 男, 四川泸州人, 高级工程师, 研究方向为精细化工。

术是以六氯环三磷腈为原料,通过氟化反应和醚化反应两步法合成。中间体六氟环三磷腈的合成反应过程监测以及产品乙氧基五氟环三磷腈的纯化质量监测在工艺步骤中至关重要。然而,现有的分析检测方法大多局限于单一纯相物质的分析,这使得在面对实际生产中复杂的溶液体系时无法进行有效监测。在实际合成生产过程中,乙氧基五氟环三磷腈的合成反应生成液包含了多种成分,如未完全反应的原料、新生成的中间体或产物等^[5-10]。这些复杂的成分给分析检测带来了极大的挑战。因此,开发一种快速、准确且广泛适用的定性、定量检测方法,对于指导乙氧基五氟环三磷腈的制备过程具有重要意义。国内外针对磷腈类化合物的测定方法主要有傅里叶变换红外光谱法、核磁共振法、高效液相色谱法、热重分析法、示差扫描量热仪分析法等^[11-13],但这些方法存在只能定性分析、前处理步骤比较烦琐、不易操作、检测组分单一、原料或杂质残留分离度不高、成本较高等缺点,限制了其在乙氧基五氟环三磷腈合成制备工艺过程中的质量监测应用。

目前,气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)日益成熟,功能日趋完善,兼有色谱分离效率高、定量准确、选择性高、提供的结构信息丰富,便于定性等特点,对于复杂混合物进行分离、定性、定量分析是一种具备优势的现代分析方法^[14]。本工作采用GC-MS对以六氯环三磷腈为原料两步法合成反应过程中中间体六氟环三磷腈、六氟环三磷腈及成品乙氧基五氟环三磷腈进行快速检测,实现产品合成制备过程准确快速定量分析检测,为生产全流程检测提供有力保障。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:Agilent 8860气相色谱仪(配置16位自动进样器);Agilent 5977C质谱仪;HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox型色谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm,美国安捷伦(Agilent)公司);BSA224S型分析天平(德国赛多利斯(SARTORIUS)公司);0.45 μm有机滤膜(宁波鸿谱实验科技有限公司)。

乙氧基五氟环三磷腈、六氯环三磷腈、六氟环三磷腈的标准储备液配制:1.00 g/L,分别称取10.0 mg乙氧基五氟环三磷腈、六氯环三磷腈、六氟环三磷腈的标准品,用适量的乙腈溶解后转移至10 mL容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,于4 °C下保存。使用时分别移取合适体积的储备液,用乙腈稀

释成一系列所需浓度的标准工作液(500、250、50、10、2 μg/mL)。

标准品乙氧基五氟环三磷腈、六氯环三磷腈、六氟环三磷腈的纯度均大于99%。乙腈为色谱纯;实验用水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

色谱柱,HP-5MS型色谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm,美国Agilent公司);载气,高纯氦气,流速1.0 mL/min;柱温,250 °C;进样口温度,250 °C;进样量,1 μL;进样模式,分流进样,分流比100:1。测定升温方式为程序升温,初始温度40 °C,保持3 min,以每分钟20 °C的速率升温至180 °C,维持0 min,以每分钟50 °C的速率升温至250 °C,维持5 min。

质谱条件:离子源,EI源;离子化能量,70 eV;离子源温度,230 °C;四级杆温度,150 °C;传输线温度,280 °C;扫电离方式,电子轰击(EI)离子源;电离能量,70 eV;溶剂延迟,3 min;扫描方式,定性分析采集方式“SCAN”,质量扫描范围为质荷比35 ~ 500。定量分析采用SIM模式,定量离子质谱采集参数见表1。

表1 质谱参数

Table 1 Mass spectrometry parameter

| 化合物 | 特征离子质荷比(<i>m/z</i>) |
|-----------|-----------------------|
| 乙氧基五氟环三磷腈 | 274 |
| 六氟环三磷腈 | 249 |
| 六氯环三磷腈 | 347 |

1.3 实验方法

取氟化反应样品置于离心管中取样离心,以转速12 000 r/min离心5 min,重复上述操作,共提取3次,合并上清液。称取上清液10 g,加入适量乙腈溶解,转至100 mL容量瓶,用乙腈稀释至刻度,摇匀,过0.22 μm有机滤膜,作为待测样品A,滤液按照仪器工作条件进行测定。

按上述条件处理醚化反应样品,作为待测样品B,滤液按照仪器工作条件进行测定。

其中氟化反应和醚化反应的反应式见图1。

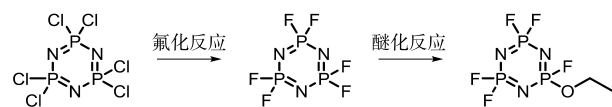


图1 氟化反应和醚化反应

Fig. 1 Fluorination reaction and etherification reaction

2 结果与讨论

2.1 GC-MS定性分析方法优化

为了保证3种化合物的有效分离,本研究选用了HP-5MS色谱柱,在优化的色谱条件下3种目标化合物均可实现基线分离,六氟环三磷腈、乙氧基五氟环三磷腈及六氯环三磷腈的出峰时间分别为1.576、4.086、10.701 min,各化合物的总离子流色谱图见图2,质谱图见图3、4、5。

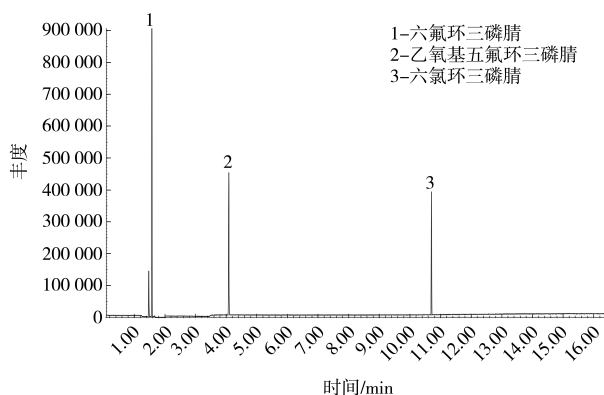


图2 3种化合物总离子流图

Fig. 2 Total ion current diagrams of three compounds

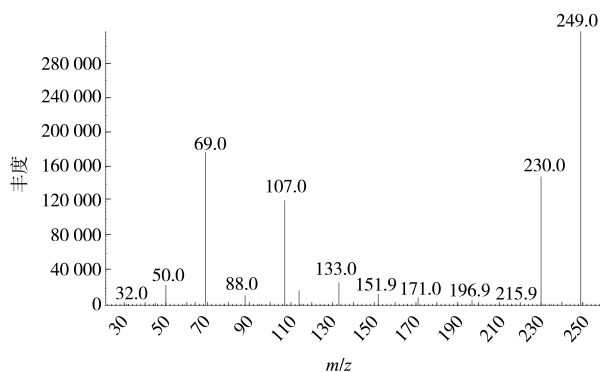


图3 六氟环三磷腈质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of hexafluorocyclotriphosphazene

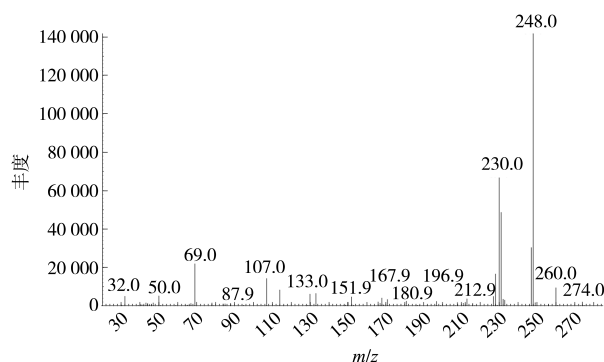


图4 乙氧基五氟环三磷腈质谱图

Fig. 4 Mass spectrum of PFPN

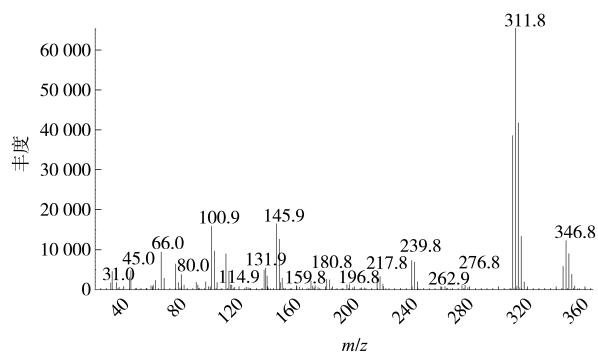


图5 六氯环三磷腈质谱图

Fig. 5 Mass spectrum of HCCP

2.2 方法学验证

从线性关系、检出限、定量限、精密性、回收率这几个方面对方法进行了综合评估。

2.2.1 线性关系、检出限及定量限

以各目标物浓度作为横坐标(X)、各目标物定量离子色谱峰面积作为纵坐标(Y)进行线性回归分析,各目标物的线性回归方程及其相关系数见表2。将最小浓度的标准溶液重复进样10次得到标准偏差,以3倍标准偏差为方法的检出限,10倍标准偏差为定量限。从表2中可以看出,目标检测物在2~500 $\mu\text{g/mL}$ 范围内相关系数均大于0.99,线性关系良好,检出限在0.99~2.11 $\mu\text{g/mL}$,定量限在3.11~4.87 $\mu\text{g/mL}$ 。

表2 3种化合物的回归方程、回归系数、检出限和定量限

Table 2 Regression equations, regression coefficients, detection limits and quantification limits of the three compounds

| 化合物 | 线性方程 | 相关系数 | 检出限 ρ / ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) | 定量限 ρ / ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) |
|-----------|-------------------------|---------|--|--|
| 乙氧基五氟环三磷腈 | $Y = 258.03X + 595.07$ | 0.999 8 | 0.99 | 3.11 |
| 六氟环三磷腈 | $Y = 196.33X - 1 115.3$ | 0.995 5 | 2.11 | 4.87 |
| 六氯环三磷腈 | $Y = 311.82X - 1 651.7$ | 0.998 6 | 1.45 | 3.25 |

2.2.2 精密性考察

为了考察方法的精密性,取同批次合成样品进行5次日内重复测定。结果显示,3种化合物日内测定结果的相对标准偏差在2.34%~3.71%,方法的日内精密性较好。采用所建立的检测方法对同一批样品进行了5 d的重复实验,每天平行测定5次,取平均值,结果显示,3种化合物日间测定结果的相对标准偏差在4.28%~6.39%,方法的日间

精密度较好。

2.2.3 回收率

按试验方法取任意样品进行分析,选取高中低3个浓度水平,在样品提取前,将3个浓度水平的标准溶液加入待提取的样品中,静置1h后,按正常前处理操作处理加标样品,并同时未加标样品进行平行测定,计算加标回收率。测得的回收率如表3所示,低、中、高3个添加水平下,方法加标回收率在89.34%~102.12%,回收率良好。

表3 加标回收率结果

Table 3 Results of spiked recovery rate

| 化合物 | 本底值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 加标量 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | 加标回收率/% |
|-----------|---|---|---------|
| 乙氧基五氟环三磷腈 | 32.2 | 10 | 96.15 |
| | | 20 | 98.23 |
| | | 40 | 102.12 |
| 六氟环三磷腈 | 68.5 | 10 | 99.28 |
| | | 20 | 101.23 |
| | | 40 | 98.24 |
| 六氯环三磷腈 | 未检出 | 10 | 90.24 |
| | | 20 | 92.12 |
| | | 40 | 89.34 |

2.3 样品测定

分别选取3个氟化反应样,标记为A1、A2、A3;取3个醚化反应样,标记为B1、B2、B3,按GC-MS法进行测定,结果见表4。

表4 氟化、醚化样品测定结果

Table 4 Determination results of fluorinated and etherified samples

| 样品 | 测量值 $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$ | | |
|----|---|--------|--------|
| | 乙氧基五氟环三磷腈 | 六氟环三磷腈 | 六氯环三磷腈 |
| A1 | 未检出 | 56.7 | 17.3 |
| A2 | 未检出 | 229.9 | 28.6 |
| A3 | 未检出 | 346.2 | 33.7 |
| B1 | 56.5 | 76.3 | 未检出 |
| B2 | 87.8 | 65.4 | 未检出 |
| B3 | 101.6 | 48.4 | 未检出 |

由表4可知,本工艺以六氯环三磷腈为原料经氟化、醚化合成的乙氧基五氟环三磷腈,其中经氟化反应六氟环三磷腈的转化率分别为67.74%、83.84%、86.88%,经醚化反应由六氟环三磷腈生成乙氧基五氟环三磷腈的转化率为50.82%、64.98%、74.53%,乙氧基五氟环三磷腈的产率为

46.38%、61.27%、70.29%。

3 结论

本实验立足于以六氯环三磷腈为原料的两步反应合成乙氧基五氟环三磷腈过程中各类物质进行定性、定量检测,进而有效评估工业化生产合成乙氧基五氟环三磷腈过程中目标中间体六氟环三磷腈以及产物乙氧基五氟环三磷腈的转化率、收率。所用方法的精密度、准确度都较好,在设定范围内,线性关系良好,回收率检测结果满足分析要求。综上所述,本分析方法能够对乙氧基五氟环三磷腈及其相关中间体实现快速高效检测,为工艺生产全流程监测提供有力保障。

[参考文献]

- [1] 谢海龙,刘乐明,沈阳,等.锂离子电池电解液及其制备方法:CN114039096B[P].2024-09-13.
- [2] DONG L T, DENG L Q, WANG Z F, et al. A self fire-extinguishing and high rate lithium-fluorinated carbon battery realized by ethoxy (pentafluoro) cyclotriphosphazene electrolyte additive design [J]. Nano Energy, 2024, 131 (Part B): 110309.
- [3] LI N, ZHANG Y, ZHANG S, et al. Insight into the probability of ethoxy (pentafluoro) cyclotriphosphazene (PFPN) as the functional electrolyte additive in lithium-sulfur batteries [J]. RSC Advances, 2024, 14 (18): 12754-12761.
- [4] 马航,田强,祝丽君,等.一种高产率的乙氧基五氟环三磷腈合成方法:CN118812597A[P].2024-10-22.
- [5] 吴成英.锂电池电解液阻燃剂氟代磷腈的合成工艺研究[J].有机氟工业,2020(1):10-13.
- [6] WU C Y. Research on the synthesis of lithium battery electrolyte flame retardant fluorocyclophosphazene [J]. Organo-Fluorine Industry, 2020(1):10-13.
- [7] 徐鹏飞,田强,张德胜,等.一种制备乙氧基五氟环三磷腈的方法:CN118812598A[P].2024-10-22.
- [8] 杨东,李子民,刘辉,等.一种五氟乙氧基环三磷腈的制备方法:CN110066295A[P].2021-10-26.
- [9] 肖正光,吴耀寰,刘友彬.一种一锅法合成乙氧基五氟环三磷腈的方法:CN114751938A[P].2022-07-15.
- [10] 周永妍,周宜海,杨光,等.六氟环三磷腈及1-乙氧基-1,3,3,5,5-五氟环三磷腈的制备方法:CN106083933B[P].2019-03-19.
- [11] 马凤明,曹丽辉,袁永坤,等.一种乙氧基(五氟)环三磷腈的制备方法:CN117736243A[P].2024-03-22.
- [12] 周江聪,赖育河,孙志幕,等.一种同时检测六氯环三磷腈、六氟环三磷腈和乙氧基五氟环三磷腈的方法及应用:CN118641661A[P].2024-09-13.
- [13] 徐铮,吴海锋,谢浩杰,等.一种烷氧基(五氟)环三磷腈的分析方法:CN117129578A[P].2023-11-28.
- [14] 刘丽萍,孙卫权,杨建华,等.一种乙氧基(五氟)环三磷腈纯度的检测方法:CN116298042A[P].2023-06-23.
- [15] 张馨予,陈芳芳.气质联用技术的应用[J].现代农业科技,2011(10):13-14,16.