



气相色谱-质谱联用法检测电解质组分方法优化

刘媛丽, 岳金明, 李 泉, 陈一霞
(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

摘 要: 电解质是锂离子/固态电池的核心组成部分, 为锂离子在正负极之间往返迁移提供媒介, 并参与形成保护电极的界面膜, 是决定电池能量密度、寿命、安全及高低温性能的关键。对于原位固态化技术, 固化前的单体和溶剂是提升性能的关键组分, 添加量的精准控制直接影响电池性能与成本。然而, 针对双氟代碳酸乙烯酯 (DFEC) 这类痕量级添加剂, 现有检测方法面临挑战: 痕量 DFEC 与结构类似物甲基三氟乙基碳酸酯 (FEMC) 在色谱上保留相似, 难以基线分离; 在复杂基质下的痕量 DFEC 信号易被掩盖, 存在检出限高、精密度差等技术瓶颈。对此, 针对气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术在相似物质上难以分离的问题, 以痕量 DFEC 为例建立标准化的检测方法, 通过对提取溶剂和仪器参数的系统优化, 实现了痕量 DFEC 的准确检测及其与 FEMC 的有效分离。结果表明, 该方法在 $0.8 \sim 160 \mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好 (相关系数 $R^2 > 0.999$), 检出限 (LOD) 达 $0.25 \mu\text{g/mL}$, 不同浓度水平下的加标回收率为 $95.1\% \sim 105.7\%$, 精密度良好 (相对标准偏差 RSD 小于 2%), 所建立的方法准确度高、重复性良好, 为电解质体系的同系物分离与痕量组分检测, 原位固化电解液配方设计与电池机理的深入研究提供可靠的技术支持。

关键词: 固态电池; 原位固化电解液; 双氟代碳酸乙烯酯; 气相色谱质谱

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0397

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 09-3738-12

Optimization of gas chromatography mass spectrometric detection method for electrolyte

LIU Yuanli, YUE Jinming, LI Quan, CHEN Yixia
(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: As the core component of solid-state batteries, the electrolyte serves as the medium for lithium-ion transport between the cathode and anode, participates in the formation of protective interfacial films on the electrodes, and plays a crucial role in determining battery energy density, cycle life, safety, and high- and low-temperature performance. Although the monomer and solvent constitute only a minor fraction of the *in situ* solidified electrolyte, accurately measuring and controlling their concentrations is critical for optimizing battery performance, reducing cost, and enhancing safety. However, existing analytical methods face considerable challenges in quantifying trace-level additives such as bis(fluoroethylene carbonate) (DFEC). Trace DFEC and its structural analog, methyl trifluoroethyl carbonate (FEMC), exhibit similar chromatographic retention behavior, making baseline separation

收稿日期: 2026-05-09; 修改稿日期: 2026-07-03。

基金项目: 中国科学院 B 类先导项目 (XDB 1040401); 国家自然科学基金项目 (22409213, 92572301)。

第一作者: 刘媛丽 (1989—), 女, 本科, 工程师, 主要从事锂离子电池电解液分析测试, E-mail: liuyuanli@iphy.ac.cn; 通信作者: 李泉, 副研究员, 主要从事高能量密度固态电池研究, E-mail: qli@iphy.ac.cn。

引用本文: 刘媛丽, 岳金明, 李泉, 等. 气相色谱-质谱联用法检测电解质组分方法优化[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(9): 3738-3749.

Citation: LIU Yuanli, YUE Jinming, LI Quan, et al. Optimization of gas chromatography mass spectrometric detection method for electrolyte[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(9): 3738-3749.

difficult. Moreover, the signal of trace DFEC is readily masked in complex matrices, leading to technical bottlenecks including high detection limits and poor precision. To address the challenge of separating structurally similar compounds via gas chromatography-mass spectrometry, this study uses trace DFEC as a model analyte to establish a standardized analytical method. Through systematic screening of extraction solvents and optimization of instrumental parameters, accurate detection of trace DFEC and its effective separation from FEMC were achieved. The optimized method showed excellent linearity ($R^2 > 0.999$) over the concentration range of 0.8—160 $\mu\text{g/mL}$. The limit of detection was 0.25 $\mu\text{g/mL}$, recoveries ranged from 95.1% to 105.7%, and the method demonstrated good precision, with relative standard deviations of $< 2\%$. The established method provides high accuracy, excellent repeatability, and reliable technical support for the separation of structurally related compounds and the detection of trace components in electrolyte systems. It also provides a robust analytical foundation for the formulation design of *in situ* solidified electrolytes and for in-depth investigations of battery mechanisms.

Keywords: solid state battery; *in-situ* solidification electrolyte; 4,5-difluoro-1,3-dioxolan-2-one; gas chromatography mass spectrometry

固态电池是有望兼具高能量密度和安全性的下一代极具潜力的电池体系，其中基于原位固态化技术的固态电池，由于材料体系正负极兼容性高、力学柔性、界面致密接触、可大幅兼容现有产线、成本低廉，是有望最先产业化的固态电池类别。该类电池的结构与传统锂离子电池一致，主要由正负极、固化电解液、隔膜^[1]构成，其中原位固化电解液是电池体系中的重要组成部分，约占电池总重量的15%、总体积的30%。为优化和提升电池性能，电解液中常添加少量特殊功能的添加剂，包括但不限于成膜添加剂^[2]、阻燃添加剂^[3-4]、过充保护添加剂^[5]、高低温性能改良添加剂^[6-7]等。

双氟代碳酸乙烯酯（DFEC）作为电池的溶剂和成膜添加剂，具有优异的氧化稳定性^[8]以及对电池的循环稳定性、热稳定性^[9]和低温性能^[10]，在原位固化电解液中发挥至关重要的作用。然而，含氟类物质的精确检测仍然面临挑战。现有技术如核磁共振（NMR）、红外光谱（IR）、电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）、气相色谱-质谱联用（GC-MS）。核磁共振与红外光谱法主要用于结构的确认，难以满足痕量测试需求；电感耦合等离子体质谱在氟元素分析中虽然灵敏度高，但其前处理过程复杂，不能反映含氟类物质的结构信息。

对比以上检测方法，气相色谱-质谱联用法兼具高效分离与结构鉴定能力。其基本原理为：样品

在进入色谱柱分离后，按保留时间依次进入离子源，在离子源作用下样品发生电离，产生的离子由质量分析器检测，最终通过保留时间与特征碎片比对，实现复杂混合物中的含氟物质定性与定量分析。该技术现已用于含氟添加剂研究，例如，针对全氟化合物，通过优化色谱柱与程序升温实现基线分离，结合前处理方法优化消除基质效应，GC-MS已被证明可有效解决全氟异构体分离及定量难题^[11]。Walton等^[12]在氟氰基酯电解质添加剂的研究中证实GC-MS可在解析电极界面降解行为上提供理论依据。GC-MS在氟化物质的测试中优势显著，但对于固化电解液添加剂DFEC的检测仍面临挑战，目前，DFEC的纯度分析一般采用气相色谱法^[13]。但实际应用中，一方面，在基于甲基三氟乙基碳酸酯（FEMC）的锂金属电池电解液中^[14]，助溶剂DFEC与主溶剂FEMC具有相似的挥发性和热稳定性，二者在气相色谱分析中难以有效分离，从而导致定量结果不准；另一方面由于DFEC在痕量水平下的信号响应易被基质掩盖。鉴于气相色谱-质谱联用法（GC-MS）兼具气相色谱的高分离能力和质谱的高灵敏度检测能力，其高选择性、高灵敏度的优势适用于复杂样品中痕量成分的分析。

本工作对DFEC的GC-MS检测方法开展优化研究，通过系统优化溶剂选择、色谱柱温度和柱流量、离子源温度及分流比等关键参数，突破DFEC

与FEMC共流出的技术瓶颈,建立一种稳定可靠的DFEC测试方法,对于原位固化电解液的质量控制和研究具有重要意义。

1 实验与方法

1.1 材料试剂

双氟代碳酸乙烯酯(DFEC,江苏艾康生物医药研发有限公司,98%)、甲基三氟乙基碳酸酯(FEMC,上海麦克林生化科技股份有限公司,99.044%)、二氯甲烷(美国Fisher公司,色谱纯)、乙腈(美国Fisher公司,色谱纯)、甲醇(美国Honeywell公司,色谱纯)、正己烷(美国Honeywell公司,色谱纯)。

标准溶液配制方法如下:

标准溶液A:准确称取0.1020 g DFEC,用二氯甲烷定容至100 mL容量瓶中,摇匀。

标准溶液B:准确称取0.1020 g DFEC,用甲醇定容至100 mL容量瓶中,摇匀。

标准溶液C:准确称取0.1020 g DFEC,用乙腈定容至100 mL容量瓶中,摇匀。

标准溶液D:准确称取0.1020 g DFEC,用正己烷定容至100 mL容量瓶中,摇匀。

标准溶液系列:准确吸取0.08 mL、0.16 mL、0.80 mL、4.00 mL、8.00 mL、12.00 mL、16.00 mL的标准溶液A于7支100 mL容量瓶中,分别用二氯甲烷定容,摇匀。该系列溶液的浓度梯度依次为0.8 $\mu\text{g/mL}$ 、1.6 $\mu\text{g/mL}$ 、8.0 $\mu\text{g/mL}$ 、40.0 $\mu\text{g/mL}$ 、80.0 $\mu\text{g/mL}$ 、120.0 $\mu\text{g/mL}$ 、160.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

标准溶液A、B、C、D用溶剂筛选优化。

样品制备方法:称取待测样品0.10 g于离心管中,用二氯甲烷定容至2 mL,旋涡萃取1 min,用0.22 μm 有机系微孔滤膜过滤,即为待测试样。采用GC-MS测定样品,外标法定量。

1.2 仪器参数

1.2.1 仪器

气相色谱-质谱联用仪(日本);分析天平(日本,精度0.0001 g)。

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)是集高效分离与精准鉴定于一体的精密分析仪器,实验采用型号为GCMS QP2020NX。结合图1所示的仪器结构,其工作原理如下:

样品需在溶剂中完全溶解,进样溶剂与目标物

的分子间作用力匹配是实现高效萃取(基于溶解度差异进行分离)的基础,而筛选溶剂的核心准则是基于“相似相溶”原理^[15]。

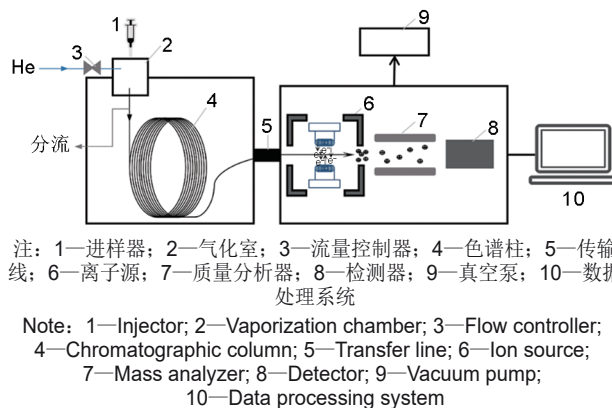


图1 GC-MS设备及实验流程

Fig. 1 GC-MS experimental setup and workflow diagram

首先,溶解后的样品由1进入2并在高温下瞬间汽化,汽化后的样品在载气带动下部分通过分流出口被排出,另一部分进入色谱柱。通过调节3可精确控制进样量,防止色谱柱质量过载导致峰展宽、前沿或拖尾^[16]。随后,气态组分随载气(通常为He)进入4进行分离,在气相色谱中影响分离的首要因素是色谱柱温度,它直接决定了目标组分与杂质间的分离度^[17]与热力学分配行为(由分配系数 K 表征,即固定相与流动相中的浓度分配比)^[18],从而影响分离度(R_s),分离度是定量评价相邻色谱峰分离效果的指标,理想状态下 $R_s \geq 1.5$ 时满足精准定性和定量需求。另一个决定色谱峰形的因素是柱流量(通过柱前压控制),依据范第姆特(van Deemter)方程^[19],柱流量的高低直接影响色谱柱的柱效(以理论塔板数 N 表示,通常在60000~90000之间,一般不低于50000),优化柱流量可提高柱效,进而影响色谱峰形。

其次,分离后的组分通过5进入到6中,在9作用的真空条件下,组分在6中被电离成带电离子。GC-MS常见的离子源包括电子电离源(EI)和化学电离源(CI),二者区别在于EI源以固定的70 eV能量轰击样品分子,产生大量特征性强的碎片,便于建立标准谱库来定性未知物,而CI源电离后产生的碎片少,保留了分子离子峰,通常用于确定分子量。离子源作为关键部位,其性能直接决定了质谱分析的灵敏度、准确性和适用范围,尤其

对于EI源的温度设定,在改善线性关系、提高灵敏度及仪器稳定性等方面具有重要作用^[20]。

最后,离子源电离后产生的大量离子碎片进入7中,利用电磁场对质荷比(m/z)不同的离子运动轨迹的差异来进行分离和筛选,再由8将其转化成电信号,最终通过10进行分析。

综上所述,GC-MS分析是样品从溶解,在气相(GC)气化、分离再到质谱(MS)检测的过程:基于“相似相溶”原理的溶剂选择决定了前处理的萃取效率;在GC分离部分,柱效决定了单峰的宽窄度,分离度决定了相邻峰之间的间距,二者共同影响峰形的对称性与分离效果;MS部分的离子源与质量分析器共同决定了最终的检测灵敏度与准确性。

1.2.2 参数

气相色谱条件:

色谱柱:SH-I-5Sil MS (30 m×0.25 mm i.d., 1.0 μm)。

载气与流量:高纯氦气,色谱柱流量1.2 mL/min。

进样参数:气化室温度200℃,进样量2.0 μL,分流进样,分流比20:1。

升温程序:初始温度40℃保持1 min,以10℃/min的速率升温至200℃保持4 min。

质谱检测条件:

离子源:电子电离源EI,电离能量70 eV。

温度设置:离子源温度230℃,接口温度250℃。

选择离子监测(SIM)模式:定量离子的质荷比为124,参考离子的质荷比为61、80。

1.3 实验参数与模型

在GC-MS分析中,溶剂选择、色谱柱温度和柱流量、离子源温度及分流比是影响分离效果、检测灵敏度和分析准确性的关键参数。

1.3.1 溶剂选择

基于相似相溶原理,引入汉森溶解度参数(Hansen solubility parameter, HSP)^[21]预测DFEC在不同溶剂中的溶解性。总汉森溶解度参数(物质的总溶解度)由其非极性、极性和氢键三种作用力共同决定,其表达如式(1)所示:

$$\delta^2 = \delta_a^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1)$$

式中, δ 为物质总汉森溶解度参数,是衡量溶

解能力的指标,MPa^{1/2}; δ_a 为分散汉森溶解度,范德华力中非极性,反映物质的非极性特征,MPa^{1/2}; δ_p 为极性汉森溶解度,偶极-偶极相互作用,反映物质的极性特征,MPa^{1/2}; δ_h 为氢键汉森溶解度,反映物质形成氢键的能力,MPa^{1/2}。

1.3.2 色谱柱温度

色谱柱温度(T)是影响分离的关键,是色谱热力学理论(Van't Hoff方程)的核心参数^[22]。该方程主要用于描述组分在固定相和流动相之间的分配平衡,通过对 T 的调控,进而决定组分在固定相中的保留时间,其表达如式(2)所示:

$$\ln k' = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln \varphi \quad (2)$$

式中, $\ln k'$ 为容量因子 k' 的对数; ΔH 为溶质从流动相转移至固定相的焓变,反映分析物与固定相之间的相互作用强度,J/mol; ΔS 为溶质从流动相转移至固定相的熵变,反映分析物在固定相中的变化,J/(mol·K); R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为色谱柱温度,K; φ 为色谱柱相比(流动相体积与固定相体积的比值)。

1.3.3 色谱柱流量

色谱柱流量(通常以载气流速 u 表示)是影响柱效和分离的关键参数^[23]。基于速率理论(van Deemter方程)描述的理论塔板高度(H)与载气流速(u)的关系方程如式(3)所示:其中纵向扩散项(B/u)和传质阻力项($C \cdot u$)均与 u 相关,二者共同决定了色谱峰的峰形与保留时间。

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (3)$$

式中, H 为理论塔板高度,cm; u 为载气线速度,cm/s; A 为涡流扩散项,cm,与填料的粒径、均匀度相关; B 为分子扩散系数,cm²/s; C 为传质阻力系数,s; B/u 项为分子扩散项,与载气种类、柱温相关; $C \cdot u$ 项为传质阻力项,与固定液膜厚相关。

1.3.4 离子源温度

离子源温度由加热块和温控传感器控制,在EI源分析中,离子源通常需维持在高温条件下工作,高离子源温度虽可显著提高灵敏度,但也可能引发热不稳定化合物的分解,影响分析准确性;反之,低温条件虽能有效抑制热分解,却也极易导致高沸点组分在传输过程中冷凝,造成离子源污染并影响仪器稳定性。研究表明^[20,24],相较于进样口温度,

离子源温度的优化对于准确定量更为关键,对离子源温度控制可有效防止高沸点有机物冷凝损失从而提高仪器的检测灵敏度、峰形质量和分析可靠性。

1.3.5 分流比

分流比是载气总流量与进入色谱柱流量的比值,其本质上就是一种“在线稀释”机制。研究^[25-27]表明,受柱内、外因素所影响,色谱峰通常呈现不对称性,如前沿陡峭且后沿平缓的前沿峰,前沿平缓且后沿陡峭的拖尾峰等,峰形的对称性影响组分定量的准确性,因此采用拖尾因子(T ,其值为5%峰高处的峰宽除以两倍“由峰顶向基线所作垂线至峰前沿在5%峰高处的水平距离”)评价峰形的对称性。在含微量添加剂与高浓度主溶剂的混合体系中,主溶剂含量极高,直接进样会使色谱柱过载,引发峰形拖尾、分离度下降甚至峰重叠,导致无法准确定量。优化分流比调控分流出口与色谱柱入口流量是保护检测器、获取理想对称峰形(拖尾因子 $T \approx 1.0$)及确保痕量组分分析灵敏度的关键。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱质谱实验的变量分析和方法优化

以DFEC为例,基于仪器原理优化了GC-MS分析方法中的溶剂、色谱柱温度、柱流量、离子源温度及分流比等实验参数。基于汉森溶解度参数的溶剂筛选与优化实验(2.1.1节)的样品采用标准溶液A、B、C、D。基于色谱柱温度对分离度与回收率的优化实验(2.1.2节)和柱流量对含氟化合物分离行为的影响与优化实验(2.1.3节)样品采用5 mg/L痕量DFEC的溶液(FEMC作基质),对照组样品采用20000 mg/L标准添加量的DFEC(FEMC作基质)。离子源温度对目标物回收率影响及优化实验(2.1.4节)和进样分流比对于目标物拖尾因子与回收率的影响与优化实验(2.1.5节)均采用5 mg/L痕量DFEC的溶液(FEMC作基质)。

2.1.1 基于汉森溶解度参数的溶剂筛选与优化

为最大程度降低溶剂效应(如色谱峰展宽、分叉、拖尾)对痕量物质定量分析的干扰,基于汉森溶解度参数(HSP)理论对溶剂体系进行预测与筛选。DFEC分子结构中含有羰基($C=O$)和两个醚氧原子($C-O-C$)等极性官能团,且氟原子是极强的吸电子基团,一方面氟原子的诱导效应使

羰基正电性增强,极性增强;另一方面五元环结构并非完全对称,两个氟原子与羰基处于空间上的相对位置,导致分子的正负电荷中心并不能完全重合,从而产生较大偶极矩,预示其为中等极性化合物。

参考Hansen等^[28]应用于 C_{60} 体系的标准方法,引入相对能量差(RED)作为溶剂溶解性的判定依据:当 $RED < 1.0$ 时为良好溶剂,表明溶剂位于溶质的“溶解度球”内,溶解性能最佳;当 $RED > 1.0$ 时为不良溶剂,表明溶剂处于“溶解度球”外。RED值为溶剂筛选提供了定量依据,其计算如式(4)、式(5)所示:

$$R_a^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (4)$$

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (5)$$

式中, R_a 为溶剂与目标分析物之间的三维距离, $MPa^{1/2}$; δ_{d1} 、 δ_{p1} 、 δ_{H1} 和 δ_{d2} 、 δ_{p2} 、 δ_{H2} 分别为溶质与溶剂的色散力、极性力和氢键力, $MPa^{1/2}$; R_0 为溶质的特征相互作用半径,即溶解度球半径, $MPa^{1/2}$; RED表示实际相互作用距离与最大允许相互作用距离的比值。

基于表1所列4种纯溶剂的HSP值,并以实验确定的最佳溶剂二氯甲烷的HSP坐标作为DFEC的参考中心,计算各溶剂与参考中心的 R_a 值,本工作参考文献中对于 C_{60} 等小分子的研究,其 R_0 值在4~8区间。结果表明:正己烷的极性参数为零,与DFEC的中等极性严重不匹配,其 $R_a=7.8$, $RED > 1.0$,预测为不良溶剂;甲醇与乙腈的 δ_p 与 δ_H 值过高,RED均远大于1.0,判定为不良溶剂;而二氯甲烷的极性参数($\delta_p=6.3$, $\delta_H=6.1$)与DFEC的预期极性最为接近,其 R_a 值预计最小,满足 $RED < 1.0$ 的良好溶剂标准,因此被预测为最佳提取溶剂。

为验证上述理论预测,实验选取二氯甲烷、甲醇、乙腈和正己烷四种溶剂提取DFEC,并采用GC-MS分析。结果如图2所示:DFEC在二氯甲烷(a)中色谱峰形尖锐、响应最高,溶解性最佳;在甲醇(b)和乙腈(c)中响应显著降低;在正己烷(d)中几乎无响应。该实验结果与基于HSP和RED标准的理论预测完全一致,这证明 $RED < 1.0$ 可作为有效鉴别溶剂良性的依据,且二氯甲烷是唯一满足该条件的溶剂,其溶解行为符合“相似相

表 1 4 种纯溶剂的汉森溶解度参数及其对 DFEC 溶解性的理论预测

Table 1 Hansen solubility parameters (HSP) of pure solvents and their theoretical prediction for DFEC solubility

序号	溶剂	δ_d	δ_p	δ_H	δ	R_a	RED	理论预测
1	二氯甲烷	18.2	6.3	6.1	20.2	0.0	0.0	良好
2	乙腈	15.3	18.0	6.1	20.4	12.0	1.5~3.0	不良
3	甲醇	15.1	12.3	22.3	29.61	16.7	2.1~4.2	不良
4	正己烷	14.9	0	0	14.9	7.8	1.0~2.0	不良

注：DFEC 参考坐标取自二氯甲烷的 HSP 值， R_a 取小分子典型值 4.0，6.0，8.0 分别计算 RED 值。

溶”原则。

综上所述，结合 HSP 理论预测和实验分析，从理论上明确了最佳溶剂的筛选原则，即 $RED < 1.0$ 为判定标准，最终选择二氯甲烷作为 DFEC 分析的提取溶剂，以降低溶剂效应对分析准确性的影响。

2.1.2 基于色谱柱温度对分离度与回收率的优化

在 FEMC 基锂金属电池电解液体系中，DFEC 常作为含氟功能添加剂或共溶剂。二者均为含氟碳酸酯，其分子结构、沸点及极性高度相似，导致其在色谱分析中的挥发性及与固定相的相互作用力差异极小、分配系数相近。因此，二者极易共流出，难以实现分离。色谱柱温度是一项调控分配平衡、改善分离的关键参数。本工作探究了 35℃、40℃、45℃、50℃、55℃ 不同色谱柱温度 (CT) 条件下，DFEC 与 FEMC 的分离度的差异。结果见表 2，在色谱柱温度为 35~40℃ 时分离度大于 1.5，如图 3(a)、(b) 所示 DFEC 和 FEMC 基本完全分离；在色谱柱温度为 45~50℃ 时分离度小于 1.5，如图 3(c)、(d) 所示 DFEC 和 FEMC 不能完全分离；在色谱柱温度为 55℃ 时，如图 3(e) 所示 DFEC 和 FEMC 未达到明显分离。不同色谱柱温度由高到低 (55~35℃) 的色谱曲线表现从严重重叠逐步演变为峰形尖锐、基线分离的特征，代表柱温降低增大 DFEC 与 FEMC 在固定相与流动相之间的分配差异，提高分离选择性。

本工作同步研究了电解液中 DFEC 浓度对检测结果的影响，具体方法为对比痕量与标准添加量下目标物的回收率差异。由图 4 可知，当色谱柱温在 55℃ 时，痕量、标准添加水平的回收率分别为

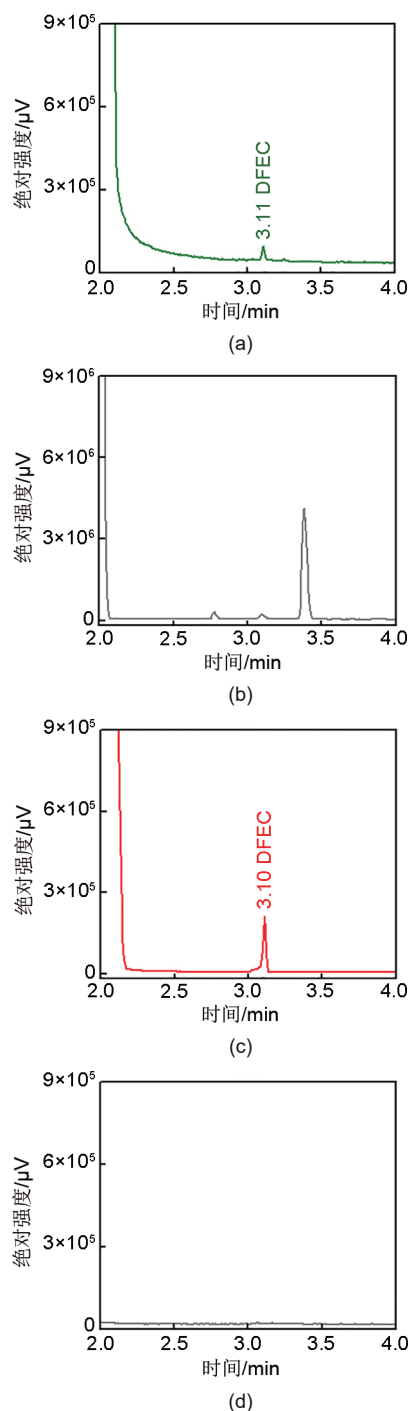


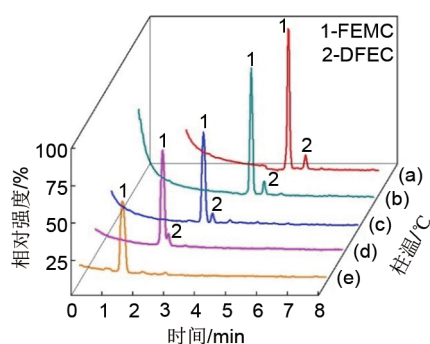
图 2 (a) 标准溶液 A (二氯甲烷); (b) 标准溶液 B (甲醇); (c) 标准溶液 C (乙腈); (d) 标准溶液 D (正己烷) 四种样品中 DFEC 的色谱图

Fig. 2 (a) Dichloromethane; (b) methanol; (c) acetonitrile; (d) *n*-hexane chromatograms of DFEC obtained in four different solvents

96%、110%，与 100% 的偏离分别为 -4% 和 10%；当色谱柱温在 45℃ 和 50℃ 时，痕量、标准添加水平的回收率范围 105%~106%，与 100% 的偏离为

表2 DFEC、FEMC在不同柱温下的分离度
Table 2 Separation efficiency of DFEC and FEMC at different column temperatures

序号	柱温CT/°C	DFEC 保留时间 t /min	分离度 R_s
1	35	3.397	3.139
2	40	3.094	2.189
3	45	2.820	1.448
4	50	2.576	1.050
5	55	2.347	—



注: (a) 35°C, (b) 40°C, (c) 45°C, (d) 50°C, (e) 55°C
图3 不同柱温下DFEC与FEMC的色谱图

Fig. 3 Chromatograms of analytes DFEC and FEMC at different column temperatures

5%~6%, 然而, 该分析方法对于痕量添加水平结果波动较大、重现性不佳; 当色谱柱温在40°C时, 痕量、标准添加水平的回收率分别为106%、100%, 与100%的偏离分别为6%和0%, 回收率符合要求; 当色谱柱温在35°C时, 痕量、标准添加水平的回收率分别为103%、98%, 与100%的偏离分别为3%和-2%。综合结果分析, 在35°C和40°C条件下, 痕量与标准添加水平的回收率与100%的偏离幅度最小, 表明此温度区间内检测结果的准确性和稳定性最佳。

根据 Van't Hoff 方程对 DFEC 在色谱柱上的热力学行为分析可知: 当温度 T 升高, 保留因子 k' 减小, 保留时间 t 缩短, 表现为色谱保留减弱。这与实验观察结果一致: 温度从35°C升高到55°C时, 保留时间减少30.9%, 分离度从3.139降至0, 完全失去分离。反之, 温度从55°C降低到35°C时, 保留时间延长44.7%, 分离度从0恢复至3.139, 分离度显著提高。进一步逐级分析降温过程中分离度的变化规律发现: 柱温从50°C降至45°C时, 分离度从1.050增至1.448, 相对增幅37.9%; 从45°C降至40°C时, 分离度从1.448增至2.189, 相

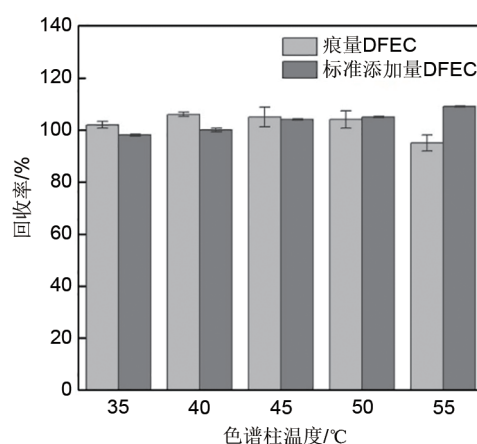


图4 对比DFEC痕量与标准添加水平回收率随色谱柱温度的变化 ($n=6$)

Fig. 4 Comparison of DFEC recovery at trace and standard addition levels under varying column temperature ($n=6$)

对增幅51.2%; 从40°C降至35°C时, 分离度从2.189增至3.139, 相对增幅43.4%, 其绝对值提升最大 ($\Delta R_s=0.95$), 是实现高效分离保证定量的决定性温度范围。

综合热力学行为可知, 在最佳分离度对应的温度范围内, 适当升高温度有助于柱效的提高, 获得的峰形更尖锐, 但温度过高会导致分离度显著下降; 适当降低色谱柱温度有利于提高分离度, 但温度过低会因传质变慢而出现峰展宽、拖尾等现象, 从而降低柱效。因此, 在保证分离前提下选择适宜温度, 以实现最大分离。结合分离度、峰形、分析及回收率等实验结果, 选择色谱柱温40°C作为最佳分离条件。

2.1.3 柱流量对含氟化合物分离行为的影响与优化

含氟基团使 DFEC 在色谱柱上有较强的吸附性, 导致难以与其他物相分离, 通过选择适当的柱流量可以提高柱效、保证分离效率。本实验探究了0.8 mL/min、1.0 mL/min、1.2 mL/min、1.4 mL/min、1.6 mL/min 不同柱流量 (Q) 条件下, DFEC 与 FEMC 的分离度的变化。结果见表3, 在柱流量分别为0.8 mL/min、1.0 mL/min时, DFEC在色谱柱上停留时间过长, FEMC和DFEC分离度 <1.5 ; 在柱流量为1.2~1.6 mL/min 范围内时, FEMC和DFEC分离度 >1.5 。

根据速率理论中的 van Deemter 模型对 DFEC 分析, 流速 u (与柱流量呈正相关) 的高低是影响

表3 DFEC、FEMC在不同柱流量的分离度
Table 3 Separation efficiency of DFEC and FEMC at different column flow rates

序号	柱流量 Q /(mL/min)	DFEC 保留时间 t /min	分离度 R_s
1	0.8	4.281	1.148
2	1.0	3.961	1.418
3	1.2	3.716	1.611
4	1.4	3.548	1.824
5	1.6	3.390	2.114

溶质分子在色谱柱内扩散行为的关键因素。当 u 较低时,纵向扩散占主导, B/u 项越大,导致溶质分子扩散较慢,表现为保留时间延长、色谱峰展宽,进而造成柱效和分离度下降;当 u 较高时,传质阻力占主导, $C \cdot u$ 项越大,保留时间虽然缩短,但色谱峰峰展宽加剧,同样导致柱效和分离度下降。因此在两者之间的最佳流速下柱效达到最高。实验数据显示,在考察柱流量范围0.8~1.6 mL/min内,分离度随流量增加而持续上升。综合根据速率理论分析可知,适当提高流速,可以有效抑制溶质分子纵向扩散,提高柱效,从而改善分离度。综合van Deemter模型的理论预测与实际分离度结果,选择色谱柱流量1.2 mL/min作为最佳流速。

2.1.4 离子源温度对目标物回收率影响及优化

电子电离源(EI)在固定70 eV能量下对挥发性和热稳定的化合物进行电离,虽然反应剧烈产生大量碎片,但其重现性高、标准谱库完备,常用于分析小分子和热稳定性的化合物。GC和MS之间通过接口连接,其温度略高于色谱柱最高使用温度并确保组分在进入离子源前保持稳定,在本研究中将其设定为250℃,不作为主要参数讨论。离子源温度是影响离子化效率和传输效率的关键参数,本工作探究了230℃、240℃、250℃、260℃、270℃五种离子源温度条件下,目标物DFEC的回收率,为防止组分在离子源内冷凝,温度下限设为230℃。由图5可知,在230℃时,DFEC回收率为100%,相对标准偏差(RSD)为0.7%,表现出良好的准确度与精密度。当温度升至240~270℃范围时,回收率升高至114%~120%,出现显著偏差,由此分析可能存在热分解。

高信噪比表明目标物在选定的条件下能够被有效电离,而随着离子源温度升高,回收率呈现上升趋势,推测可能与目标物在高温下发生热分解、产

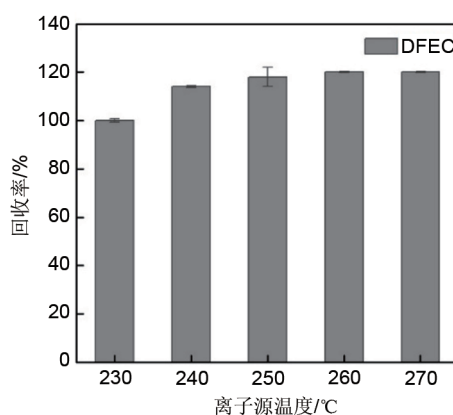


图5 DFEC回收率随离子源温度的变化($n=6$)

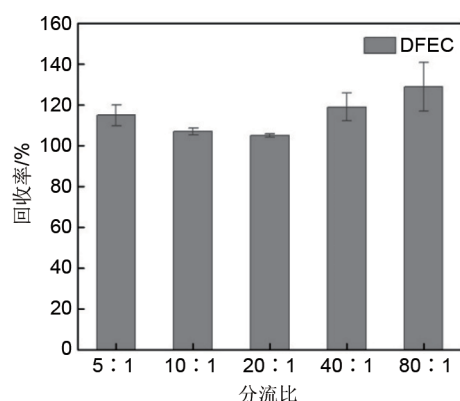
Fig. 5 Variation in recovery of DFEC with ion source temperature ($n=6$)

生更多可被检测的离子碎片有关。在痕量分析中,为兼顾定性识别的可靠性及定量分析的准确性,避免因热分解引入系统性误差,最终将离子源温度设定为230℃。在该温度下,目标物的回收率接近100%,精密度良好(相对标准偏差 $RSD < 2\%$),且未出现因温度升高引起的显著正偏差,符合痕量分析对准确性与稳定性的要求,因此确定为该方法的最佳离子源温度。

2.1.5 进样分流比对于目标物拖尾因子与回收率的影响与优化

分流比过低会导致在柱头发生质量过载,引起峰拖尾与分离性差等现象;分流比过高则使进入色谱柱的样品量变低,加剧不同组分在分流过程中的传输差异(即歧视效应),导致进入色谱柱的样品组成与原始样品组成差异较大,并可能因绝对进样量过低而使痕量检测的信噪比(信号功率与噪声功率之比)下降造成定量误差。本工作探究了5:1、10:1、20:1、40:1、80:1不同分流比(S)条件下,微量添加剂DFEC的回收率及重现性。由图6可知,当 $S=5:1$ 时,DFEC回收率为115%,相对标准偏差 RSD ($n=6$)为5.1%;当 S 升高至10:1和20:1时,回收率分别降至107%与105%,同时 RSD 显著改善,分别为1.8%与0.9%;然而,继续增大分流比至40:1和80:1时,DFEC回收率反而上升至120%以上,且 RSD 再度增大至5%以上。

在色谱分析中,峰形对称性是准确定量的关键。拖尾峰导致信噪比降低,不利于痕量分析,因此通常选择拖尾因子最接近1.0的条件。由图7可

图6 DFEC回收率随分流比的变化 ($n=6$)Fig. 6 Variation in DFEC recovery with split ratio ($n=6$)

知, 分流比对拖尾因子具有显著影响, 具体表现为: 在 5:1 的低分流比条件下, 进入柱内的样品量过大, 引发色谱柱质量过载, 导致峰形明显拖尾 ($T > 1.2$)。随着分流比增大至 10:1 和 20:1, 进样量适中, 柱过载得到缓解, 峰形趋向对称 ($T \approx 1.0$); 然而, 当分流比继续增大至 40:1 和 80:1 时, 进样量过低, 进入进样口的样品绝对量不足, 加之分流比过高, 会加剧进样口内汽化与分流过程的不均匀性, 导致歧视效应相对显著, 峰形再次发生轻微拖尾 ($T \approx 1.1$)。

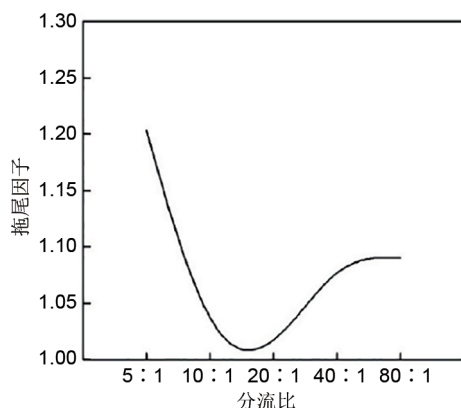


图7 DFEC拖尾因子与分流比的关系

Fig. 7 Variation in tailing factor of DFEC with split ratio

以上结果进一步说明, 分流比过低会因柱头质量过载导致峰形拖尾与分离度下降, 而分流比过高则会增强歧视效应, 并可能因进样量过低而降低痕量检测的信噪比, 两者均不利于实现可靠的痕量分析。因此, 分流比的选择本质上是在准确定量和获得理想峰形之间的平衡^[29]。适当提高分流比有利于

减少进入色谱柱的样品量, 并使初始谱带更集中, 有助于形成更尖锐的色谱峰, 从而改善分离效果。但过高的分流比会增强“歧视效应”, 使得不同组分在汽化和传输过程中发生差异, 进而降低定量结果的准确性。反之, 降低分流比可缓解歧视现象, 促进样品充分汽化, 有利于提高定量准确性, 但低分流比会使进入色谱柱的初始谱带展宽, 导致分离效率降低。在保证分离效果基础上提高定量准确性, 本工作选择将分流比设置为 20:1。

2.2 气相色谱质谱方法置信度和盲样电解质测试

在 GC-MS 方法验证中, 线性范围、检出限、定量限、准确度与精密度是评价方法性能的关键参数。线性范围 (通常 $R^2 \geq 0.999$)、检出限 ($S/N \geq 3$) 与定量限 ($S/N \geq 10$) 分别定义了可靠定量的浓度区间与方法的灵敏度; 准确度与精密度保证方法的可靠性。本研究采用优化后的方法系统验证了上述核心参数。

2.2.1 线性范围、检出限和定量限验证

取标准系列溶液, 采用优化仪器分析条件进行测定, 以组分浓度为横坐标, 响应值为纵坐标建立标准曲线的回归方程。线性方程 $Y = 199.2367X + 257.0345$ 、检出限 (LOD) 为 $0.25 \mu\text{g/mL}$ 、定量限 (LOQ) 为 $0.80 \mu\text{g/mL}$, 线性图 8 表明, 在 $0.8 \sim 160 \mu\text{g/mL}$ 范围内的线性关系良好, 相关系数 ($R^2 = 0.9992$) 符合要求。

2.2.2 准确度及精密度

在样品分析时, 准确度通过回收率表示, 操作过程为在已知本底浓度的样品中, 加入一定量标准

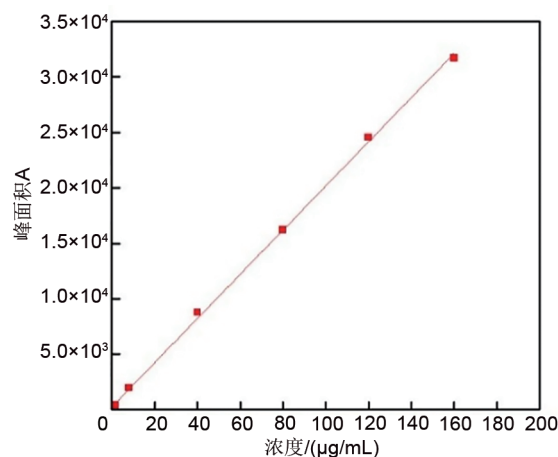


图8 DFEC峰面积与浓度的线性关系

Fig. 8 Standard curve showing linear relationship between peak area and concentration

物质。计算加标回收率方法为加标样品测定浓度与本底浓度的差值，占加标后理论应测得的浓度的百分比。本研究以回收率在 90.0%~110.0% 范围内判定为合格（参考国家标准 GB/T 27417—2017）；精密度则通过相对标准偏差表示，本研究以 $RSD < 10\%$ 为痕量分析的判定标准，确保结果具有良好的重复性。

采用在空白基质中添加低、中、高三个浓度水平的标样进行回收率测定，每个浓度水平测试 6 次，结果见表 4。其中目标物 DFEC 的回收率范围为 95.1%~105.7%，RSD 范围为 0.7%~1.9%。

表 4 方法回收率和精密度 ($n=6$)

Table 4 Recovery and precision of method ($n=6$)

序号	加标浓度/($\mu\text{g/mL}$)	平均回收率/%	RSD/%
1	0.80	105.7	1.9
2	1.60	95.1	1.2
3	8.0	97.7	0.7

2.2.3 基质加标验证

采用本研究建立的方法对原位固态化电解液进行样品加标分析，由图 9 可知，样品进样量在痕量至常量范围内回收率呈现出系统性趋势而非随机波动，在痕量浓度条件下回收率呈正偏差（例如 0.80 $\mu\text{g/mL}$ 回收率为 106%），中低浓度时回收率趋近于 100% 标准值，随着浓度升高回收率降低，RSD 值在 0.2%~1.9%，均小于 2%，其中大部分甚至低于 1%，表明方法的重复性极好，适用于原位固化电解液的痕量分析。

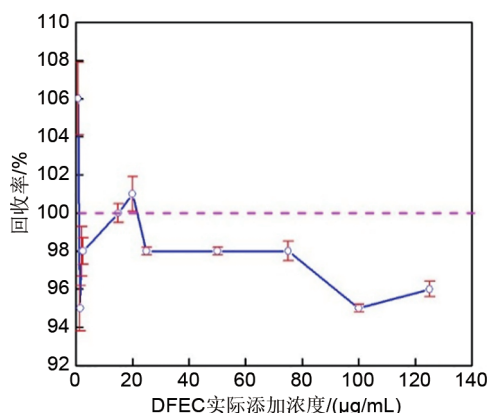


图 9 不同 DFEC 加标浓度与回收率（误差棒代表相对标准偏差 RSD，红色虚线表示 100% 回收率参考线）

Fig. 9 DFEC recovery at coded spiking levels (Error bars indicate relative standard deviation RSD, with red dashed line representing 100% recovery)

2.2.4 实际样品分析

采用本研究建立的方法对两个样品批次原位固化电解液样品分析，样品中 DFEC 质量分数分别为 0.0016% 和 0.20%，平均测定值分别为 0.0017% 和 0.20%，相对标准偏差 RSD 均为 0.4%。

3 结 论

建立了定量分析原位固化电解液中痕量物质的检测方法。对影响定性与定量的关键变量进行了系统性分析与优化。与现有文献中主要采用 GC-MS 法相比，本工作创新了分析策略。首先，基于 DFEC 的分子特性，结合汉森溶解度参数，在理论预测与实验验证两方面筛选出中等极性的二氯甲烷作为最佳萃取溶剂，其显著优于传统甲醇、乙腈等强极性溶剂。其次，基于色谱热力学^[30]与动力学原理^[31]，系统优化了色谱柱温度、色谱柱流量、离子源温度和分流比等关键仪器参数。相较于文献中气相色谱-质谱法（GC-MS）对电解质常用全离子质量扫描^[12]存在定量准确度的不足，以及电解液中部分物质如磺酸内酯的定量分析前处理复杂的问题^[32]。本工作通过多参数优化，有效解决了 DFEC 与 FEMC 等结构相似、保留相近的共流出难题，突破痕量检测下二者的难分离与准确定量的瓶颈。结果表明，通过对各项参数的调控，可有效改善组分间的匹配性与柱效，提升分离度。最终确定色谱柱温度 40℃、色谱柱流量 1.2 mL/min、离子源温度 230℃ 及分流比 20:1 为最优分析条件，并对方法线性范围、检出限、定量限、准确度与精密度进行了验证。本方法线性范围宽，检测限可至 10^{-6} 级，回收率和精密度均满足痕量分析要求，且具有分析速度快、适用于电解质组分的常规检测的优点。

然而，当前基于 GC-MS 的检测方法仍存在局限性，如对于无挥发性的固态电解质、难溶于常用有机溶剂的锂盐及其他无机组分^[33]，质谱难以直接检测，导致部分副产物无法有效分析，从而影响对固态电池界面机理的研究。未来可从以下方面进行拓展：在样品制备方面，开发固相微萃取、衍生化等技术，实现目前无法检测固态或无挥发性物质的转化。在技术扩展方面，可将 GC-MS 与拉曼光谱、X 射线衍射仪、核磁共振、红外光谱、纳米 CT 等仪器^[34-35]相结合，构建多模态多尺度物质结构与性能表征平台，实现对电解液体系在力、热、光、

电、声、磁等信息的全面挖掘分析。此外,可利用高分辨质谱进一步提升方法检测灵敏度与定量精度,为深入理解原位固化电解质机理提供可靠的分析基础。

参考文献

- [1] 李泓. 原位固化的全固态电池技术发展历程[J]. 新经济导刊, 2024(2): 44-48.
LI H. Development history of *in-situ* curing all-solid-state battery technology[J]. New Economy & Future Industry, 2024(2): 44-48.
- [2] 刘睿, 陈嘉威, 杨金鹏, 等. 锂二次电池环状电解液添加剂的研究进展[J]. 电池, 2025, 55(5): 1179-1185.
LIU R, CHEN J W, YANG J P, et al. Research progress in cyclic electrolyte additives for lithium secondary battery[J]. Battery Bimonthly, 2025, 55(5): 1179-1185.
- [3] 孙凤玲. 含磷阻燃剂对锂离子电池性能影响[D]. 廊坊: 华北科技学院, 2025.
SUN F L. Effect of phosphorus-containing flame retardant on performance of lithium ion battery[D]. Langfang: North China Institute of Science and Technology, 2025.
- [4] XIE D, LANSANA A M, NUERMAIMAITI X, et al. Making polycarbonate flame retardant and transparent: Current advances and future challenges in flame retardant selection and mechanisms[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 241: 111607. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2025.111607.
- [5] DAHN J R, JIANG J W, MOSHURCHAK L M, et al. High-rate overcharge protection of LiFePO_4 -based Li-ion cells using the redox shuttle additive 2, 5-ditertbutyl-1, 4-dimethoxybenzene[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(6): A1283. DOI: 10.1149/1.1906025.
- [6] 王鹏程, 王其超, 王锦汶. 一种可提升磷酸铁锂电池高温性能的电解液功能添加剂[J]. 电源技术, 2025, 49(10): 2049-2057. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2025.10.009.
WANG P C, WANG Q C, WANG S W. A electrolyte functional additive enhancing high-temperature performance of LiFePO_4 batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2025, 49(10): 2049-2057. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2025.10.009.
- [7] 李园. 基于电解液优化改善锂离子电池低温性能研究[D]. 柳州: 广西科技大学, 2024.
LI Y. Research on improving low-temperature performance of Li-ion battery based on electrolyte optimization[D]. Liuzhou: Guangxi University of Science and Technology, 2024.
- [8] SHEN J Q, CHEN H F, YU L, et al. 4, 5-Difluoro-1, 3-dioxolan-2-one as an film forming additive on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{SiO}_2/\text{C}$ full cells[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 834: 1-7. DOI: 10.1016/j.jelechem.2018.12.026.
- [9] WANG Y Q, XIE L J, SUN H Q, et al. 4, 5-Difluoro-1, 3-dioxolan-2-one as a film-forming additive improves the cycling and thermal stability of SiO_2/C anode Li-ion batteries[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 183: 496-504. DOI: 10.1016/j.psep.2024.01.043.
- [10] WANG Z X, SUN Z H, SHI Y, et al. Ion-dipole chemistry drives rapid evolution of Li ions solvation sheath in low-temperature Li batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(28): 2100935. DOI: 10.1002/aenm.202100935.
- [11] 仲胜男. 全氟化合物前体物及同分异构体的检测方法研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2023.
ZHONG S N. Research on detection methods of perfluorinated compounds precursors and isomers[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2023.
- [12] WALTON J J, HIASA T, KUMITA H, et al. Fluorocynoesters as additives for lithium-ion battery electrolytes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(13): 15893-15902. DOI: 10.1021/acsami.9b23028.
- [13] 朱振涛, 贾国文, 王圣贤, 等. 一种双氟代碳酸乙烯酯的制备方法: CN115323412B[P]. 2023-03-24.
- [14] SU C C, HE M N, AMINE R, et al. Solvating power series of electrolyte solvents for lithium batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(4): 1249-1254. DOI: 10.1039/c9ee00141g.
- [15] 刘帅, 邹国华, 邓阳, 等. 略论相似相溶原理的内涵与部分应用[J]. 化学教育, 2021, 42(11): 60-64. DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2020060181.
LIU S, ZOU G H, DENG Y, et al. On the connotation and partial application of the similarity and intermiscibility principle[J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2021, 42(11): 60-64. DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2020060181.
- [16] MORETTI P, VEZZANI S, GARRONE E, et al. Evaluation and prediction of the shape of gas chromatographic peaks[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1038(1/2): 171-181. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.03.039.
- [17] 武汉大学. 分析化学: 下册[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2007: 499-505.
Wuhan University. Analytical chemistry[M]. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2007: 499-505.
- [18] 方智利, 王平, 王欣, 等. 基于 Nafion 聚合物的气相色谱固定相的分离性能研究[J]. 分析测试学报, 2019, 38(12): 1470-1474, 1480. DOI: 10.3969/j.issn.1004-4957.2019.12.010.
FANG Z L, WANG P, WANG X, et al. Study on separation performance of gas chromatography stationary phase based on Nafion polymer[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2019, 38(12): 1470-1474, 1480. DOI: 10.3969/j.issn.1004-4957.2019.12.010.
- [19] AUGUSTIN V, JARDY A, GAREIL P, et al. *In situ* synthesis of monolithic stationary phases for electrochromatographic separations: Study of polymerization conditions[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1119(1/2): 80-87. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.02.057.
- [20] 颜涛, 金玲仁, 李红莉, 等. 提高 GCMS 离子源温度准确定量低浓度 DEHP 和 PAHs[J]. 中国环境监测, 2016, 32(6): 112-117. DOI: 10.19316/j.issn.1002-6002.2016.06.18.
YAN T, JIN L R, LI H L, et al. Increasing the temperature of ion source in GCMS to quantify DEHP and PAHs accurately at low level[J]. Environmental Monitoring in China, 2016, 32(6): 112-

117. DOI: 10.19316/j.issn.1002-6002.2016.06.18.
- [21] SMALLWOOD. Handbook of organic solvent properties[M]. London: Arnold, 1996.
- [22] 王晓辰, 周围, 周琪, 等. 芯片式色谱柱中温度对物质分离效果的实验分析[J]. 分析实验室, 2016, 35(10): 1140-1143. DOI: 10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2016.0258
- WANG X C, ZHOU W, ZHOU Q, et al. An experimental analysis of the effect of temperature on the separation of substances in a chip chromatographic column[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(10): 1140-1143. DOI: 10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2016.0258
- [23] 回瑞华, 侯冬岩. 色谱柱中填料颗粒粒度与流动相流速最佳关系的研究[J]. 辽宁大学学报(自然科学版), 1994, 21(3): 81-84.
- HUI R H, HOU D Y. Study on the optimum relation between the particle size of stationary phase and flow rate of mobile phase in liquid chromatography[J]. Journal of Liaoning University (Natural Sciences Edition), 1994, 21(3): 81-84.
- [24] 肖卫战, 麦泽彬, 吴曼曼, 等. 快速气相色谱/电子轰击离子源-飞行时间质谱联用仪的研制[J]. 大气与环境光学学报, 2017, 12(1): 58-65. DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2017.01.008
- XIAO W Z, MAI Z B, WU M M, et al. Development of fast gas chromatography/electron impact ion source of time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2017, 12(1): 58-65. DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2017.01.008
- [25] FOLEY J P, DORSEY J G. Equations for calculation of chromatographic figures of merit for ideal and skewed peaks[J]. Analytical Chemistry, 1983, 55(4): 730-737. DOI: 10.1021/ac00255a033.
- [26] VANDERHEYDEN Y, VANDERLINDEN K, BROECKHOVEN K, et al. Problems involving the determination of the column-only band broadening in columns producing narrow and tailed peaks [J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1440: 74-84. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.02.042.
- [27] VANDERHEYDEN Y, BROECKHOVEN K, DESMET G. Peak deconvolution to correctly assess the band broadening of chromatographic columns[J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1465: 126-142. DOI: 10.1016/j.chroma.2016.08.058.
- [28] HANSEN C M, SMITH A L. Using Hansen solubility parameters to correlate solubility of C_{60} fullerene in organic solvents and in polymers[J]. Carbon, 2004, 42(8/9): 1591-1597. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.02.011.
- [29] 李安军, 刘国英, 汤有宏, 等. 气相色谱歧视效应的探讨与研究[J]. 酿酒, 2012, 39(3): 32-35. DOI: 10.3969/j.issn.1002-8110.2012.03.013.
- LI A J, LIU G Y, TANG Y H, et al. Investigation of the discriminatory effect in gas chromatography[J]. Liquor Making, 2012, 39(3): 32-35. DOI: 10.3969/j.issn.1002-8110.2012.03.013.
- [30] SEPSEY A. An adventurous journey around the thermodynamics of liquid chromatography[J]. LCGC North America, 2022: 584-586. DOI: 10.56530/lcgc.na.qk2090y9.
- [31] GIDDINGS J C. Dynamics of chromatography: Principles and theory[M]. Boca Raton: Chemical Rubber Company, 2017.
- [32] 王成云, 杨左军, 顾浩飞, 等. 气相色谱/串联质谱法测定锂离子电池中的1,3-丙烷磺内酯[J]. 山东化工, 2018, 47(23): 103-105, 110. DOI: 10.3969/j.issn.1008-021X.2018.23.039.
- WANG C Y, YANG Z J, GU H F, et al. Determination of 1,3-propanesultone in lithium ion battery by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(23): 103-105, 110. DOI: 10.3969/j.issn.1008-021X.2018.23.039.
- [33] 张舒, 王少飞, 凌仕刚, 等. 锂离子电池基础科学问题(X)—全固态锂离子电池[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(4): 376-394. DOI: 10.3969/j.issn.2095-4239.2014.04.012.
- ZHANG S, WANG S F, LING S G, et al. Fundamental scientific aspects of lithium ion batteries(X) — All-solid-state lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2014, 3(4): 376-394. DOI: 10.3969/j.issn.2095-4239.2014.04.012.
- [34] 温博华, 孟海军, 陈勇龙, 等. 高比能固态锂硫电池研究进展[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(4): 1424-1444.
- WEN B H, MENG H J, CHEN Y L, et al. Research progress on high specific-energy solid-state lithium-sulfur batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(4): 1424-1444.
- [35] 王怡, 陈学兵, 王愿习, 等. 储能锂离子电池多层次失效机理及分析技术综述[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(7): 2079-2094.
- WANG Y, CHEN X B, WANG Y X, et al. Overview of multilevel failure mechanism and analysis technology of energy storage lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(7): 2079-2094.