

气相色谱 - 质谱法测定锂电池电解液组分

颜伟贤 余翀天
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

ISQ 单四级杆质谱仪；电解液；TG-5MS 色谱柱

目标

目前针对电解液成分组成的测定方法或文献非常稀少，本方法的目的是建立简单，高效的气相色谱质谱检测方法，灵敏、快速测定锂电池电解液成分及含量。

引言

锂电池电解液是电池中离子传输的载体。一般由锂盐和有机溶剂组成。有机溶剂主要是酯类化合物，这些酯类化合物种类和含量对锂电池的性能起关键性作用。

本方法是将锂电池电解液样品直接稀释，用气相色谱 - 质谱进行定性、定量。方法操作简单，9 种酯类化合物检出限在 3.0 µg/L-30.0 µg/L 之间。

仪器

Trace1310-ISQ 气相色谱质谱联用仪，配 EI 源 (Thermo Scientific)；AS1310 自动进样器 (Thermo Scientific)

耗材

色谱柱：TG-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)
(Thermo Scientific, PN: 26098-1420)

试剂与标准品

9 种酯类标准品：含量≥ 97%

乙酸乙酯，色谱纯

标准溶液的制备

储备液：用乙酸乙酯将 9 种酯类化合物标准品稀释配制成 4mg/L, 10mg/L, 20mg/L, 50mg/L, 100mg/L 工作溶液。
储存在冰箱中备用。



样品前处理

用乙酸乙酯将电解液样品稀释至合适的浓度，直接上机。

实验条件

色谱柱：TG-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)；
柱温：50°C (3 min), 10°C /min 到 240°C (3 min)；
进样模式：分流进样，分流比 50:1，不分流时间为 1min，进样量：1 µL；
进样口温度：280°C；
载气：氦气 (99.999%)，恒流模式，1 mL/min；
质谱离子源温度：300°C，传输线温度：280°C；
扫描模式：选择离子监测模式

序号	化合物	保留时间 /min	定量离子	定性离子
1	EMC (碳酸甲乙酯)	2.70	58	122
2	EP (丙酸乙酯)	2.79	74	102
3	VC (碳酸亚乙酯)	3.38	86	58
4	DEC (碳酸二乙酯)	3.96	91	45
5	PP (丙酸丙酯)	4.41	75	87
6	FEC (氟代碳酸乙烯酯)	5.28	62	106
7	EC (碳酸乙烯酯)	7.38	88	89
8	PC (碳酸丙烯酯)	7.80	57	102
9	PS (1,3- 丙磺酸内酯)	11.03	58	122

结果与讨论

经对比乙酸乙酯，丙酮，正己烷，甲苯，乙醇，三氯甲烷等溶剂对 9 种酯类化合物的溶解效果，只有乙酸乙酯能充分溶解这 9 种化合物，因此选择乙酸乙酯作为溶剂。

线性关系、检出限、定量限及 RSD：将 4mg/L, 10mg/L, 20mg/L, 50mg/L, 100mg/L 系列浓度作为标准溶液，以测定峰面积为纵坐标，以对应标准溶液浓度为横坐标，绘制标准曲线如图 2 所示。结果表明，在 4.0~100.0mg/L 范围内具有良好线性关系。按信噪比 $R_{S/N}=3$ 计算方法检出限。对样品添加浓度 20.0mg/L 标准品连续进样 6 针，计算 RSD 结果见表 1，回收率结果见表 2.

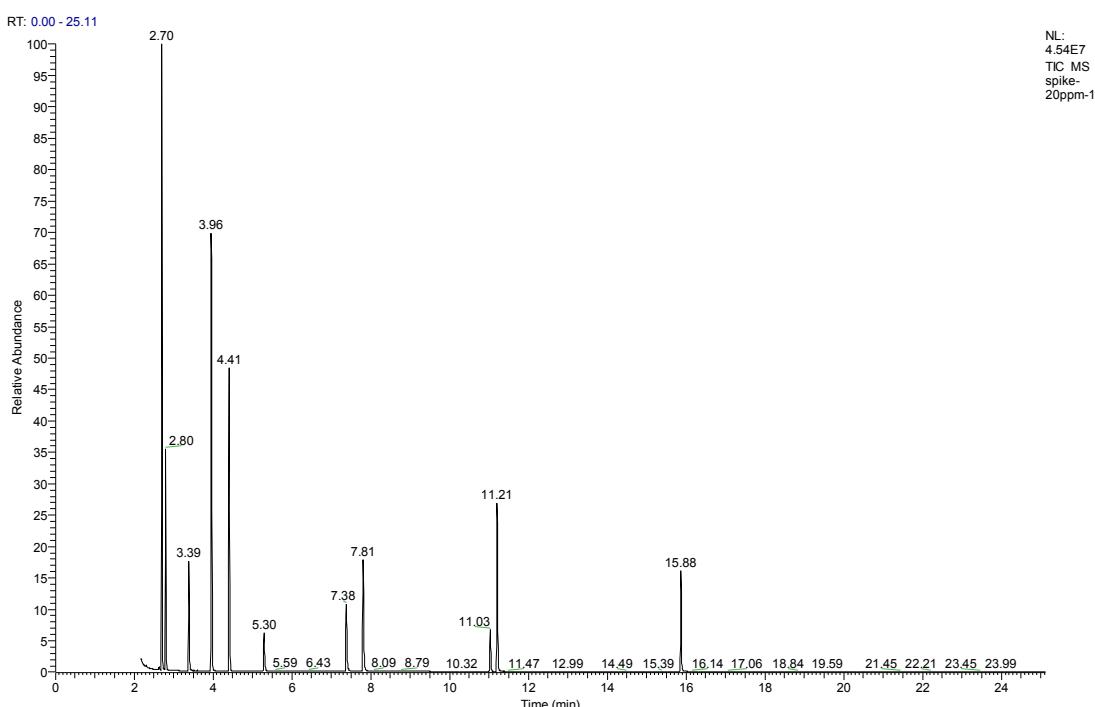


图 1.9 种酯类化合物样品加标 20mg/L 色谱图

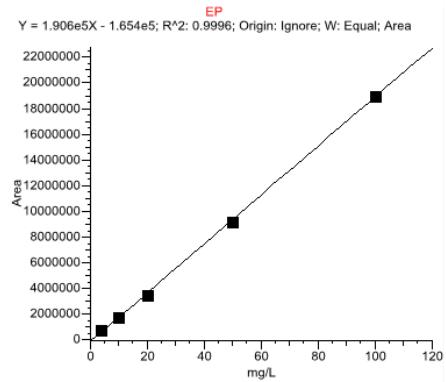
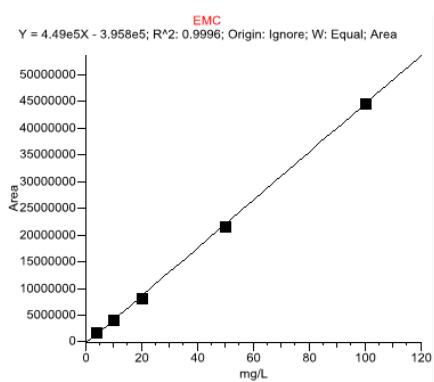


图 2. 碳酸甲乙酯的标准曲线

图 3. 丙酸乙酯的标准曲线

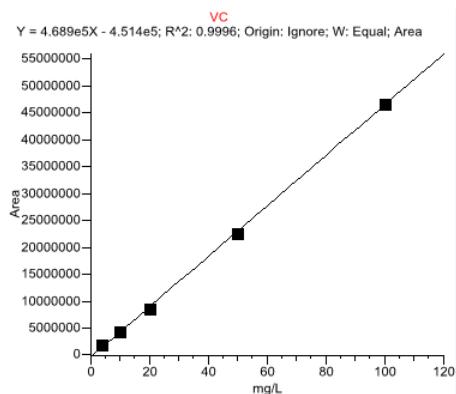


图 4. 碳酸亚乙酯的标准曲线

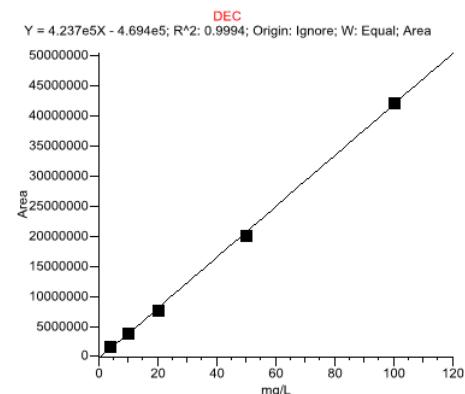


图 5 碳酸二乙酯的标准曲线

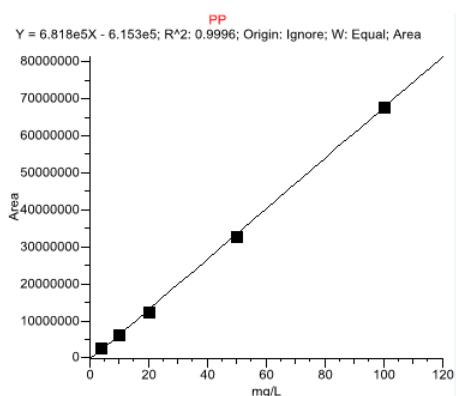


图 6. 丙酸丙酯的标准曲线

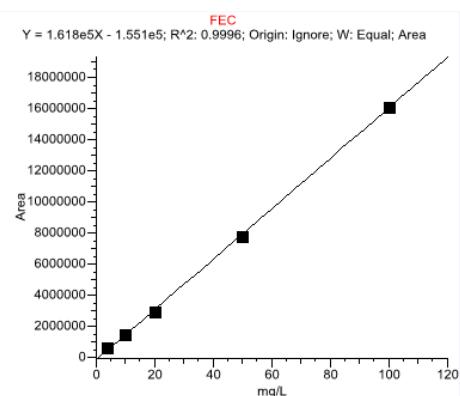


图 7. 氟代碳酸乙烯酯的标准曲线

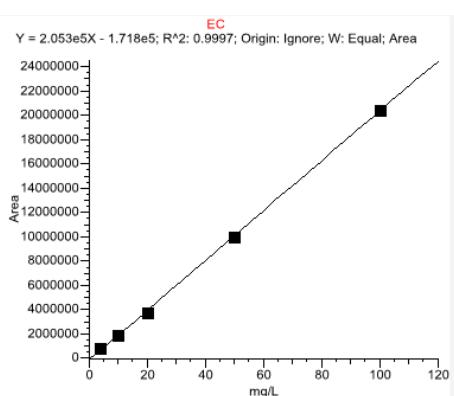


图 8. 碳酸乙烯酯的标准曲线

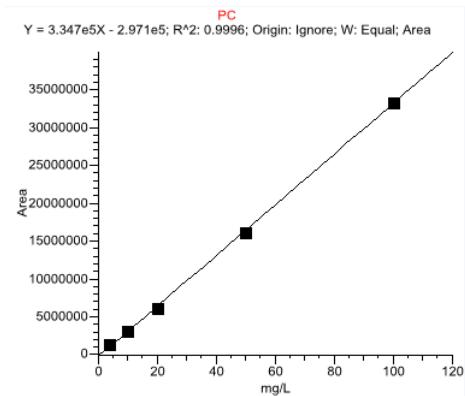


图 9. 碳酸丙烯酯的标准曲线

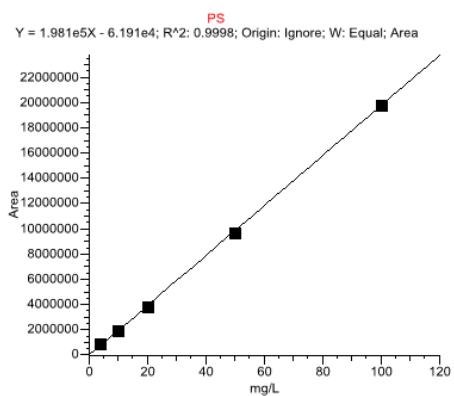


图 10.1,3-丙磺酸内酯的标准曲线

表 1. 保留时间、线性及检出限数据

序号	化合物	保留时间 /min	线性范围 /mg/L	相关系数	检出限 / $\mu\text{g/mL}$
1	EMC (碳酸甲乙酯)	2.70	4.0-100.0	0.9996	3.0
2	EP(丙酸乙酯)	2.79	4.0-100.0	0.9996	6.0
3	VC(碳酸亚乙酯)	3.38	4.0-100.0	0.9996	9.0
4	DEC(碳酸二乙酯)	3.96	4.0-100.0	0.9994	4.0
5	PP(丙酸丙酯)	4.41	4.0-100.0	0.9996	4.5
6	FEC(氟代碳酸乙烯酯)	5.28	4.0-100.0	0.9996	28.0
7	EC (碳酸乙烯酯)	7.38	4.0-100.0	0.9997	32.0
8	PC (碳酸丙烯酯)	7.80	4.0-100.0	0.9996	19.0
9	PS (1,3- 丙磺酸内酯)	11.03	4.0-100.0	0.9998	25.0

表 2. 加标回收率及 RSD, n=6

序号	化合物	加标回收率 /%	RSD /%
1	EMC (碳酸甲乙酯)	105.3	3.96
2	EP (丙酸乙酯)	90.5	3.99
3	VC (碳酸亚乙酯)	101.6	1.34
4	DEC (碳酸二乙酯)	104.6	3.74
5	PP (丙酸丙酯)	95.2	3.62
6	FEC (氟代碳酸乙烯酯)	96.3	3.21
7	EC (碳酸乙烯酯)	94.3	4.16
8	PC (碳酸丙烯酯)	92.4	4.14
9	PS (1,3- 丙磺酸内酯)	97.4	3.15

实际样品测定

利用建立的分析方法，将锂电池电解液用乙酸乙酯稀释至合适浓度，测定 9 种酯类化合物含量。

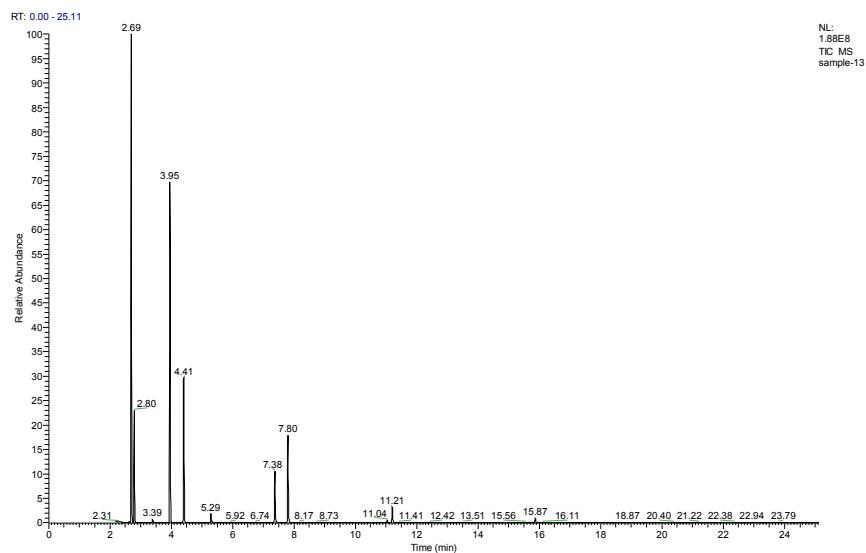


图 11. 实测样品色谱图

结论

样品中的 9 种酯类化合物用乙酸乙酯稀释至合适浓度后直接进样，采用赛默飞世尔新型的气相色谱质谱仪检测和确证，外标法定量。结果表明，9 种酯类化合物的回收率为 92.4-105.3%，6 次平行测定的 RSD 值≤4.16%。此法操作简单，科学准确，灵敏度高，能够满足锂电池电解液组成成分分析要求。

参考文献

- [1] 中南大学，雷颖。某些有机添加剂对全钒液流电池正极电解液性能影响研究
- [2] 哈尔滨工业大学，孙珊珊。适用于锂离子电池的新型离子液体电解液的研究。

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

免费服务热线：800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)