

# 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  $\mu\text{g/L}$ -30.0  $\mu\text{g/L}$  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  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )  
(Thermo Scientific, PN: 26098-1420)

## 试剂与标准品

9 种酯类标准品：含量  $\geq 97\%$

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  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ) ；  
柱温：50 $^{\circ}\text{C}$  (3 min) ， 10 $^{\circ}\text{C}$  /min 到 240 $^{\circ}\text{C}$  (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  $\mu\text{L}$ ；  
进样口温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；  
载气：氦气 (99.999%) ， 恒流模式，1 mL/min；  
质谱离子源温度：300 $^{\circ}\text{C}$ ，传输线温度：280 $^{\circ}\text{C}$ ；  
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。

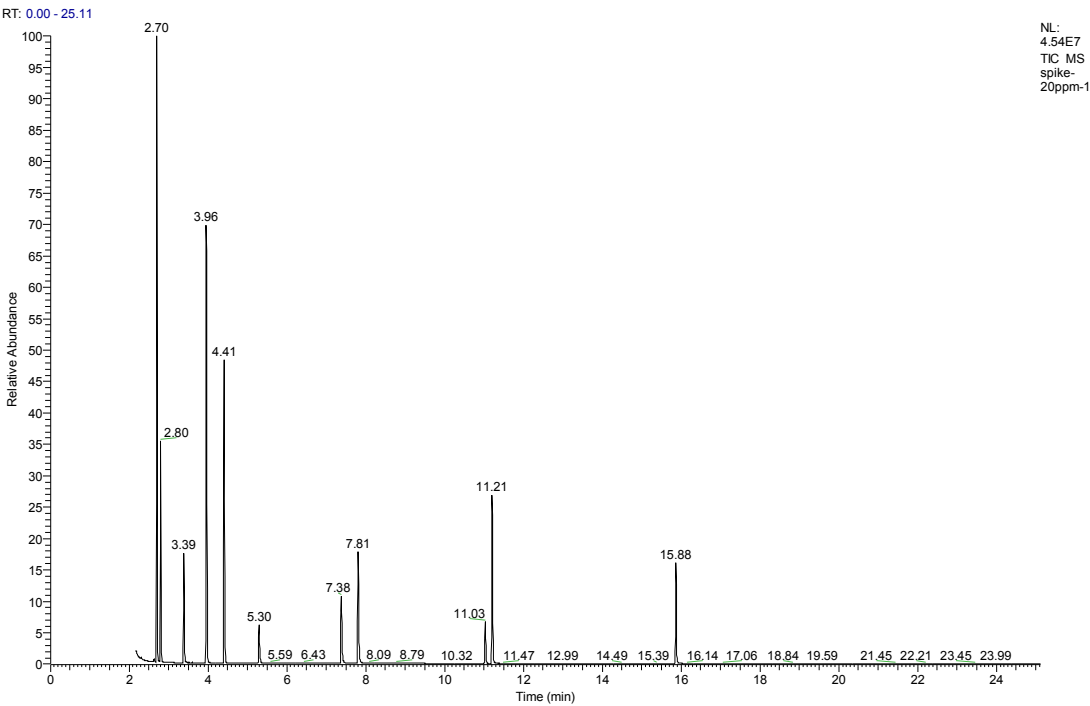


图 1.9 种酯类化合物样品加标 20mg/L 色谱图

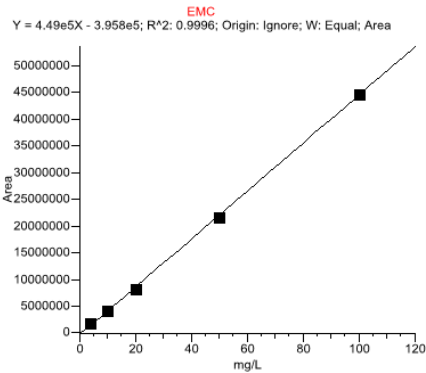


图 2. 碳酸甲乙酯的标准曲线

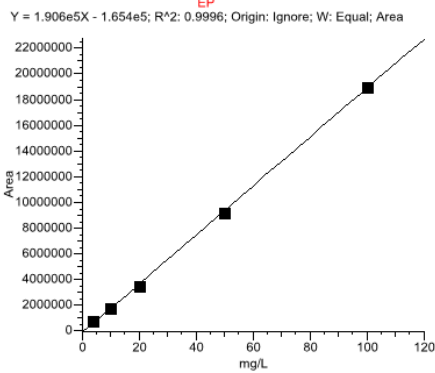


图 3. 丙酸乙酯的标准曲线

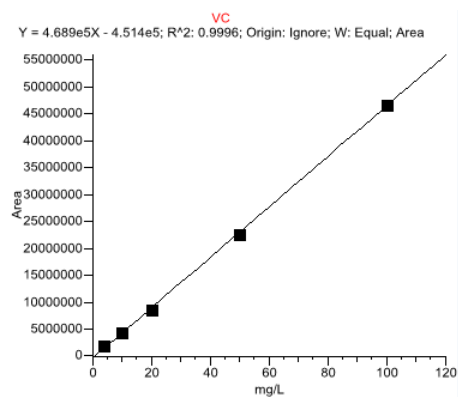


图 4. 碳酸亚乙酯的标准曲线

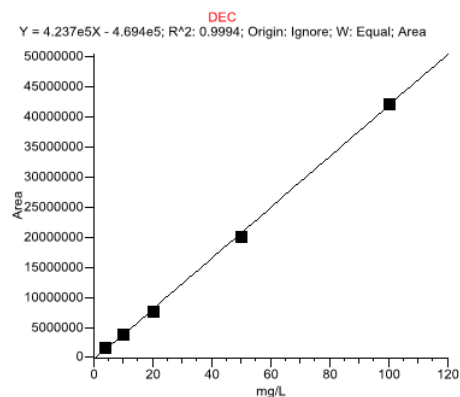


图 5 碳酸二乙酯的标准曲线

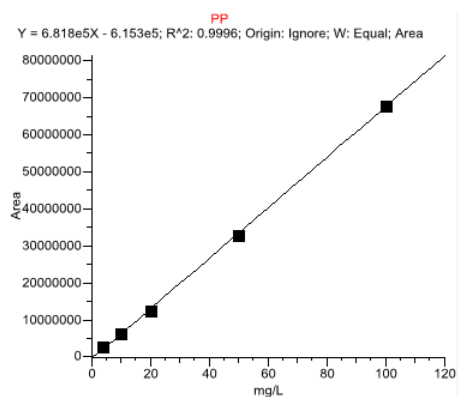


图 6. 丙酸乙酯的标准曲线

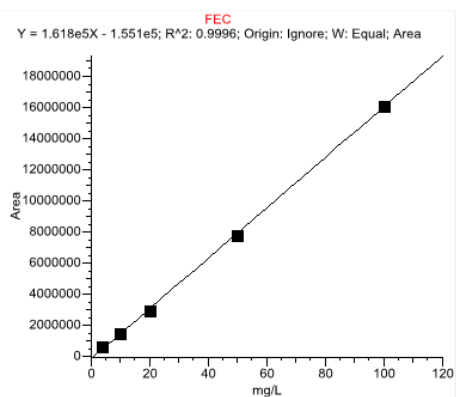


图 7. 氟代碳酸乙酯的标准曲线

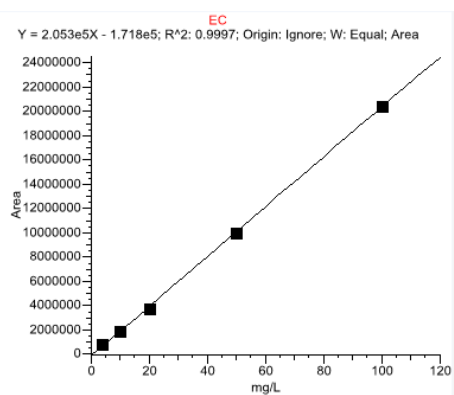


图 8. 碳酸乙烯酯的标准曲线

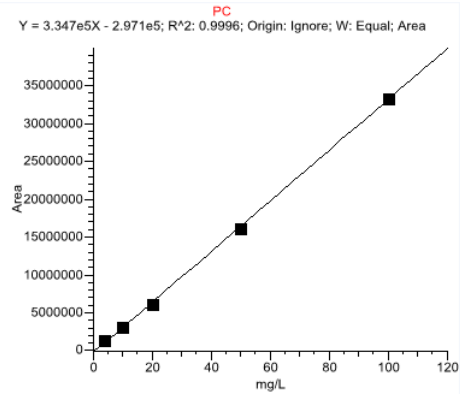


图 9. 碳酸丙烯酯的标准曲线

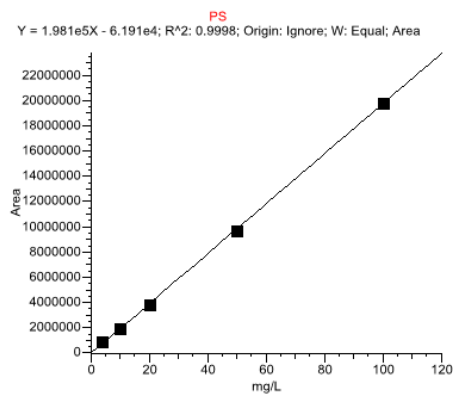


图 10.1.3- 丙磺酸内酯的标准曲线

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 /μg/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。

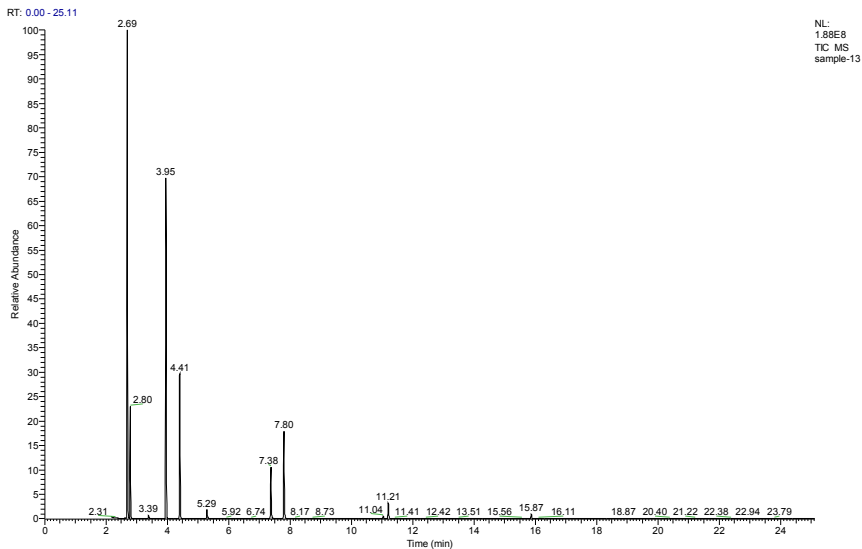


图 11. 实测样品色谱图

## 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 92.4.3-105.3%，6 次平行测定的 RSD 值 $\leq$  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)**

**ThermoFisher**  
S C I E N T I F I C