

# 气相色谱质谱联用法测定锂电池电解液中有机溶剂含量

GCMS-102

**摘要：**本文建立了气相色谱质谱联用仪检测锂电池电解液中有机溶剂含量的测定方法，方法重复性好，检测线性范围宽，定量准确。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 锂电池电解液 有机溶剂

锂离子电池电解液的有机组分主要有碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸亚乙烯酯 (VC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸乙烯酯 (EC)、亚硫酸丙烯酯 (PS) 等。有机电解液在锂电池的正负极之间起着输送锂离子的作用，尽管有许多有机溶剂和锂盐能够组成电解液，但是真正能在锂离子电池中应用的为数不多，因此分析电池电解液的组成对研发电池电解液有着重要的作用。

采用 GCMS 分析电解液不仅可以对电解液中未知溶剂和不纯有机物中杂质进行定性分析，有助于了解电解液中有机成分的整体组成情况，还可以对电解液中的有机溶剂含量进行定量检测，对控制电解液的质量有着重要意义。

本文利用岛津公司的 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪对锂电池电解液中的有机溶剂进行定性、定量分析，检测线性范围宽，线性关系及重复性良好，定量准确。

## 实验部分

### 1.1 仪器

日本岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱 - 质谱联用仪

分流比：200:1

进样量：1  $\mu$ L

离子源温度：230 $^{\circ}$ C

### 1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-5MS 30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m

进样口温度：260 $^{\circ}$ C

色谱柱温度：40 $^{\circ}$ C (3min)\_10 $^{\circ}$ C /min\_220 $^{\circ}$ C (0min)  
\_20 $^{\circ}$ C /min\_260 $^{\circ}$ C (5min)

色谱 - 质谱接口温度：260 $^{\circ}$ C

采用 SCAN 全扫描模式进行定性分析，SIM 选择离子模式，内标法进行定量分析。各化合物选择离子见表 1。

载气：氦气

恒线速度控制

线速度：48.0 cm/sec

进样方式：分流进样

## 样品的制备

准确称取 1 g 电解液用丙酮稀释定容至 25 mL。再从上述溶液中准确吸取 5 mL，加入 12  $\mu$ L 甲苯内标，用丙酮稀释定容至 25 mL。

## 结果讨论

### 3.1 电解液标准溶液的色谱图

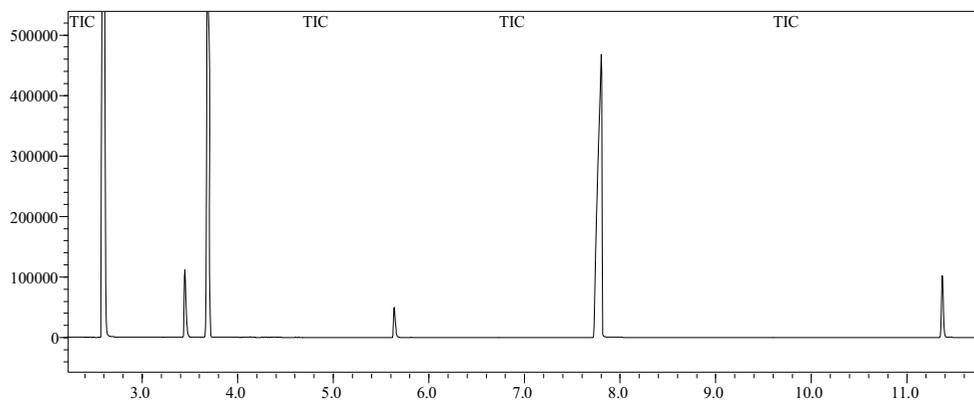


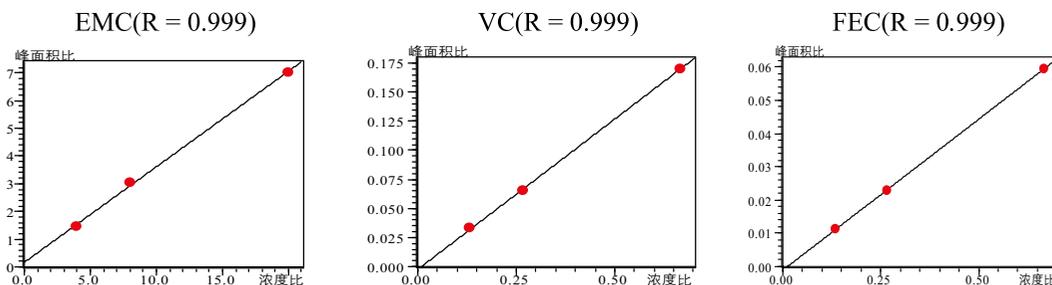
图1 电解液标准溶液的色谱图

表1 电解液各化合物保留时间及选择离子

化合物名称	保留时间 (min)	选择离子
碳酸甲乙酯 (EMC)	2.600	45、59、77
碳酸亚乙烯酯 (VC)	3.455	86、56、87
甲苯 (内标)	3.695	91、92
氟代碳酸乙烯酯 (FEC)	5.655	62、47、106
碳酸乙烯酯 (EC)	7.805	88、45、73
亚硫酸丙烯酯 (PS)	11.390	58、57、65

### 3.2 标准曲线

根据电解液中各有机溶剂成分占有的比例，用 EMC、VC、FEC、EC、PS 配制电解液混合标准溶液。准确称取 1 g 电解液混合标准溶液，用丙酮稀释定容至 25 mL。依此储备液配制各标准系列浓度见表 2，各标准系列浓度均加入 12  $\mu$ L 甲苯内标。以 SIM 方式采集，得到标准曲线如下所示。



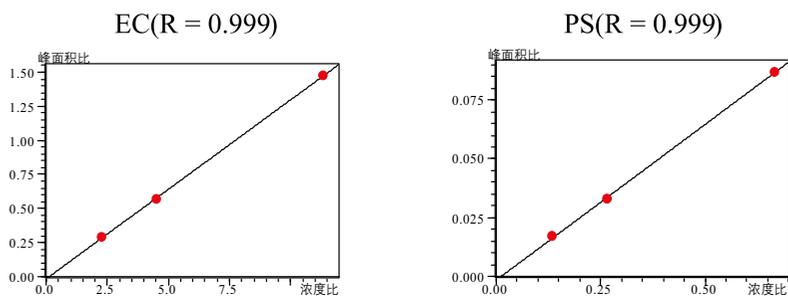


图 2 电解液标准溶液曲线图

表 2 电解液标准系列浓度

化合物名称	浓度 1 (mg/L)	浓度 2 (mg/L)	浓度 3 (mg/L)
EMC	1920	3840	9600
VC	64	128	320
FEC	64	128	320
EC	1088	2176	5440
PS	64	128	320

### 3.3 重复性测试

取电解液标准系列中浓度 1 标准溶液连续测定 6 次，考察仪器精密度。重复性结果见表 3、表 4。

表 3 峰面积重复性结果 (n=6)

化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
EMC	1277742	1272061	1297111	1262428	1296628	1194810	2.99
VC	29170	29419	29930	29692	31325	26954	4.93
FEC	10235	10335	10207	9829	10353	9489	3.41
EC	267209	267879	264646	253805	263025	245564	3.40
PS	15696	15484	15267	14577	14737	15015	3.63

表 4 保留时间重复性结果 (n=6)

化合物名称	1	2	3	4	5	6	RSD (%)
EMC	2.585	2.588	2.587	2.582	2.586	2.587	0.08
VC	3.443	3.449	3.447	3.440	3.446	3.447	0.09
FEC	5.632	5.638	5.637	5.628	5.636	5.636	0.07
EC	7.745	7.748	7.746	7.742	7.746	7.747	0.03
PS	11.367	11.368	11.369	11.365	11.368	11.369	0.01

### 3.4 样品测定

按照上述前处理得到样品溶液，取 1  $\mu\text{L}$  进样，以 SIM 方式采集，得到样品分离谱图及测定结果如下。

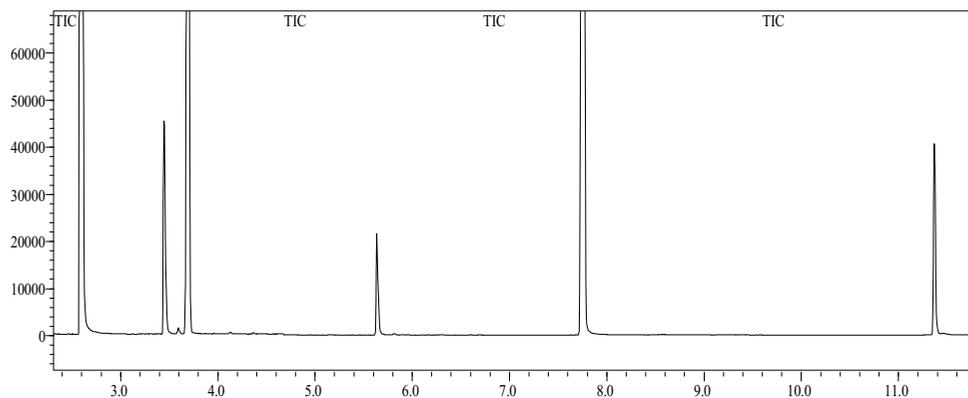


图 4 电解液样品的色谱图

表 5 电解液样品测定结果

化合物名称	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	浓度 (%)
碳酸甲乙酯 (EMC)	2.592	45	52.99
碳酸亚乙烯酯 (VC)	3.452	86	1.59
氟代碳酸乙烯酯 (FEC)	5.644	62	1.63
碳酸乙烯酯 (EC)	7.769	88	27.11
亚硫酸丙烯酯 (PS)	11.373	58	1.58

## 结论

建立了气相色谱质谱联用仪检测电解液中有机溶剂含量的测定方法。使用本方法，各有机溶剂组分分离良好、检测线性范围宽、重复性良好，适用于电解液中常用有机溶剂的定性、定量检测。