

## GC-MS 测定锂电池电解液中的碳酸酯类有机溶剂含量

**摘要** :本文建立了采用气相色谱质谱联用仪 GC-MS 检测锂电池电解液中碳酸酯类有机溶剂含量的测定方法,该方法线性范围宽,线性关系良好,方法的重复性好,准确度高。

**关键词** : GC-MS ; 锂电池电解液 ; 碳酸酯类有机溶剂

常用的锂离子电池电解液,一般是有有机溶剂和电解质(锂盐)组成,它是电池中离子传输的载体。锂离子电池对溶剂的要求有安全性、氧化稳定性、与负极的相容性、导电性等,总体要求溶剂具有较高的介电常数、较低的粘度等特征。现阶段广泛应用的有机溶剂为碳酸酯系列,包括环状碳酸酯(如 EC 和 PC)和链状碳酸酯(如 DMC、EMC 等)。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 GC-MS 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。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要设备与试剂

GC-MS 3100 气质联用仪、分析天平、五种碳酸酯(EMC、DEC、PC、EC、VC)标准品、乙酸乙酯(色谱纯)。

#### 1.2 样品前处理

用乙酸乙酯将锂电池电解液稀释至合适的倍数,直接上机即可。

#### 1.3 仪器条件

##### 1.3.1 气相色谱仪条件

色谱柱:Equity-5(30m×0.25mm×0.25um)石英毛细管柱;载气流量(氦气):1ml/min;

柱箱升温程序：50℃ ( 5min ) →20℃/min ( 7.5min ) →200℃ ( 3min ) ；

汽化室：250℃；柱前压：60kPa；进样方式：分流进样，分流比 50:1；吹扫流量：  
2 ml/min。

### 1.3.2 质谱仪条件

离子源：EI 源；电子能量：70eV；离子源温度：200℃；接口温度：250℃；

溶剂延迟：3.5min；扫描方式：全扫描定性，扫描范围：( 35 ~ 270 ) u ；SIM 扫描  
定量；

监测离子见表 1。

表 1 五种目标物的定量离子和辅助离子

序号	化合物名称	定量离子	辅助离子
1	碳酸甲乙酯 ( EMC )	77	45 , 59
2	碳酸亚乙烯酯 ( VC )	86	58 , 42
3	碳酸二乙酯 ( DEC )	91	45 , 63
4	碳酸乙烯酯 ( EC )	88	58 , 43,
5	碳酸丙烯酯 ( PC )	57	102 , 87

## 2 实验结果

### 2.1 标样谱图

五种碳酸酯类有机溶剂混标在选择离子扫描模式下的总离子流色谱图见图 1。

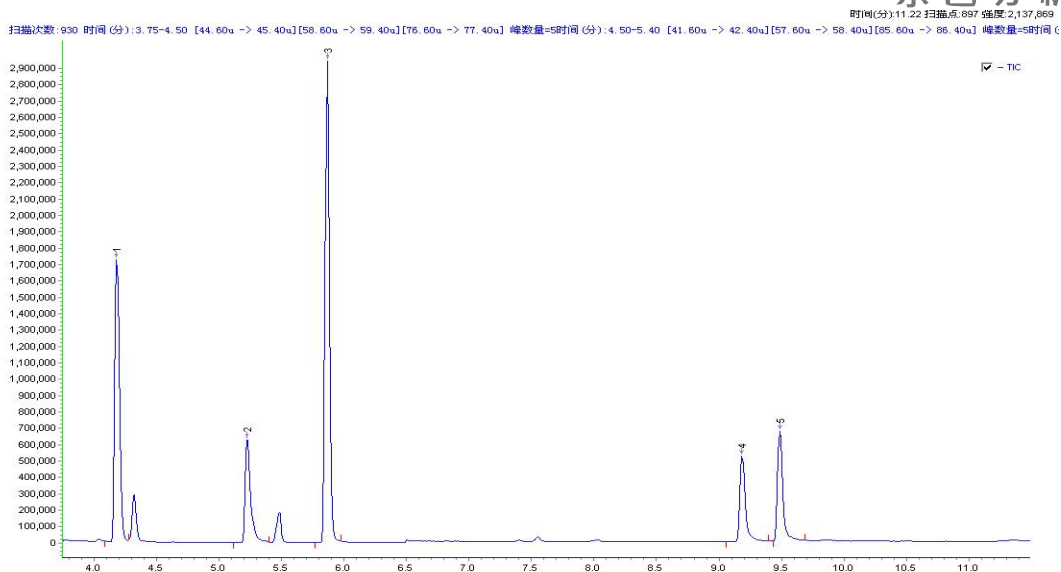


图 1 五种目标化合物的总离子流色谱图

1、EMC 2、VC 3、DEC 4、EC 5、PC

## 2.2 标准曲线的绘制

准确称量一定量的碳酸酯类标准品用乙酸乙酯配制一定浓度的单标储备液，然后分别移取一定量的单标储备液配制一定浓度的混标中间液，将混标中间液用乙酸乙酯逐级稀释至一系列浓度的标准溶液（见表 2），按照上述仪器条件从低浓度到高浓度进行测定，绘制标准曲线，曲线方程见表 3。

表 2 五种目标物的标准系列浓度

化合物名称	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
碳酸甲乙酯 ( EMC )	5	25	125	250
碳酸亚乙烯酯 ( VC )	4	20	100	200
碳酸二乙酯 ( DEC )	10	50	250	500
碳酸乙烯酯 ( EC )	4	20	100	200
碳酸丙烯酯 ( PC )	4	20	100	200

表 3 五种目标物的线性方程和线性相关系数

序号	化合物名称	保留时间 /min	线性方程	线性相关系数
1	碳酸甲乙酯 (EMC)	4.10	$Y=0.000094X+1.026918$	0.999
2	碳酸亚乙烯酯 (VC)	5.15	$Y=0.000081X+2.772409$	0.999
3	碳酸二乙酯 (DEC)	5.75	$Y=0.000118X+1.860815$	0.999
4	碳酸乙烯酯 (EC)	9.20	$Y=0.000157X+4.905259$	0.999
5	碳酸丙烯酯 (PC)	9.50	$Y=0.000123X+1.727935$	0.999

## 2.3 锂电池电解液分析

按照 1.2 样品前处理方法，分别将电解液 1（透明色）和电解液 2（深色）稀释合适的倍数，用微量注射器吸取 1 $\mu$ L 直接进样测定，谱图和检测结果如下。

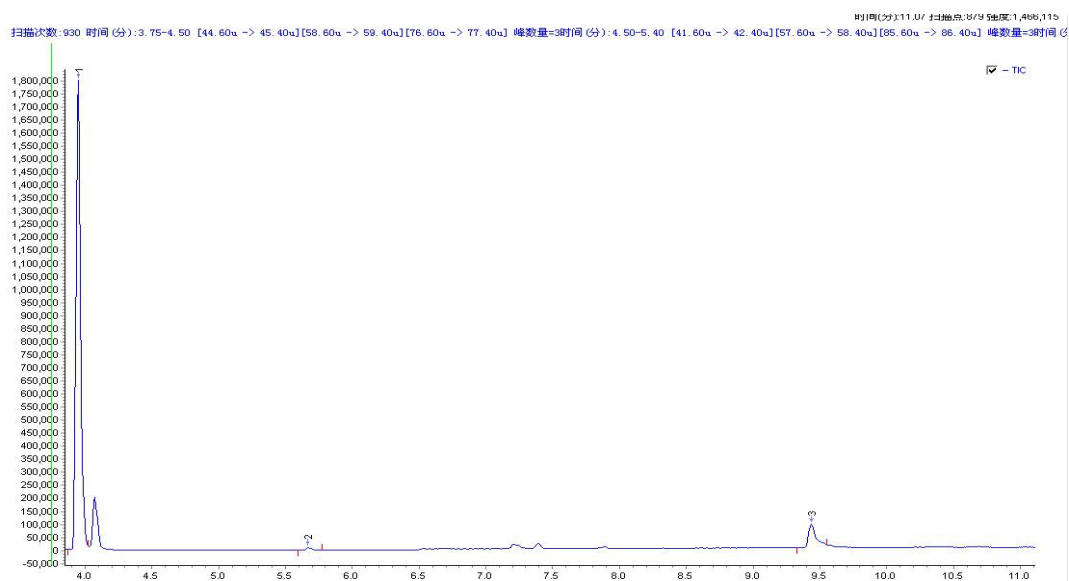


图 2 电解液 1 总离子流色谱图

1、EMC 2、DEC 3、PC

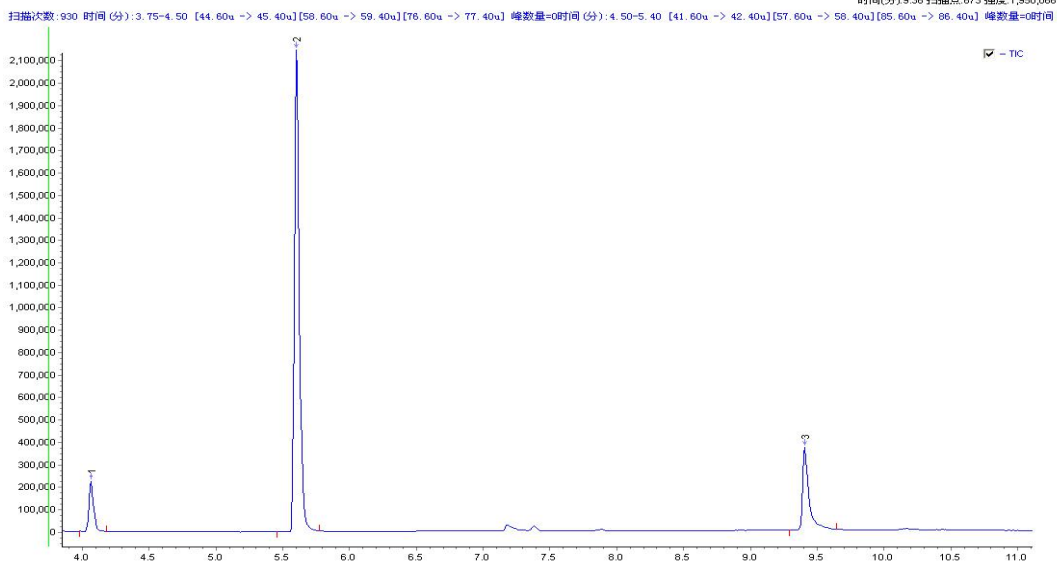


图 3 电解液 2 总离子流色谱图

1、EMC 2、DEC 3、PC

表 4 锂电池电解液检测结果

序号	名称	浓度 (%)	
		电解液 1	电解液 2
1	碳酸甲乙酯 (EMC)	60.04	0.11
2	碳酸亚乙烯酯 (VC)	N.D	N.D
3	碳酸二乙酯 (DEC)	0.83	45.85
4	碳酸乙烯酯 (EC)	N.D	N.D
5	碳酸丙烯酯 (PC)	9.44	13.97

## 2.4 重复性

取浓度 3 混合标准溶液，重复进样三次，峰面积重复性结果如下：

表 5 峰面积重复性

化合物名称	Area 1	Area 2	Area 3	RSD(%)
碳酸甲乙酯 (EMC)	2788878	2607692	2693054	3.36
碳酸亚乙烯酯 (VC)	2425647	2432997	2427110	0.16
碳酸二乙酯 (DEC)	4499085	4101227	4325203	4.62

---

碳酸乙烯酯 (EC)	1294682	1220036	1274058	3.05
碳酸丙烯酯 (PC)	1579373	1513205	1586282	2.59

---

### 3 结 论

本文建立了 GC-MS 检测锂电池电解液中碳酸酯类有机溶剂含量的测定方法，该方法分离度好、线性范围宽，方法的重复性好，准确度高。