

解决方案|气相色谱-质谱法测定电池电解液中碳酸酯类化合物

在当今能源转型的大背景下，电池作为能源存储的关键组件，其性能和安全性备受关注。电池电解液作为电池的重要组成部分，其性能直接影响着电池的安全性、稳定性和寿命。其中，碳酸酯类化合物在电池电解液中扮演着关键角色。准确测定电池电解液中碳酸酯类化合物有助于深入了解电池的工作机制。通过对浓度的分析，可以评估电解液的质量，为电池的设计和生產提供科学依据。同时，这也有助于发现电解液在使用过程中的变化，及时采取措施预防潜在的问题，如电池容量衰减、内阻增大等，从而提高电池的可靠性和使用寿命。



近年来，随着科技的不断进步和检测技术的日益完善，气相色谱-质谱法逐渐成为测定电池电解液中碳酸酯类化合物的主流方法。这种方法结合了气相色谱的高效分离能力和质谱的高灵敏度、高选择性检测特点，能够实现对碳酸酯类化合物的精准测定。本文介绍了气相色谱-质谱法测定电池电解液中碳酸酯类化合物的实验方法，并经过检测条件的优化，建立了东西分析 GC-MS 3200 型气质联用仪测定的方法，可供相关人员参考。



GC-MS 3200 型气相色谱-质谱联用仪

实验部分

仪器设备与试剂

GC-MS 3200 型气相色谱-质谱联用仪；

顶空进样器；

分析天平；

仪器条件

气相色谱仪条件

色谱柱: Equity-5 (30m×0.25mm×0.25 μm) 毛细管柱;

载气: 高纯氦气;

进样方式: 恒流模式, 柱流量: 0.8 mL/min, 分流进样;

进样量: 1 μL;

分流比: 50:1;

分流流量: 40mL/min;

进样口: 260°C;

柱箱温度: 40°C保持 2min, 以 5°C/min 升至 70°C保持 0.5min, 再以 20°C/min 升至 240 °C保持 1min。

质谱仪条件

离子源: EI 源, 电子能量:70eV, 离子源:200°C, 接口温度: 270°C;

扫描方式: 全扫描;

扫描范围: 35u 350u;

溶剂峰时间: 4min;

采集时间: 4min-18min;

扫描周期: 0.5s, 倍增器高压: 650V。

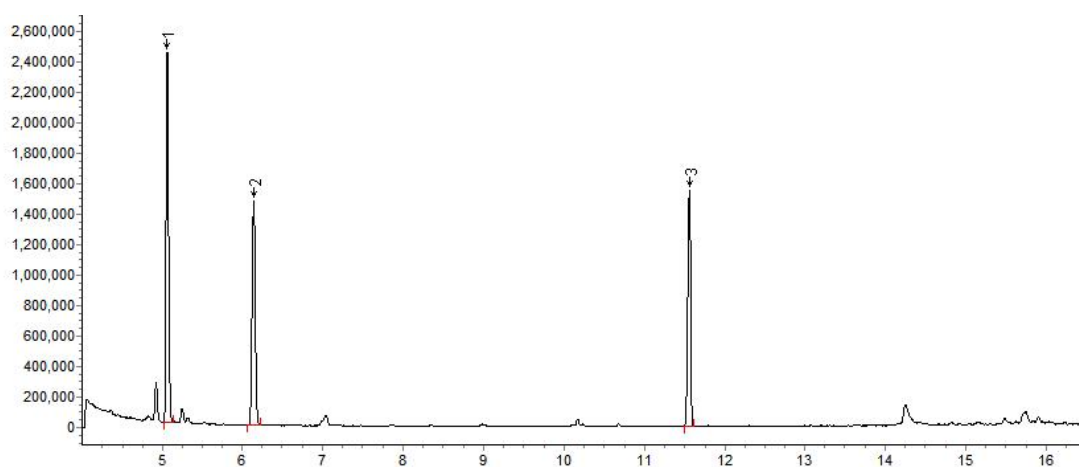
样品处理

将锂电池电解液样品用乙酸乙酯稀释合适的倍数(如稀释 200 倍, 50 倍), 涡旋混合充分后, 置于离心机中高速离心 5min, 取 1ul 上清液进 GC-MS 分析。

实验结果

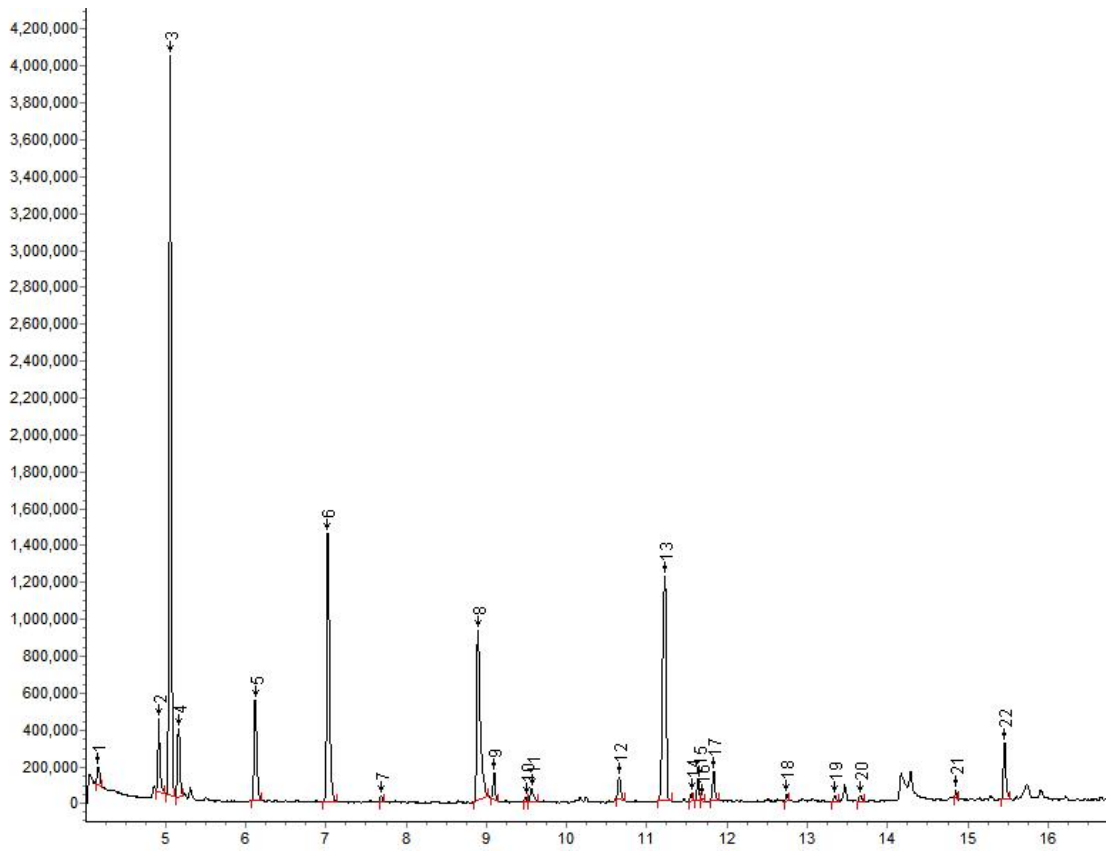
样品谱图

三种碳酸酯类化合物标样全扫描谱图



序号	英文名称	中文名称	保留时间	CAS 号	分子式
1	Carbonic acid, ethyl-, methyl ester	碳酸甲乙酯	5.06	623-53-0	C ₄ H ₈ O ₃
2	1,3-Dioxol-2-one	碳酸亚乙烯酯	6.13	872-36-6	C ₃ H ₂ O ₃
3	Propylene Carbonate	碳酸丙烯酯	11.56	108-32-7	C ₄ H ₆ O ₃

电解液样品全扫描谱图



锂电池电解液样品 GC-MS 定性结果

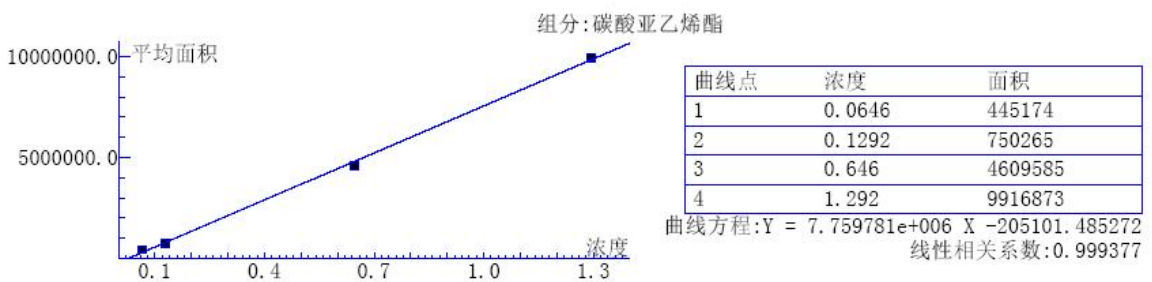
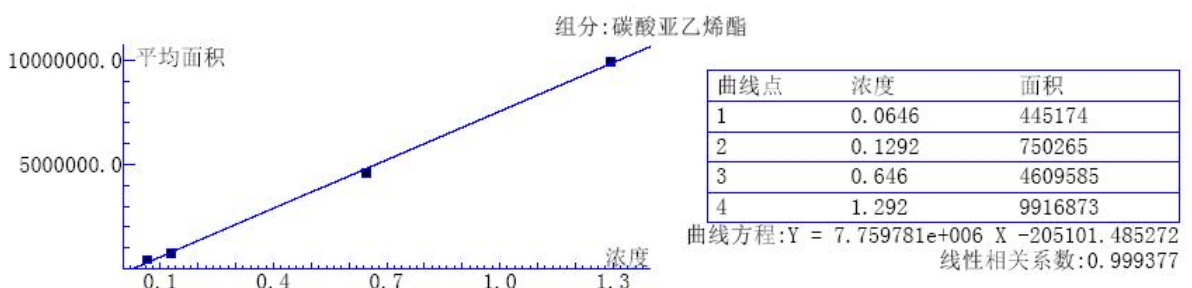
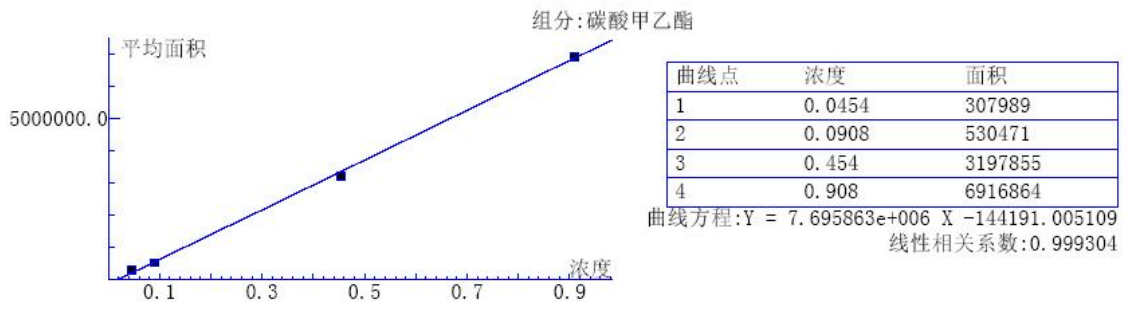
序号	英文名称	中文名称	保留时间	CAS 号	相似度(%)	分子式	面积	面积 (%)
1	1,3-Dioxolane, 2-methyl-	2-甲基-1,3-二氧戊环	4.16	497-26-7	92	C ₄ H ₈ O ₂	418514	0.822
2	Butane, 1-ethoxy-	乙基丁基醚	4.92	628-81-9	83	C ₆ H ₁₄ O	1640707	3.2227
3	Carbonic acid, ethyl-, methyl ester	碳酸甲乙酯	5.06	623-53-0	86	C ₄ H ₈ O ₃	17914472	35.1876
4	1,4-Dioxane	1,4-二氧六环	5.16	123-91-1	94	C ₄ H ₈ O ₂	1811242	3.5576
5	1,3-Dioxol-2-one	碳酸亚乙烯酯	6.12	872-36-6	94	C ₃ H ₂ O ₃	2825845	5.5505
6	Diethyl carbonate	碳酸二乙酯	7.02	105-58-8	95	C ₅ H ₁₀ O ₃	7608920	14.9454
7	Cyclopent-2-ene-1-thioacetic acid, 3-(trimethylsilyloxy)-, S-t-butyl ester		7.69	68931-44-2	71	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ SSi	127378	0.2502
8	1,2-Ethanediol, monoacetate	1,2-乙二醇单乙酸酯	8.89	542-59-6	96	C ₄ H ₈ O ₃	5467440	10.7391
9	Thiophene, 3,5-dimethyl-2-(methylthio)-		9.09	69442-33-7	67	C ₇ H ₁₀ S ₂	629449	1.2364
10	1-Ethoxypentan-3-ol	1-乙氧基戊-3-醇	9.49	100910-92-7	73	C ₇ H ₁₆ O ₂	99572	0.1956
11	1,3-Dioxolane-2-methanol	1,3-二氧杂戊-2-甲醇	9.57	5694-68-8	92	C ₄ H ₈ O ₃	397761	0.7813
12	Hydrazinecarboxylic acid, methyl ester	胂基甲酸甲酯	10.66	6294-89-9	88	C ₂ H ₆ N ₂ O ₂	666710	1.3096
13	1,3-Dioxolan-2-one	碳酸乙烯酯	11.23	96-49-1	94	C ₃ H ₄ O ₃	7838695	15.3968
14	Propylene Carbonate	碳酸丙烯酯	11.55	108-32-7	83	C ₄ H ₆ O ₃	159841	0.314
15	1,2-Ethanediol, diacetate	1,2-乙二醇二乙酸酯	11.65	111-55-7	94	C ₆ H ₁₀ O ₄	404367	0.7943
16	Diethyl carbitol	二乙二醇二乙醚	11.69	112-36-7	80	C ₈ H ₁₈ O ₃	42070	0.0826
17	Hydrazinecarboxylic acid, ethyl ester	胂基甲酸乙酯	11.83	4114-31-2	73	C ₃ H ₈ N ₂ O ₂	742746	1.4589
18	2-Propanone, 1-(1-methylethoxy)-	1-(1-甲基乙氧基)-2-丙酮	12.74	42781-12-4	80	C ₆ H ₁₂ O ₂	129229	0.2538
19	[1,4]Dioxino[2,3-b]-1,4-dioxin, hexahydro-		13.34	4362/5/4	87	C ₆ H ₁₀ O ₄	99871	0.1962
20	Silane, dimethyl-	二甲基硅烷	13.66	1111-74-6	82	C ₂ H ₈ Si	159447	0.3132
21	ethane-1,2-diyl diethyl dicarbonate	乙烷-1,2-二烷基二碳酸酯	14.85	N/A	82	C ₈ H ₁₄ O ₆	132207	0.2597
22	Silane, difluorodiphenyl-	二苯基二氟硅烷	15.46	312-40-3	90	C ₁₂ H ₁₀ F ₂ Si	1253182	2.4615

注：详细定性结果见其定性报告

标准曲线

准确称量一定量的各目标物组分标准品用乙酸乙酯溶解定容配制混标母液（约 10mg/ml），将混标母液用乙酸乙酯逐级稀释至一系列浓度的标准溶液（见下表），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。

化合物名称	浓度 1 mg/mL	浓度 2 mg/mL	浓度 3 mg/mL	浓度 4 mg/mL
碳酸甲乙酯（EMC）	0.0454	0.0908	0.4540	0.9080
碳酸亚乙烯酯（VC）	0.0646	0.1292	0.6460	1.2920
碳酸丙烯酯（PC）	0.0584	0.1168	0.5840	1.1680



锂电池电解液样品定量结果

序号	组分名称	电解液样品含量 mg/ml
1	碳酸甲乙酯 (EMC)	148.87
2	碳酸亚乙烯酯 (VC)	50.25
3	碳酸丙烯酯 (PC)	3.55

实验总结

本文利用国产 GC-MS3200 型气相色谱-质谱联用仪, 建立了一种用于检测锂电池电解液中碳酸酯类化合物的分析方法。通过应用 Equity-5 (30m×0.25mm×0.25 μm) 毛细管柱进行组分分离, 并借助 NIST 谱库进行检索定性, 共识别出 22 种化合物。特别地, 对碳酸甲乙酯、碳酸亚乙烯酯和碳酸丙烯酯这三种组分进行了精确的定量分析。结果显示, 在测定的浓度范围内, 这些化合物的线性关系表现优异。该分析方法操作简便, 可有效作为检测电池电解液中碳酸酯类化合物的手段。