

GC-MS/MS 联用测定电池电解液中碳酸酯溶剂和添加剂

1 前言

锂离子电池中的电解液由高纯有机溶剂、电解质锂盐、添加剂等配制而成，电解液中的非水溶液是电池充电放电过程中离子流动的介质。电解液的性能对锂离子电池正常使用起到非常重要的作用。碳酸酯类常用的溶剂包括碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸丙烯酯（PC）等，电解液添加剂包括碳酸亚乙烯酯（VC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、碳酸亚乙烯酯（VC）、氟苯（FB）等。本文使用杭州谱育科技 EXPEC 5231 气质联用系统对电池电解液中常见的碳酸酯溶剂和添加剂进行分析，获得良好的线性、灵敏度及重现性结果。

2.实验部分

2.1 标准品、试剂和设备

仪器：配备有 GC 2000 气相色谱仪的 EXPEC 5231 三重四极杆串联质谱仪。

标准品：三（三甲基硅基）磷酸酯、环氧丁烯、碳酸二甲酯、氟苯、丙酸乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、丙酸丙酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、硫酸乙烯酯、1,3-丙烷磺酸内酯和己二腈标准品购自阿拉丁。

试剂：二氯甲烷，色谱纯。



2.2 气相和质谱条件

GC 条件	恒流模式	柱流量 1mL/min			
	进样口温度	250°C			
	分流方式	分流, 分流比 20: 1			
	色谱柱	DB-1701 气相色谱柱(60 m x 0.32mm, 0.25 μ m)			
	进样量	1 μ L			
	运行时间	25min			
	升温程序	速率 (°C/min)	温度 (°C)	保持时间 (min)	
0		40	3		
10		160	10		
MS 条件	离子源温度	260°C			
	电离能量	70eV			
	GC 接口温度	270°C			
	离子化方式	EI			
	采集方式	SIR 模式			

监测模式为选择离子监测模式(SIR), 碳酸酯溶剂和添加剂化合物监测离子参数见下表, 详见附图 5。

表 1 碳酸酯溶剂和添加剂离子信息

化合物名称	缩写	定量离子(m/z)	定性离子 1(m/z)	定性离子 2(m/z)
三(三甲基硅基) 磷酸酯	TMSP	147	73	131
环氧丁烯	EPB	68.89	42	38.9
碳酸二甲酯	DMC	45	59	15
氟苯	FB	70	96	50
丙酸乙酯	EP	75	102	57
碳酸甲乙酯	EMC	77	59	45
碳酸二乙酯	DEC	91	63	45
丙酸丙酯	PP	87	75	57
碳酸亚乙烯酯	VC	86	42	58
氟代碳酸乙烯酯	FEC	62	106	58
碳酸乙烯酯	EC	88	43	44

碳酸丙烯酯	PC	87	57	102
硫酸乙烯酯	DTD	48	124	65
1,3-丙烷磺酸内酯	PS	58	57	64
己二腈	ADN	54	41	68

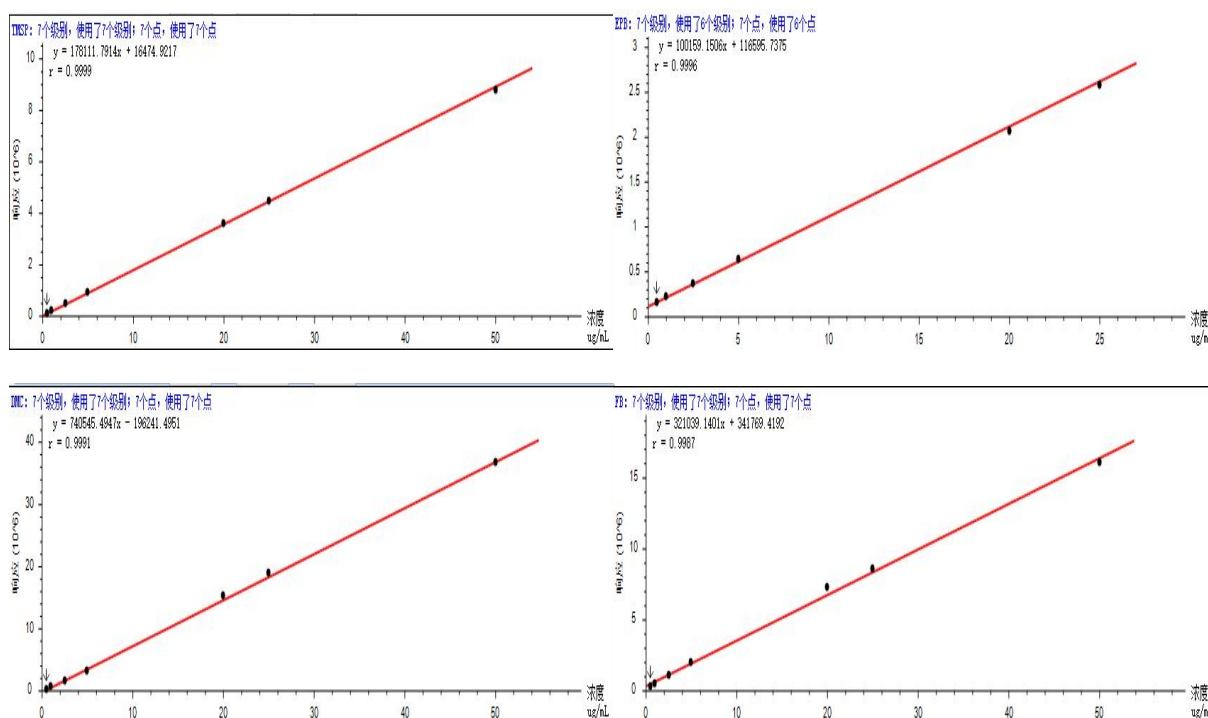
2.3 标准溶液配制

用二氯甲烷将碳酸脂溶剂和添加剂标准品配制成 0.5、1、2.5、5、20、25、50 ug/mL 的混合标准品溶液，待 GC-MS/MS 检测。

3. 结果

3.1 线性

二氯甲烷将碳酸脂溶剂和添加剂标准品配制成 0.5、1、2.5、5、20、25、50 ug/mL 的混合标准品溶液，按照上述方法依次进样分析，以各目标物的定量离子色谱峰面积为纵坐标(Y)，目标物标准溶液的浓度(X)为横坐标，采用外标法拟合后的标准曲线如下图 1 所示，线性信息见表 2，碳酸脂溶剂和添加剂化合物的 TIC 图如图 2 所示。



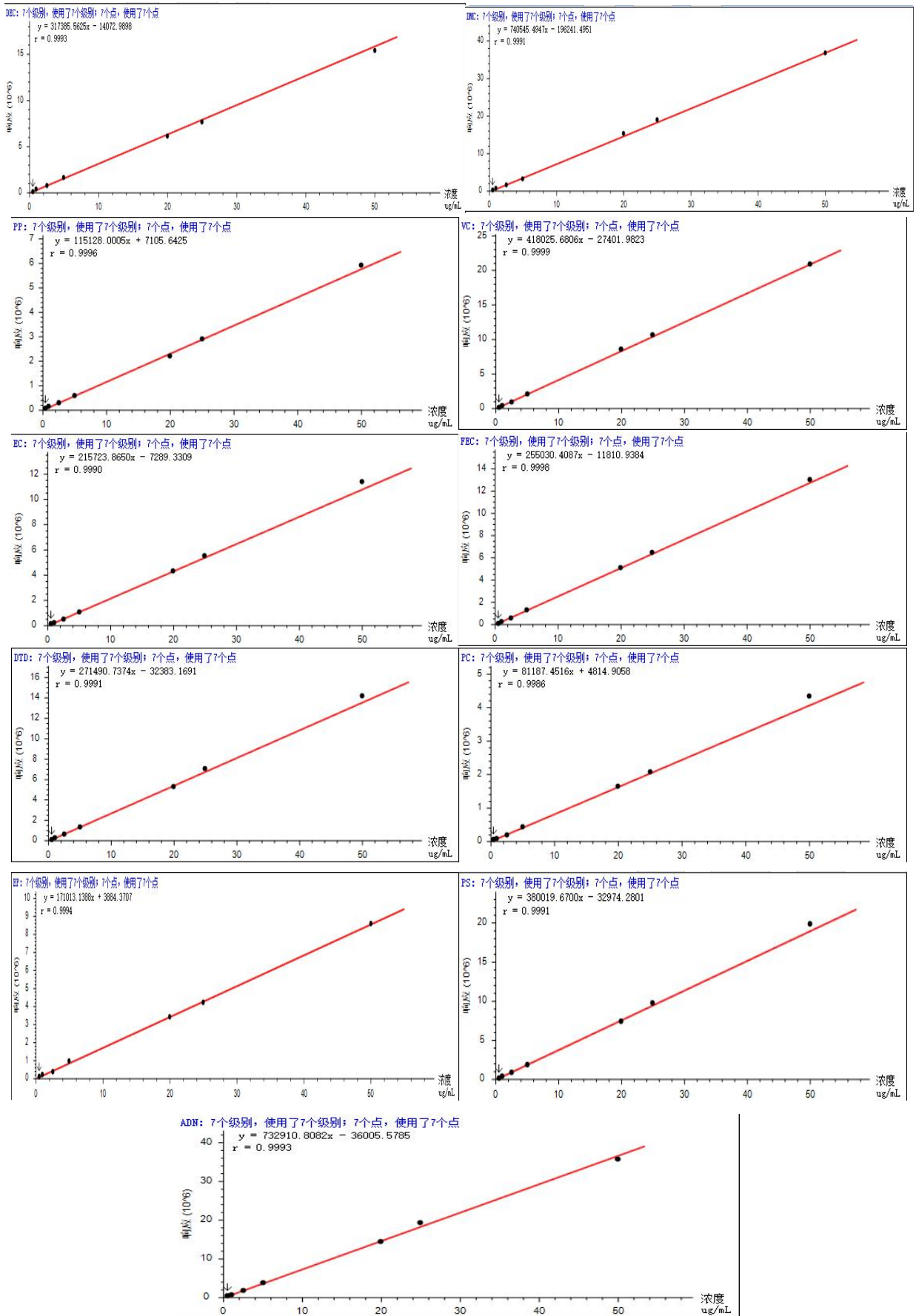


图 1 碳酸脂溶剂和添加剂标准曲线

表 2 碳酸脂溶剂和添加剂标准曲线信息

化合物名称	线性范围 (ug/mL)	标准工作曲线	线性系数
三(三甲基硅基)磷酸酯	0.5~50	$y=178111.7914x - 16474.9217$	0.9999
环氧丁烯	0.5~25	$y=100159.1506x + 116595.7375$	0.9996
碳酸二甲酯	0.5~50	$y=740545.4947x - 196241.4951$	0.9991
氟苯	0.5~50	$y=321039.1401x + 341769.4192$	0.9987
丙酸乙酯	0.5~50	$y=171013.1388x + 3884.3707$	0.9994
碳酸甲乙酯	0.5~50	$y=438529.3189x - 15582.4632$	0.9998
碳酸二乙酯	0.5~50	$y=317385.5625x - 14072.9898$	0.9993
丙酸丙酯	0.5~50	$y=115128.0005x + 7105.6425$	0.9996
碳酸亚乙烯酯	0.5~50	$y=418025.6806x - 27401.9823$	0.9999
氟代碳酸乙烯酯	0.5~50	$y=255030.4087x - 11810.9384$	0.9998
碳酸乙烯酯	0.5~50	$y=215723.8650x - 7289.3309$	0.9990
碳酸丙烯酯	0.5~50	$y=81187.4516x + 4814.9058$	0.9986
硫酸乙烯酯	0.5~50	$y=271490.7374x - 32383.1691$	0.9991
1,3-丙烷磺酸内酯	0.5~50	$y=380019.6700x - 32974.2801$	0.9991
己二腈	0.5~50	$y=732910.8082x - 36005.5785$	0.9993

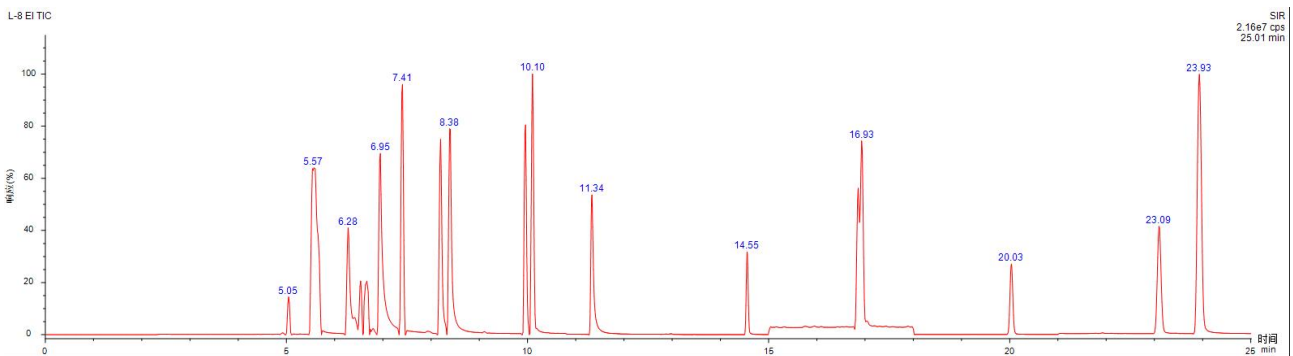


图 2 碳酸脂溶剂和添加剂化合物 TIC 图

3.2 稳定性

二氯甲烷配制 1 ug/mL 的碳酸脂溶剂和添加剂混合标准溶液，连续 7 次进样，各化合物峰面积的 RSD 值均小于 5%，测试结果如下表所示。

表3 1 ug/mL 的碳酸脂溶剂和添加剂稳定性

样品信息						EPB		TMSP		DMC		FB		EP		ENC		DEC		PP	
↓	数据文件	文件路径	采集时间	分析时间	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	Rep-1	C:\MassExpert.P004.V01A.004\Project\default.PRO\Data\zly	2022-07-17 02:37	2022/7/18 10:24:23	碳酸酯标准品EPB	6.32	186616.40	6.54	176408.10	7.16	495134.30	7.39	433101.80	8.24	145191.20	8.50	354798.20	10.00	270273.60	10.12	111179.70
2	Rep-2	C:\MassExpert.P004.V01A.004\Project\default.PRO\Data\zly	2022-07-17 03:15	2022/7/18 10:24:23	碳酸酯标准品EPB	6.32	203358.50	6.54	185770.50	7.14	510677.10	7.39	468246.90	8.24	148817.90	8.49	387126.80	9.98	278682.80	10.12	116630.30
3	Rep-3	C:\MassExpert.P004.V01A.004\Project\default.PRO\Data\zly	2022-07-17 03:52	2022/7/18 10:24:23	碳酸酯标准品EPB	6.31	200019.60	6.53	188180.90	7.14	484667.00	7.39	493235.50	8.24	153073.80	8.49	380803.50	10.00	270789.40	10.12	113889.30
4	Rep-4	C:\MassExpert.P004.V01A.004\Project\default.PRO\Data\zly	2022-07-17 04:30	2022/7/18 10:24:23	碳酸酯标准品EPB	6.31	190933.30	6.53	184268.40	7.13	511897.20	7.38	488943.10	8.24	154158.30	8.49	404523.00	9.98	273362.60	10.12	113995.60
5	Rep-5	C:\MassExpert.P004.V01A.004\Project\default.PRO\Data\zly	2022-07-17 05:08	2022/7/18 10:24:23	碳酸酯标准品EPB	6.31	199396.10	6.53	179507.00	7.13	494622.00	7.39	461148.00	8.24	145153.90	8.49	393653.80	9.98	276789.70	10.12	113271.00
6	Rep-6	C:\MassExpert.P004.V01A.004\Project\default.PRO\Data\zly	2022-07-17 05:46	2022/7/18 10:24:23	碳酸酯标准品EPB	6.32	196915.30	6.54	181288.80	7.14	502042.90	7.39	463460.80	8.24	156458.20	8.49	391319.60	10.00	257031.70	10.12	119840.20
7	Rep-7	C:\MassExpert.P004.V01A.004\Project\default.PRO\Data\zly	2022-07-17 06:23	2022/7/18 10:24:24	碳酸酯标准品EPB	6.32	191264.00	6.54	178130.30	7.16	509256.60	7.39	439513.80	8.24	149139.80	8.50	363862.30	10.00	255712.90	10.12	106453.90
Mn						6.31	186616.40	6.53	176408.10	7.13	484667.00	7.38	433101.80	8.24	145153.90	8.49	354798.20	9.98	255712.90	10.10	106453.90
Max						6.32	203358.50	6.54	188180.90	7.16	511897.20	7.39	493235.50	8.24	156458.20	8.50	404523.00	10.00	278682.80	10.12	119840.20
AVG						6.32	195929.00	6.53	181936.30	7.14	501185.30	7.39	463990.00	8.24	150284.70	8.49	382208.50	9.99	268949.00	10.11	113658.60
SD						0.01	5966.05	0.01	4291.51	0.01	10192.94	0.01	22574.27	0.00	4408.84	0.01	17444.92	0.01	9110.99	0.00	4191.17
RSD						0.12	3.19	0.12	2.38	0.16	2.03	0.07	4.87	0.00	2.93	0.07	4.38	0.07	3.39	0.06	3.68
IDL						0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

样品信息						DEC		PP		VC		FEC		PC		EC		DTD		PS		ADN	
↓	数据文件	文件路径	采集时间	分析时间	定量方法	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积	保留时间	峰面积
1	Rep-1	C:\MassExpert.P004.V01A.004\Project\default.PRO\Data\zly	2022-07-17 02:37	2022/7/18 10:24:23	碳酸酯标准品EPB	10.02	270273.60	10.12	111179.70	11.41	344447.10	14.56	210465.60	16.94	72421.52	16.89	178364.30	20.03	219828.90	23.11	310152.50	23.93	599491.10
2	Rep-2	C:\MassExpert.P004.V01A.004\Project\default.PRO\Data\zly	2022-07-17 03:15	2022/7/18 10:24:23	碳酸酯标准品EPB	9.98	278682.80	10.12	116630.30	11.41	369729.30	14.56	232458.70	16.94	76009.99	16.89	192125.00	20.03	228240.80	23.09	331215.30	23.93	605021.90
3	Rep-3	C:\MassExpert.P004.V01A.004\Project\default.PRO\Data\zly	2022-07-17 03:52	2022/7/18 10:24:23	碳酸酯标准品EPB	10.02	270789.40	10.12	113889.30	11.41	358449.70	14.57	230496.20	16.94	81472.63	16.90	195849.30	20.03	233803.70	23.11	348194.30	23.94	655196.30
4	Rep-4	C:\MassExpert.P004.V01A.004\Project\default.PRO\Data\zly	2022-07-17 04:30	2022/7/18 10:24:23	碳酸酯标准品EPB	9.98	273362.60	10.10	113995.60	11.40	349760.30	14.56	231682.20	16.94	82729.60	16.89	189576.30	20.03	228250.00	23.09	340824.60	23.93	641547.70
5	Rep-5	C:\MassExpert.P004.V01A.004\Project\default.PRO\Data\zly	2022-07-17 05:08	2022/7/18 10:24:23	碳酸酯标准品EPB	9.98	276789.70	10.12	113271.00	11.41	346072.50	14.56	231862.10	16.94	78451.32	16.89	191034.20	20.03	225124.40	23.11	342588.10	23.93	627201.80
6	Rep-6	C:\MassExpert.P004.V01A.004\Project\default.PRO\Data\zly	2022-07-17 05:46	2022/7/18 10:24:23	碳酸酯标准品EPB	10.02	257031.70	10.12	119840.20	11.41	369867.80	14.56	235598.50	16.94	78620.88	16.89	190220.60	20.03	223582.80	23.11	325382.80	23.93	660242.90
7	Rep-7	C:\MassExpert.P004.V01A.004\Project\default.PRO\Data\zly	2022-07-17 06:23	2022/7/18 10:24:24	碳酸酯标准品EPB	10.02	255712.90	10.12	106453.90	11.41	325191.30	14.57	211540.70	16.94	76964.83	16.90	176007.10	20.04	203033.90	23.12	315512.50	23.94	610996.30
Mn						9.98	255712.90	10.10	106453.90	11.40	325191.30	14.53	210465.60	16.94	72421.52	16.89	176007.10	20.03	203033.90	23.09	310152.50	23.93	599491.10
Max						10.02	278682.80	10.12	119840.20	11.41	369867.80	14.57	235598.50	16.94	82729.60	16.90	195849.30	20.04	233803.70	23.12	348194.30	23.94	660342.90
AVG						9.99	268949.00	10.11	113608.60	11.41	351931.20	14.56	226300.60	16.94	78097.26	16.89	187596.70	20.03	224102.90	23.10	330548.60	23.93	628542.60
SD						0.01	9110.99	0.00	4191.17	0.00	15764.18	0.01	10570.95	0.00	3442.74	0.01	7425.04	0.01	10261.40	0.01	14320.21	0.01	24886.98
RSD						0.07	3.39	0.00	3.68	0.04	4.48	0.04	4.67	0.00	4.41	0.04	4.38	0.03	4.38	0.04	4.33	0.03	3.99
IDL						0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

3.4 检出限

准确称取碳酸脂溶剂和添加剂标准品，用二氯甲烷溶解稀释配制成混合标准品溶液，以信噪比（峰-峰）等于 3 时浓度作为检出限，信噪比（峰-峰）等于 10 浓度作为定量限。计算得出在分流比 20: 1 条件下，仪器检出限均低于 0.145 ug/mL，测试结果如下表所示。

表 4 碳酸脂溶剂和添加剂检出限测试结果

化合物名称	检出限(ug/mL)	定量限(ug/mL)
三（三甲基硅基）磷酸酯	0.066	0.221
环氧丁烯	0.033	0.109
碳酸二甲酯	0.145	0.483
氟苯	0.058	0.194
丙酸乙酯	0.039	0.131
碳酸甲乙酯	0.059	0.198
碳酸二乙酯	0.025	0.084
丙酸丙酯	0.038	0.127
碳酸亚乙烯酯	0.039	0.129
氟代碳酸乙酯	0.021	0.071
碳酸乙酯	0.018	0.061
碳酸丙酯	0.045	0.150
硫酸乙酯	0.039	0.131
1,3-丙烷磺酸内酯	0.028	0.095

己二腈	0.019	0.062
-----	-------	-------

4 结论

本文使用杭州谱育科技 EXPEC 5231 气质联用系统开发测试电池电解液中碳酸酯溶剂和添加剂的方法。碳酸酯溶剂和添加剂中 15 种化合物线性良好，线性相关系数均大于 0.998。1 ug/mL 的混合标准溶液连续 7 针进样，15 种化合物的峰面积 RSD 均小于 5%。在 20: 1 分流比条件下，仪器检出限均低于 0.145 ug/mL。使用该方法可分析电池电解液中 15 种碳酸酯溶剂和添加剂化合物，线性范围宽，获得优异的重现性和灵敏度，本方法适用于分析电池电解液中碳酸酯溶剂和添加剂。