

Agilent 8850 GC를 사용한 N-메틸 피롤리돈(NMP) 순도 분석



저자

Abbey Fausett
Agilent Technologies, Inc.

개요

이 응용 자료에서는 N-메틸 피롤리돈(NMP)의 분석법을 설명합니다. Agilent J&W DB-23 캐필러리 컬럼과 함께 소형 풋프린트 Agilent 8850 GC로 시판 시료와 고객 시료를 분석하여 NMP의 용매 순도를 평가했습니다. J&W DB-23 분리로 다른 컬럼 케미스트리에 비해 추가적인 미량 불순물을 발견했으며, 이는 생산이나 배치 추세를 특성 규명하는 데 중요한 데이터를 제공했습니다. 8850 GC와 Agilent 7650A 자동 시료 주입기(ALS)를 사용하여 NMP 용매 영역 내 0.5-4% RSD 범위인 각 시료를 10회 반복한 결과의 정밀도 통계값과 계산된 순도는 시료 인증값의 $\pm 0.22\%$ 이내였습니다.

소개

순도를 결정하기 위한 유기 용매 분석은 가스 크로마토그래피 (GC)를 이용하기에 적합한 보편적인 실험실 작업입니다. 순도 테스트는 공정 모니터링의 중요한 부분이며, 원료와 제품 모두에 대한 주요 품질 지표를 제공하고 중간 생성물 흐름을 모니터링하여 공정 조건에 대한 통찰력을 부여합니다. 널리 사용되는 용매인 NMP는 반도체, 코팅 및 접착제, 제약 등 여러 산업에서 필수적입니다. 리튬 이온 배터리(LiB) 제조 공정에서 NMP의 역할은 특히 흥미롭습니다.

LiB 시장 내에서 NMP는 총 농도와 잔류 농도 모두로 분석됩니다. 벌크 용매인 NMP는 배터리 전극의 성능에 영향을 줄 수 있는 불순물을 선별해야 합니다. 고순도 NMP는 LiB 전극에 적용되는 슬러리를 만드는 데 사용됩니다.¹ NMP는 폴리머 바인더를 용해하여 슬러리를 알루미늄 호일에 도포함으로써 LiB 음극이 제 기능을 하도록 돕습니다. 이러한 도포가 완료되면 일반적으로 제품을 건조하여 잔류 NMP를 제거합니다. 최근 발행물에서는 전극에 잔류하는 NMP를 측정하는 두 가지 정량화 방식이 평가되었습니다.^{2,3} 저농도 NMP의 검출을 보완하기 위해 이 연구에서는 시재료(원재료)로서 NMP의 순도를 다룹니다.

NMP는 비점이 200°C 이상으로 비교적 높고 극성이 매우 강한 비양성자성 용매입니다. 순수 용매는 약 10의 알칼리성 pH를 가지고 있으며, 증기압이 낮고 인화점이 높아 제조 환경에서 널리 이용됩니다. 이러한 특성 때문에 GC 시스템에서 일상적인 용매 순도 분석을 수행할 때 NMP는 휘발성 용매보다 더 까다롭습니다. 휘발도가 낮고 점도가 높은 용매의 경우 교차 오염(Carryover)과 반복성 품질 검사를 관리하기 위해 GC 주입구와 자동 시료 주입기 (autosampler)를 더 자주 유지 관리해야 합니다.

NMP와 관련된 가장 일반적인 불순물 두 가지는 그림 1에 나타난 N-메틸 숙신이미드(NMS) 및 2-피롤리디논(2PYR)입니다. 이 두 가지 화합물은 구조와 특성 면에서 유사성이 있으므로 적절한 컬럼선택, GC 오븐 온도 제어 및 주입구 압력 제어를 결합하면 8850 GC를 사용하여 확실한 순도 분석을 수행할 수 있습니다. 모든 화합물이 동일한 농도로 존재한다면 이 분석법을 더 간단히 실행할 수 있겠지만 용매 순도 분석법에서는 혼합물의 가장 높은 농도와 가장 낮은 농도 모두에서 좋은 효과를 나타낼 것으로 예상됩니다.

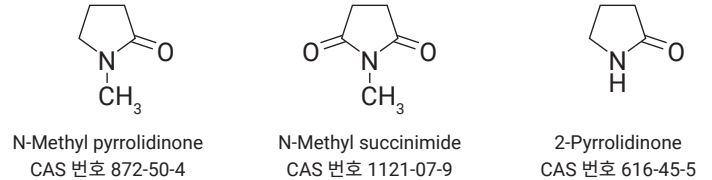


그림 1. N-메틸 피롤리디논(NMP), N-메틸 숙신이미드(NMS) 및 2-피롤리디논 (2PYR)의 구조와 CAS(Cheical Abstracts Service) 번호.

실험

모든 데이터는 분할/비분할(S/SL) 주입구와 불꽃 이온화 검출기 (FID)가 장착된 8850 GC로 생성되었습니다. 시료는 7650 ALS를 사용하여 GC 주입구에 주입했습니다. 데이터 수집 및 분석에는 Agilent OpenLab CDS 소프트웨어 버전 2.7이 사용되었습니다. GC 흐름 경로는 그림 2에 나타내었고, 분석법 조건은 표 1에 나와 있습니다. NMP 시료는 상업용 공급업체와 고객 생산 시설에서 모두 공급받았으며, 그 내용을 표 2에 요약했습니다.



그림 2. Agilent 8850 GC 흐름 경로.

표 1. 기기 수집 파라미터 및 소모품.

파라미터	값
액체 자동 시료 주입기	1µL 주입
주입구(S/SL)	230°C 분할, 100:1 가스 세이버 2분에 20mL/분 세팅퍼지 5mL/분
컬럼 내 가스 유량	2.5mL/분(He)
오븐(120V, 저속)	45°C, 0.5분 유지 8°C/분으로 155°C까지 승온하고 1분 유지 30°C/분으로 230°C까지 승온하고 5분 유지
FID	275°C 공기 400mL/분 H ₂ 30mL/분 보충 가스 (N ₂) 25mL/분
GC 분석 시간	22.75분

소모품	설명
시린지	10µL Agilent ALS 시린지, 블루 라인, PTFE 팁 플런저(품번 G4513-80203)
라이너	애질런트 주입구 라이너, 유리솜을 사용한 낮은 압력 저하(품번 5183-4647)
컬럼	Agilent J&W DB-23, 30m × 320µm, 0.5µm (품번 123-2332E)
단일 성분 재료	NMS(≥ 99%), 2PYR(99%), Sigma-Aldrich

표 2. NMP 용매 시료 세부 정보.

제조사	설명
Sigma-Aldrich	NMP, 99.7%, 2019년 구매
Sigma-Aldrich	NMP, 99%, 2019년 구매
Sigma-Aldrich	NMP, 99%, 2024년 구매
고객 시료	시료 A, 99.8%, GC 분석
고객 시료	시료 B, 99.70%, GC 분석
고객 시료	시료 C, 99.7%, GC 분석

결과 및 토의

분리 연구에서는 여러 컬럼을 평가했으며 공극 시간, 피크 모양, 기준선 일관성 및 작동 온도 범위 등의 기준을 고려했습니다. NMP, NMS 및 2PYR은 모두 비점이 200°C를 넘지만, 더 낮은 최대 작동 온도에서 더 높은 극성의 컬럼을 고려할 때 유리한 증기압을 갖습니다. 단일 성분 표준물질은 Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI, U.S.)에서 구입한 순수 NMS(≥ 99%)와 2PYR(99%)을 0.1%(w/v) 농도로 준비하고 화합물 식별 및 머무름 시간을 검증했습니다.

평가한 컬럼 케미스트리에는 Agilent DB-WAX Ultra Inert(UI) 및 Agilent J&W HP-INNOWax와 같은 폴리메틸렌글리콜 기반 컬럼, Agilent J&W DB-624 및 DB-23과 같은 시아노프로필 컬럼, 그리고 Agilent J&W DB-5와 같은 무극 컬럼이 포함되었습니다. 데이터는 30m × 320µm, 0.5µm DB-23을 사용할 때 가장 일관되고 포괄적이었습니다. 대부분의 컬럼을 선택하면 결국 최적화된 조건에서 적절한 분리가 가능했지만, DB-23을 선택한 이유는 분리 결과 공극 시간이 짧고, NMS와 2PYR의 피크 모양이 더 좋으며, 시간 경과에 따른 기준선 브리딩이 더 낮았기 때문입니다. DB-624와 DB-WAX UI 컬럼 케미스트리는 모두 잔류 NMP를 정량화하는 데 일반적으로 사용되지만, 이 연구에서 주입한 물질에는 주입의 주요 성분으로 NMP가 포함되어 있어 분리에 영향을 미칩니다. 표 1의 조건에서 18분에 용출된 미확인 불순물이 GC 실행의 끝을 나타내는 마커로 사용되었는데, 이 화합물은 일부 컬럼에 매우 잘 잔류했기 때문입니다.

그림 3은 시중에서 판매되는 NMP 용매 3종의 실행 결과를 중첩시켜 나타낸 것입니다. 표 2에서 볼 수 있듯이, 이 연구의 시작 부분에서 99% 옵션을 구매하여 기준으로 사용했습니다. 나머지 두 가지 Sigma-Aldrich 용매는 5년 전에 구입하였으며, 이번 연구에서는 불순물 프로파일에 미치는 시간의 영향을 조사하는 데 사용되었습니다. NMS의 존재는 순도가 낮고 오래된 용매에서 훨씬 더 뚜렷하게 나타나며, 이는 병 내에서 변성되었음을 나타냅니다. 예상되는 불순물을 모니터링하면 대량의 NMP를 구매하는 실험실에 귀중한 보완적 데이터가 얻어져 알려진 모든 성분을 완전히 분해할 수 있는 분리 공정의 필요성이 대두됩니다.

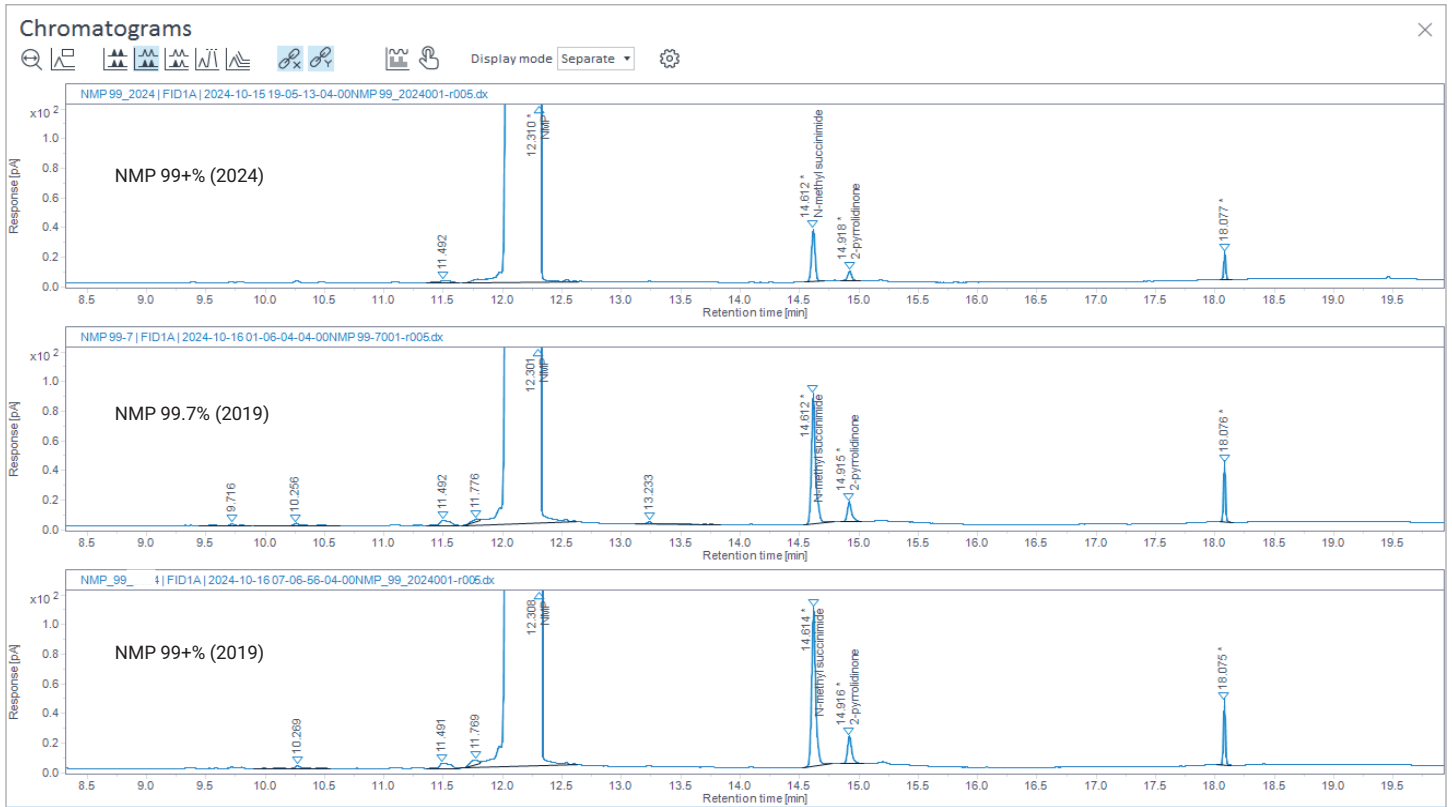


그림 3. Agilent J&W DB-23 컬럼으로 분석한 시판 용매의 정규화된 크로마토그램.

시판되는 용매에서 예상되는 불순물을 분리하기 위한 컬럼을 선택하고 GC 파라미터를 최적화한 후, 고객 시료를 분석하여 NMP 순도 분석을 위한 기존 방법과 결과를 비교했습니다. 순도 결과가 확인된 3개의 고객 시료를 새로운 조건에 맞춰 테스트했습니다. 이들 시료에 대해 각각 10회 반복 실험을 수행했으며, 시판 용매와 동일한 방식에 따라 통계적으로 평가했습니다. 이러한 결과는 표 3에도 나타내었습니다. 그림 4에 고객 시료 B의 크로마토그램 예를 나타내었으며, 각 화합물의 면적 백분율을 기준으로

소프트웨어로 계산된 순도가 함께 나와 있습니다. 시판되는 시료와 고객 시료의 가장 뚜렷한 차이점은 늦게 용출되는 피크의 존재비입니다. 고객 시료에서는 이 화합물이 상업용 옵션에 비해 상당히 증가한 것으로 나타났습니다. 전반적으로 DB-23 분리는 보고된 결과와 비교했을 때 NMP 순도가 낮아 분리 성능이 향상되었음을 나타냅니다. 적분 임계값과 정량화 분석법도 불일치가 작아지는 데 영향을 미칠 수 있습니다. 모든 불순물 피크를 식별하는 것은 이 연구의 범위에 포함되지 않았습니다.

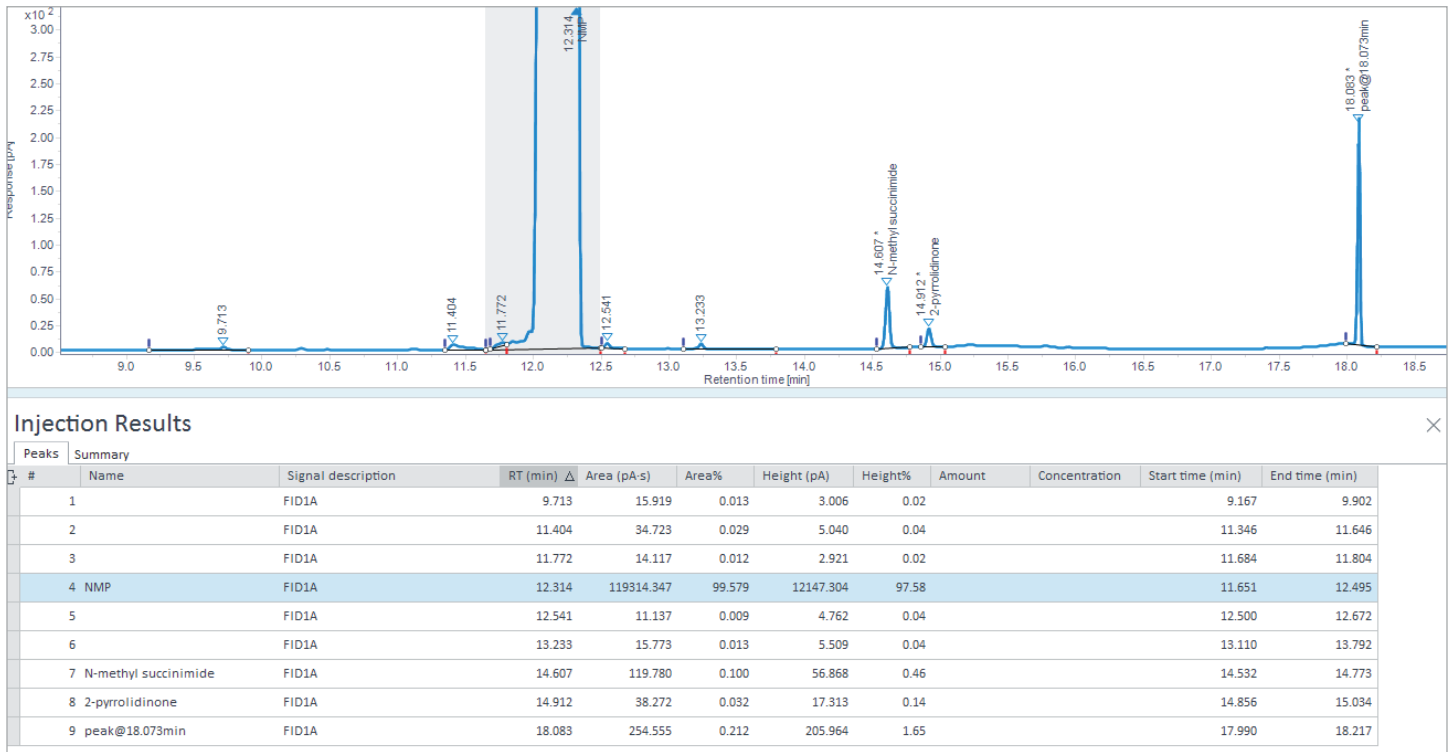


그림 4. 고객 시료 B의 면적 백분율 순도를 나타낸 Agilent OpenLab CDS 소프트웨어 스크린샷.

표 3. NMP 시료의 계산된 면적 백분율 결과와 가장 일반적인 세 가지 불순물: NMS, 2PYR, 및 18분 지점의 미지 피크. 분석법에 대한 NMP 순도 결과는 회색으로 강조 표시되어 있으며, 컬럼 머릿글의 값과 비교할 수 있습니다.

	Sigma-Aldrich ACS Grade 2024 (99+%)	Sigma-Aldrich Biotech 2019 (99.7+%)	Sigma-Aldrich ACS Grade 2019 (99+%)	고객 시료 A (99.83%)	고객 시료 B (99.7%)	고객 시료 C (99.77%)
NMP						
RT %RSD	0.05%	0.05%	0.03%	0.03%	0.05%	0.03%
피크 면적 %RSD	3.49%	3.52%	2.11%	2.48%	3.95%	2.36%
% 조성	99.84	99.72	99.68	99.60	99.51	99.75
NMS						
RT %RSD	0.03%	0.01%	0.01%	0.00%	0.01%	0.00%
피크 면적 %RSD	15.80%	3.93%	4.06%	8.29%	7.83%	7.00%
% 조성	0.11	0.19	0.22	0.09	0.11	0.10
2PYR						
RT %RSD	0.03%	0.00%	0.01%	0.00%	0.00%	0.00%
피크 면적 %RSD	16.64%	4.29%	4.66%	5.95%	4.67%	8.00%
% 조성	0.02	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02
미지						
RT %RSD	0.02%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.07%
피크 면적 %RSD	28.30%	13.26%	10.23%	4.76%	5.71%	8.91%
% 조성	0.04	0.04	0.04	0.23	0.27	0.08

OpenLab CDS 소프트웨어는 조성 비율 계산을 생성하며 기본 설정에서의 감응 계수나 기타 조정 사항은 고려하지 않습니다. 이러한 결과는 크로마토그램에 있는 모든 피크의 전체 적분 면적과 비교한 백분을 면적입니다. 적분 설정값은 피크 수에 상당한 영향을 미치므로 관련 데이터가 캡처되고 파일에 저장되도록 이를 신중하게 조정해야 합니다.

표 3에 나타난 면적 정밀도 결과는 확실히 각 화합물의 반응에 영향을 받았습니다. 불순물은 NMP보다 반응 정도가 훨씬 낮은 것으로 예상되었지만, 낮은 반응에는 종종 일련의 실행에서 가변성이 높아지는 경우가 많았습니다. 또한, 자동 시료 주입기 (autosampler) 세척 프로그램이 특히 주입 후에 정밀도에 영향을 미치는 것으로 나타났습니다. 최소 세척 프로그램을 사용했을 때 이러한 화합물은 허용되지 않는 수준의 교차 오염 결과를 나타냈습니다. 이 실험에 사용된 7650 ALS에는 25개 바이알의 각 행에 대해 세척 위치 2개와 폐기 위치 1개가 있습니다.⁴ 이 연구에 사용된 세척 프로그램은 다음과 같았습니다.

- 5회 주입 전 시료 세척
- 4회 시료 펌프
- 1µL 시료 주입
- A 및 B 세척 바이알 모두에 대해 아세톤을 함유한 4회 주입 후 세척

세척 용매 사용량이 늘어나면 시스템 오염을 방지하기 위해 사용자가 자주 폐기물을 비우고 세척 바이알을 보충해야 합니다. NMP는 시린지의 수명에도 영향을 미쳐 플러저의 움직임이 제한되거나 손상될 수 있습니다. 세척을 많이 할수록 시린지의 수명이 크게 향상됩니다. 세척 프로그램을 실행하는 데 시간이 더 오래 걸린다고 해서 반드시 분석 간(run-to-run) 적시성에 부정적인 영향을 미치는 것은 아닙니다. 애질런트 자동 시료 주입기(autosampler)에는 영향을 최소화하기 위한 분석법 기능이 포함되어 있습니다. 시료 오버랩(그림 5)은 자동 시료 주입기(autosampler)가 지정된 시간에 시료 전처리를 시작하도록 지시하는 설정점입니다. 이 경우, 시료 세척은 GC 실행이 끝날 때 이루어지도록 프로그래밍되었는데, 시료로 시린지를 5회 세척하는 데 걸리는 시간이 오븐을 식히는 데 걸리는 시간과 거의 같았기 때문입니다. 시료 오버랩이 활성화되지 않은 경우, GC가 준비 상태에 도달하면 자동 시료 주입기(autosampler)가 세척 프로그램을 시작합니다. 시료 오버랩이 실행 사이에 GC 작동이 멈추는 시간을 최소화할 수 있는 유용하고 직관적인 기능입니다.

그림 5. Agilent OpenLab CDS 2.7 분석법 편집기의 시료 오버랩 설정 화면 캡처.

머무름 시간 정밀도 결과는 매우 뛰어나서 8850 GC가 신뢰할 수 있는 결과를 생성할 수 있는 고성능 기기임을 보여주었습니다. 편의성을 높이기 위해 피크 평가⁵ 및 사전 점검 피드백(EMF) 트래커와 같은 사용자 활성화 GC 기능이 8850 GC에 내장되어 있습니다. 피크 평가는 GC에서 머무름 시간 일관성이나 불순물 유무와 같은 특성이 모니터링되도록 합니다. 사용자 정의 가능한 이러한 설정에 따라 주입으로 인해 비정상적인 결과가 발생할 경우 GC가 사용자에게 경고하므로 기기가 작업자의 작업 부담을 효과적으로 넘겨 받습니다. EMF 트래커는 유지 관리가 필요할 때 사용자에게 알림을 주거나 특정 시스템의 유지 관리 빈도를 검토하는 데 적용할 수 있습니다.

결론

Agilent 8850 GC, 7650 ALS 및 J&W DB-23 컬럼을 함께 결합하면 NMP 용매에서 일반적인 불순물을 분리하는 성능이 크게 향상됩니다. 시료 오버랩, 피크 평가 등의 지능적 기능과 실험실 공간을 절약하는 컴팩트한 디자인을 갖춘 8850 GC는 일관된 결과가 필요한 고처리량 실험실에 필수적입니다. DB-23 컬럼의 탁월한 분리 성능은 고객 시료의 비교 분석을 통해 입증되었으며, 전반적인 용매 순도 결과와 함께 상세한 불순물 정보가 요구되는 워크플로에 이상적입니다.

참고 자료

1. Liu, Y.; Zhang, R.; Wang, J.; Wang, Y. Current and Future Lithium-Ion Battery Manufacturing, *iScience* **2021**, 24(4), 102332, ISSN 2589-0042. DOI: [10.1016/j.isci.2021.102332](https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102332).
2. Shang, H.; Zhang, J.; Jiang, F. Analysis of N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) in Battery Electrodes. *Agilent Technologies 응용 자료*, 발행 번호 **5994-7715EN**, **2024**.
3. Zhang, J.; Shang, H.; Analysis of Residual N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) in Lithium-Ion Battery Electrodes. *Agilent Technologies 응용 자료*, 발행 번호 **5994-7677EN**, **2024**.
4. Agilent 7650A 자동 시료 주입기(ALS), Agilent Technologies 데이터 시트, 발행 번호 **5991-0150KO**, **2019**.
5. Agilent Technologies, Inc. 피크 평가 동영상. <https://www.agilent.com/ko-kr/products/gas-chromatography/gc-systems/peak-evaluation-videos>.

www.agilent.com

DE-004358

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2025
2025년 4월 7일 한국에서 인쇄
5994-8126KO

한국애질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DF타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090(고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com