

使用 Agilent 8850 气相色谱系统对 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 进行纯度分析



作者

Abbey Fausett
安捷伦科技有限公司

摘要

本文介绍了一种 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 分析方法。采用小型 Agilent 8850 气相色谱 (GC) 搭配 Agilent J&W DB-23 毛细管柱，对市售样品和客户样品进行检测，以评估 NMP 溶剂纯度。与其他色谱柱化学填料相比，J&W DB-23 色谱柱能实现更多微量杂质的分离，为了解生产或批次趋势提供了关键数据。使用配备 Agilent 7650A 自动液体进样器 (ALS) 的 8850 GC 对每个样品进行 10 次重复测定，获得的 NMP 溶剂峰面积的精度统计数据 (RSD) 为 0.5%–4%，纯度计算结果与样品认证值的偏差在 $\pm 0.22\%$ 范围内。

前言

有机溶剂纯度分析是实验室常见的检测项目，气相色谱法 (GC) 尤为适用。纯度检测是工艺过程监测的重要环节，不仅能提供有关原料和产品的关键质量指标，还能通过实时监测中间产物来了解工艺条件。NMP 是一种广泛使用的溶剂，在半导体、涂料胶粘剂及制药等行业具有重要地位，其在锂离子电池 (LiB) 生产工艺中的应用尤其受到关注。

在 LiB 领域，NMP 分析涵盖原料溶剂和残留两个层面。NMP 作为锂离子电池生产过程中的主要溶剂，必须检测其中可能影响电池电极性能的杂质。高纯度 NMP 将用来配制浆料，以涂布在 LiB 电极上^[1]。NMP 能溶解聚合物粘合剂，从而使浆料均匀涂布在铝箔上，获得 LiB 正极极片。涂布工序完成后，通常通过干燥工艺去除残留的 NMP。近期发表的研究已对两种测定电极上残留 NMP 的定量方法进行了评估^[2,3]。为了完善低浓度 NMP 的检测体系，本研究着重于原料 NMP 的纯度分析。

NMP 是一种强极性非质子溶剂，沸点相对较高，超过 200 °C。纯溶剂呈碱性，pH 约为 10，并且具有低蒸汽压和高闪点，这些优势使其在工业生产中广受欢迎。然而在使用气相色谱进行常规溶剂纯度分析时，这些特性使得 NMP 的分析比其他挥发性溶剂更具挑战性。对于这类低挥发性、高粘度的溶剂，需要更频繁地维护 GC 进样口和自动进样器，以避免残留问题并确保重复性质量检查结果符合要求。

NMP 中最常见的两种杂质是 N-甲基琥珀酰亚胺 (NMS) 和 2-吡咯烷酮 (2PYR)，如图 1 所示。这三种化合物的结构和性质较为相似，但通过采用 8850 GC，并选择合适的色谱柱并精确控制 GC 柱温箱温度和进样口压力，可以实现可靠的纯度分析。虽然所有化合物的浓度都相同时分析会更简便，但作为溶剂纯度分析方法需要确保一点，即必须能同时准确检测混合物中最高和最低浓度的组分。



图 1. N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、N-甲基琥珀酰亚胺 (NMS) 和 2-吡咯烷酮 (2PYR) 的结构和化学文摘社 (CAS) 编号

实验部分

所有数据均采用配备分流/不分流 (S/SL) 进样口和火焰离子化检测器 (FID) 的 8850 GC 采集。样品通过 7650 ALS 引入 GC 进样口。数据采集和分析采用 Agilent OpenLab CDS 软件 2.7 版完成。GC 流路如图 2 所示，方法条件详见表 1。实验所用 NMP 样品来自商业供应商和客户生产基地，如表 2 所示。



图 2. Agilent 8850 GC 流路

表 1. 仪器采集参数和消耗品

参数	设定值
液体自动进样器	1 µL 进样量
进样口 (S/SL)	230 °C 分流, 100:1 载气节省流速 20 mL/min, 2 min 时开启 隔垫吹扫流速 5 mL/min
色谱柱流速	2.5 mL/min (He)
柱温箱 (120 V, 慢速)	45 °C, 保持 0.5 min 以 8 °C/min 升至 155 °C, 保持 1 min 以 30 °C/min 升至 230 °C, 保持 5 min
FID	275 °C 空气 400 mL/min H ₂ 30 mL/min 补偿气 (N ₂) 25 mL/min
GC 运行时间	22.75 min

消耗品	说明
进样针	10 µL 安捷伦 ALS 进样针, 蓝色系列, PFTE 头推杆 (部件号 G4513-80203)
衬管	安捷伦进样口衬管, 低压降, 带玻璃毛 (部件号 5183-4647)
色谱柱	Agilent J&W DB-23, 30 m × 320 µm, 0.5 µm (部件号 123-2332E)
单组分材料	NMS (≥ 99%), 2PYR (99%), Sigma-Aldrich

表 2. NMP 溶剂样品详细信息

来源	说明
Sigma-Aldrich	NMP, 99.7+%, 2019 年购买
Sigma-Aldrich	NMP, 99+%, 2019 年购买
Sigma-Aldrich	NMP, 99+%, 2024 年购买
客户样品	样品 A, 99.8+%, GC 分析
客户样品	样品 B, 99.70+%, GC 分析
客户样品	样品 C, 99.7+%, GC 分析

结果与讨论

在分离研究中评估了多款色谱柱，主要考察指标包括：死时间、峰形、基线一致性和操作温度范围。虽然 NMP、NMS 和 2PYR 的沸点均超过 200 °C，但它们的蒸气压使它们也可以选择极性较高、但最高工作温度较低的色谱柱。实验采用购自 Sigma-Aldrich (Milwaukee, WI, U.S.) 的纯 NMS (≥ 99%) 和 2PYR (99%)，配制了 0.1% (w/v) 的单组分标准溶液，用于化合物鉴定结果和保留时间验证。

研究中评估的色谱柱化学填料类型包括：聚乙二醇基色谱柱 (如 Agilent DB-WAX 超高惰性 (UI) 色谱柱和 Agilent J&W HP-INNOWax)、氰丙基色谱柱 (如 Agilent J&W DB-624 和 DB-23)，以及非极性色谱柱 (如 Agilent J&W DB-5)。使用 30 m × 320 µm, 0.5 µm DB-23 获得的结果更稳定、全面。虽然多数色谱柱在优化条件下都能实现有效分离，但 DB-23 的死时间更短，获得的 NMS 和 2PYR 峰形更出色，基线漂移更低，因此选择 DB-23。尽管 DB-624 和 DB-WAX UI 色谱柱化学填料常用于 NMP 残留定量分析，但本研究进样组分以 NMP 为主，这会影响分离效果。在表 1 所示条件下，18 分钟时洗脱的未鉴定杂质被用作 GC 运行结束的标记物，因为该化合物在某些色谱柱上具有强保留特性。

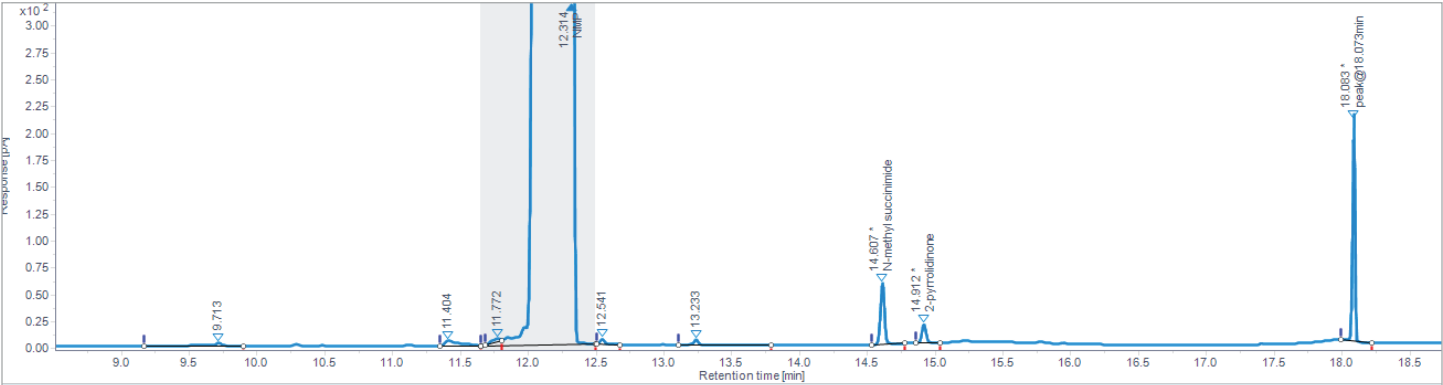
图 3 展示了三种市售 NMP 溶剂的叠加色谱图。如表 2 所示，使用本研究刚开始时新采购的纯度 ≥ 99% 的溶剂作为参考。另外两种 Sigma-Aldrich 溶剂购于五年前，用于考察存放时间对杂质谱的影响。实验表明，低纯度或长期存放的溶剂中 NMS 杂质含量显著增加，表明溶剂瓶内发生了降解。通过监测预期杂质，可为大批量采购 NMP 的实验室提供有价值的补充数据，同时也表明了开发能完全分离所有已知成分的分离方法的必要性。



图 3. 使用 Agilent J&W DB-23 色谱柱分析市售溶剂获得的归一化色谱图

在完成色谱柱筛选并优化气相色谱参数以分离市售溶剂中的预期杂质后，我们对客户样品进行了分析，并将结果与现有的 NMP 纯度分析方法结果进行比较。实验选取了三种已知纯度的客户样品，并在新条件下进行检测。每个样品分别进行 10 次重复测定，其数据统计处理方法与市售溶剂相同，相关结果详见表 3。图 4 展示了客户样品 B 的示例色谱图，以及软

件基于峰面积百分比计算的每种化合物的纯度。市售样品和客户样品之间最明显的区别是晚洗脱峰的丰度。与市售样品相比，客户样品中该化合物的含量显著增加。总体而言，采用 DB-23 色谱柱测得的 NMP 纯度低于报告值，表明分离效果更佳。此外，积分阈值和定量方法的差异也可能导致微小偏差。需要说明的是，本研究未对所有杂质峰进行鉴定。



Injection Results												
Peaks		Summary										
#	Name	Signal description	RT (min)	Δ	Area (pA·s)	Area%	Height (pA)	Height%	Amount	Concentration	Start time (min)	End time (min)
1		FID1A	9.713		15.919	0.013	3.006	0.02			9.167	9.902
2		FID1A	11.404		34.723	0.029	5.040	0.04			11.346	11.646
3		FID1A	11.772		14.117	0.012	2.921	0.02			11.684	11.804
4	NMP	FID1A	12.314		119314.347	99.579	12147.304	97.58			11.651	12.495
5		FID1A	12.541		11.137	0.009	4.762	0.04			12.500	12.672
6		FID1A	13.233		15.773	0.013	5.509	0.04			13.110	13.792
7	N-methyl succinimide	FID1A	14.607		119.780	0.100	56.868	0.46			14.532	14.773
8	2-pyrrolidinone	FID1A	14.912		38.272	0.032	17.313	0.14			14.856	15.034
9	peak@18.073min	FID1A	18.083		254.555	0.212	205.964	1.65			17.990	18.217

图 4. Agilent OpenLab CDS 软件中客户样品 B 的屏幕截图（含峰面积百分比纯度）

表 3. NMP 样品的峰面积百分比计算结果以及三种最常见的杂质：NMS、2PYR 和 18 min 处的未知峰。本方法的 NMP 纯度结果已用灰色标注，可以与列标题中的值进行比较

	Sigma-Aldrich ACS 级 2024 (99+%)	Sigma-Aldrich Biotech 2019 (99.7+%)	Sigma-Aldrich ACS 级 2019 (99+%)	客户样品 A (99.83%)	客户样品 B (99.7%)	客户样品 C (99.77%)
NMP						
RT %RSD	0.05%	0.05%	0.03%	0.03%	0.05%	0.03%
峰面积 %RSD	3.49%	3.52%	2.11%	2.48%	3.95%	2.36%
组成 (%)	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%
峰面积 %RSD	15.80%	3.93%	4.06%	8.29%	7.83%	7.00%
组成 (%)	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%
峰面积 %RSD	16.64%	4.29%	4.66%	5.95%	4.67%	8.00%
组成 (%)	0.02	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02
未知物						
RT %RSD	0.02%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.07%
峰面积 %RSD	28.30%	13.26%	10.23%	4.76%	5.71%	8.91%
组成 (%)	0.04	0.04	0.04	0.23	0.27	0.08

OpenLab CDS 软件在默认设置下生成的百分比组成计算结果未考虑响应因子或其他校正参数。这些结果仅为色谱图中各色谱峰面积占所有峰总面积的百分比。积分设定值会显著影响峰的数量，因此必须谨慎调整这些参数，才能确保准确囊括相关数据并保存到结果文件中。

表 3 所示的面积精度结果明显受到各化合物响应值的影响。虽然杂质的预期响应值远低于 NMP，但低响应通常也伴随着多次分析间更大的数据波动性。研究发现，自动进样器清洗程序（特别是进样后）也会影响精度。当采用最低强度的清洗程序时，这些化合物会产生不可接受的残留效应。本实验中采用的 7650 ALS 每排 25 个样品瓶配置有两个清洗位置和一个废液位置^[4]。本研究中使用的清洗程序包括：

- 五次进样前样品清洗
- 四次样品抽吸
- 1 µL 样品进样
- 使用 A、B 清洗瓶（均含丙酮）进行四次进样后清洗

分析过程中不断使用清洗溶剂，因此用户需要频繁清空废液瓶并向清洗瓶中添加清洗溶剂，以避免污染系统。NMP 还会影响进样针的使用寿命，导致柱塞移动受限或损坏。增加清洗次数可显著延长进样针的使用寿命，但延长清洗程序的时间并不会影响分析效率。安捷伦自动进样器配备了相应功能来尽可能降低这种影响。用户可以使用样品叠加功能（图 5）设定一个时间点，然后自动进样器会在规定的时间点开始准备下一个样品。在本研究中，样品清洗设定在 GC 运行结束时执行，因为用样品清洗进样针五次所花费的时间与柱温箱冷却时间大致相同。如果没有启用样品叠加功能，自动进样器将在 GC 达到就绪状态后才开始清洗程序。样品叠加是一项实用且直观的功能，能够尽可能减少运行之间 GC 的空闲时间。

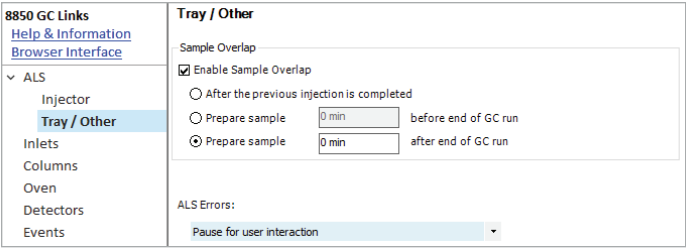


图 5. Agilent OpenLab CDS 2.7 方法编辑器中样品叠加功能的屏幕截图

实验结果表明，保留时间精度表现优异，充分证明 8850 GC 是一款能够提供可靠结果的高性能仪器。8850 GC 内置了多项用户可自行启用的功能，例如峰评估^[5]和早期维护反馈追踪器。启用峰评估功能时，GC 会监测保留时间一致性或杂质情况等指标。这些指标参数都可自行调整设置，如果某次进样出现异常结果，GC 将提醒用户，从而将这些原本需要人工进行的耗时费力的工作交给仪器来完成。EMF 追踪器可以在需要维护时提醒用户，或用于查看特定系统的维护频率。

结论

Agilent 8850 GC 搭配 7650 ALS 和 J&W DB-23 色谱柱，在 NMP 溶剂常见杂质的分离方面展现出了优异的性能。8850 GC 具有样品叠加和峰评估等智能功能，并且体积小巧，可节省实验室空间，使其成为高通量实验室获得稳定可靠的检测结果的理想选择。通过对客户样品的对比分析证明，DB-23 色谱柱具有出色的分离能力，非常适合需要获取溶剂整体纯度和详细杂质信息的工作流程。

参考文献

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 (分析电池电极中的 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP))，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 **5994-7715EN**，**2024**
3. Zhang, J.; Shang, H.; Analysis of Residual N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) in Lithium-Ion Battery Electrodes (分析锂离子电池电极中的残留 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP))，*安捷伦科技公司应用简报*，出版号 **5994-7677EN**，**2024**
4. Agilent 7650A 自动液体进样器 (ALS)，*安捷伦科技公司技术规格书*，出版号 **5991-0150ZHCN**，**2019**
5. 安捷伦科技有限公司峰评估视频，<https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography/gc-systems/peak-evaluation-videos>

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE-004358

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2025
2025 年 4 月 7 日，中国出版，
5994-8126ZHCN