

顶空 - 气相色谱法测定锂电池电极片中 N-甲基吡咯烷酮残留量

GC-232

摘要：本文利用岛津 HS-20 NX 顶空进样器结合 Nexis GC-2030 气相色谱仪，建立了锂电池电极片中 N-甲基吡咯烷酮残留量的检测方法。将电极片样品剪碎，取样后，直接经 HS-GC (FID) 测定。5~500 $\mu\text{g/g}$ 范围内，N-甲基吡咯烷酮标准曲线线性良好，相关系数 R 为 0.9994。取浓度为 5 $\mu\text{g/g}$ 的 6 个标准样品，依次进样分析，N-甲基吡咯烷酮峰面积 RSD 值为 1.4%。加标实验中，加标浓度为 5 $\mu\text{g/g}$ 和 100 $\mu\text{g/g}$ ，平均回收率分别为 99.5% 和 99.6%，完全满足日常检测的要求。该方法可为厂商有效检测锂电池电极片中 N-甲基吡咯烷酮残留量提供参考。

关键词：顶空进样 气相色谱法 锂电池电极片 N-甲基吡咯烷酮

N-甲基吡咯烷酮别名 N-甲基-2-吡咯烷酮，简称 NMP。具有毒性低、沸点高、溶解力强、不易燃、可生物降解、可回收利用、使用安全和适用于多种配方用途等优点，是一种选择性强和稳定性好的溶剂。

NMP 是生产锂电池非常重要的辅助材料，在锂电池制浆过程中，NMP 作为溶剂起到混合活性物质、导电剂和粘结剂的作用，但绝大部分的 NMP 在浆料涂布过程中被去除，这是因为 NMP 对于锂电池来说

是杂质，所以极片中 NMP 含量的高低直接反映了涂布工序以及后续烘烤工序的制程水平。

本文利用岛津 HS-20 NX 顶空进样器结合 Nexis GC-2030 气相色谱仪，建立了锂电池电极片中 N-甲基吡咯烷酮残留量的检测方法。该方法灵敏度高，重复性好，可为各生产厂商对 N-甲基吡咯烷酮质量的控制提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱仪：Nexis GC-2030

顶空自动进样器 HS-20 NX

1.2 分析条件

1.2.1 HS-20 NX 条件

恒温炉温度：200°C

样品流路温度：205°C

加压压力：90 kPa

样品瓶恒温时间：30 min

传输线温度：210°C

进样量：1 mL

1.2.2 GC 条件

色谱柱：SH-Stabilwax-DA, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：50°C (1 min)_{25°C /min} 180°C _{5°C /min} 200°C _{25°C /min} 220°C (5 min)

载气：氮气

载气控制模式：恒流

色谱柱流量：1.0 mL/min

进样方式：分流进样

分流比：20:1

检测器：FID 检测器

检测器温度：250°C

空气流量：200 mL/min

氢气流量：32 mL/min

尾吹气流量：24 mL/min

■ 样品前处理

将样品剪碎成 2 mm×2 mm 碎片，准确称取 0.2 g 样品，置于 20 mL 顶空瓶，200°C 平衡 30 min，经气相色谱仪测定。

■ 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

取 0.2 g 电极片空白样品（电极片样品剪碎成 2 mm×2 mm 碎片，于 220°C 烘烤 3 小时以上，经 GC 测定无目标物残留）于 20 mL 顶空瓶中，准确移取浓度为 1000 μg/mL N-甲基吡咯烷酮标准溶液 10 μL，则 N-甲基吡咯烷酮含量为 50 μg/g，经顶空进样，气相色谱仪测定，得到该 N-甲基吡咯烷酮标准品色谱图如下。

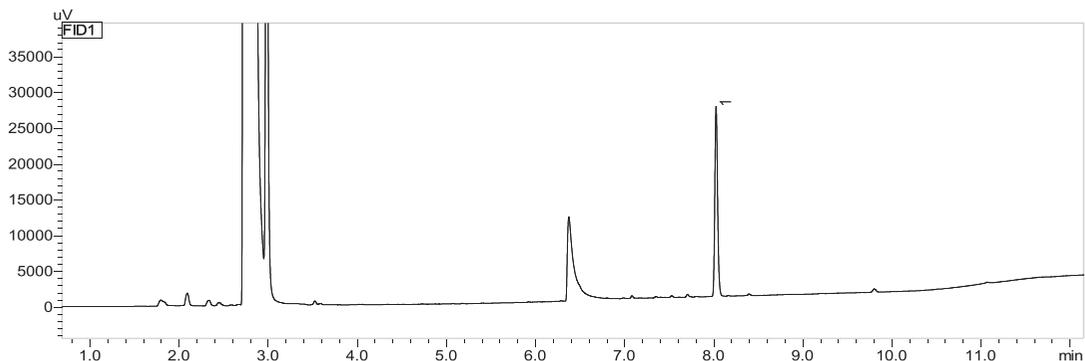


图 1 N-甲基吡咯烷酮标准品色谱图（浓度 50 μg/g）

表 1 化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	N-甲基吡咯烷酮	1-Methyl-2-pyrrolidinone	872-50-4	8.504

3.2 标准曲线及检出限

用乙酸乙酯配制 100、200、1000、2000、4000 和 10000 μg/mL 的 N-甲基吡咯烷酮标准系列溶液。

分别称取 0.2 g 电极片空白样品于 6 个 20 mL 顶空瓶中，再分别移取上述溶液 10 μL，则 N-甲基吡咯烷酮含量为 5、10、50、100、200 和 500 μg/g。经顶空进样，气相色谱仪测定。得到 N-甲基吡咯烷酮标准曲线如下图所示。以浓度为 5 μg/g 标准品，3 倍信噪比计算检出限，标准曲线信息及检出限结果见表 2。

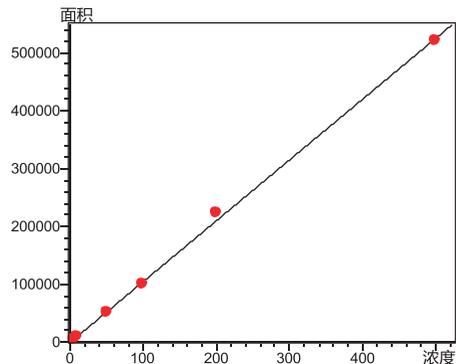


图 2 N-甲基吡咯烷酮标准曲线

表 2 标准曲线信息、重复性结果及仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数 R	峰面积 RSD (%) (n=6)	检出限 (μg/g)
1	N-甲基吡咯烷酮	0.9994	1.4	0.55

3.3 重复性测试

分别称取 0.2 g 电极片空白样品于 6 个 20 mL 顶空瓶中, 准确移取浓度为 100 μg/mL 的 N-甲基吡咯烷酮标准溶液 10 μL, 则 N-甲基吡咯烷酮含量为 5 μg/g, 经顶空, 连续 6 次进样, 考察重复性。结果见表 2。

3.4 样品检测

将不同厂商提供的电极片, 剪碎成 2 mm×2 mm 碎片, 测定样品中的 N-甲基吡咯烷酮残留量。某厂商电极片色谱图见 3。具体测定结果见表 3。

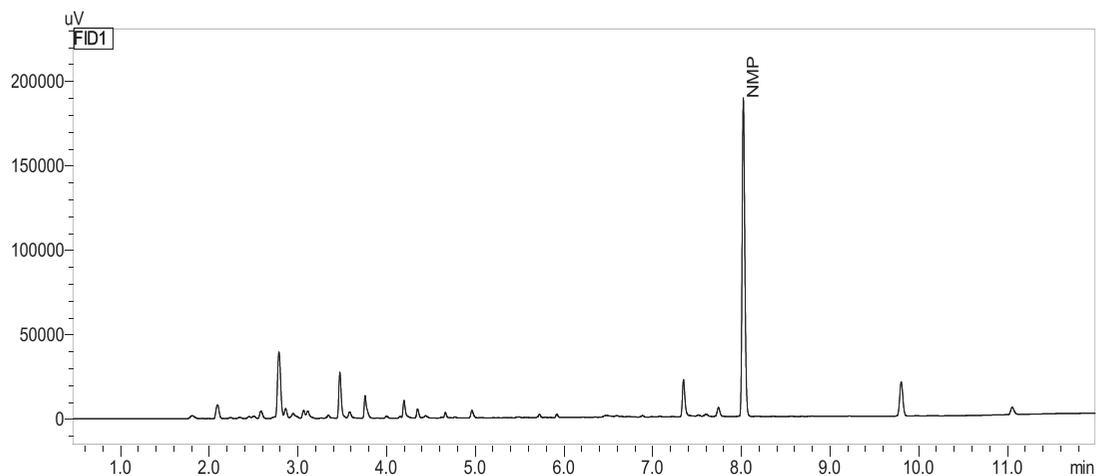


图 3 某厂商电极片色谱图

表 3 不同厂商提供的电极片测定结果

样品名称	NMP 残留量 (μg/g)
电极片 #1	394.92
电极片 #2	249.49
电极片 #3	126.89
电极片 #4 (未过辊)	20.47

3.5 加标回收率测试

取电极片空白样品 0.2 g 进行加标实验, 加标浓度分别为 5 μg/g 和 100 μg/g, 平行 3 份。回收率结果见表 4。

表 4 回收率结果

No.	加标浓度 (μg/g)	测定值 1	测定值 2	测定值 3	平均回收率 (%)	RSD (%)
N-甲基吡咯烷酮	5	4.88	4.97	5.08	99.5	2.0
	100	99.12	99.92	99.78	99.6	0.4

■ 结论

本文利用岛津 HS-20 NX顶空进样器结合气相色谱仪 Nexis GC-2030，建立了锂电池电极片中 N-甲基吡咯烷酮残留量的检测方法。将电极片样品剪碎，取样后，直接经 HS-GC (FID) 测定。在 5~500 $\mu\text{g/g}$ 范围内，N-甲基吡咯烷酮标准曲线线性良好，相关系数 R 为 0.9994。取 6 个标准样品，N-甲基吡咯烷酮含量为 5 $\mu\text{g/g}$ ，经顶空，连续 6 次进样，N-甲基吡咯烷峰面积 RSD 值为 1.4%。加标实验中，加标浓度为 5 $\mu\text{g/g}$ 和 100 $\mu\text{g/g}$ ，平均回收率分别为 99.5% 和 99.6%，完全满足日常检测的要求。该方法重复性好、灵敏度高，可为厂商有效检测锂电池电极片中 N-甲基吡咯烷酮残留量提供参考。

岛津应用云

