

Agilent 8850 GC による N-メチルピロリドン（NMP）の純度分析



著者

Abbey Fausett
Agilent Technologies, Inc.

概要

このアプリケーションノートでは、N-メチルピロリドン（NMP）の分析メソッドを説明します。設置面積の小さい Agilent 8850 GC と Agilent J&W DB-23 キャピラリカラムを使用して市販サンプルと顧客サンプルを分析し、NMP の溶媒純度を評価しました。J&W DB-23 で分離すると他の種類の GC カラムより多くの微量不純物を検出できるため、生産やバッチの傾向を特性解析するための重要なデータを取得できます。8850 GC と Agilent 7650A 自動液体サンプラ（ALS）を使用して各サンプルを 10 回分析した場合の統計的精度は、NMP 溶媒面積の RSD が 0.5 ～ 4 % でした。また純度の計算結果はサンプル認定の $\pm 0.22\%$ 以内でした。

はじめに

有機溶媒の分析による純度測定はラボで頻繁に実行されるタスクであり、ガスクロマトグラフィー（GC）に最適です。純度試験はプロセスモニタリングの重要部分であり、原料や製品の重要な品質指標となります。また中間ストリームのモニタリングにより、プロセス条件に関する知見を得ることができます。NMP は、半導体、コーティングおよび接着剤、医薬品などの多くの業界で不可欠な、よく使用される溶媒です。リチウムイオン電池（LiB）の製造プロセスにおける NMP の役割は、特に注目されています。

LiB 市場において、NMP は全体レベルと残留レベルの両方で分析されます。NMP をバルク溶媒として使用するには、電池電極の性能に影響する可能性がある不純物をスクリーニングすることが必要です。LiB 電極に塗布するスラリーの作成には、高純度 NMP が使用されます¹。NMP がポリマー結合剤を溶解してスラリーがアルミホイルに塗布されると、LiB カソードが機能します。塗布が完了すると、通常は製品を乾燥させて残留 NMP を除去します。最近発表された論文では、電極の残留 NMP を測定するための 2 種類の方法を評価しています^{2, 3}。低濃度 NMP の検出を補完するため、この実験では原材料として使用する NMP の純度を測定します。

NMP は高極性の非プロトン性溶媒で、沸点が比較的高く 200 °C 以上です。純溶媒のアルカリ pH は約 10 で、蒸気圧が低く引火点が高いため、製造環境に適しています。また NMP にはこのような特性があるため、GC システムで溶媒純度のルーチン分析を実行する際には、揮発性溶媒より使用しにくい物質です。揮発性が低く粘度が高い溶媒を使用する場合、GC 注入口とオートサンプラをより頻繁にメンテナンスして、キャリアオーバーと再現性の品質チェックを管理する必要があります。

図 1 に示すように、NMP に関連する最も一般的な不純物は N-メチルスクシンイミド（NMS）と 2-ピロリジノン（2PYR）の 2 つです。これらの物質は 3 つの化合物間の構造と特性が似ているため、適切なカラム選択、GC オープンの温度制御、注入口圧力の制御を組み合わせることで、8850 GC による確実な純度分析が可能です。すべての化合物が同じ濃度で存在していれば、この分析はより簡単ですが、溶媒純度メソッドは、混合物中の濃度の高低に関わらず正常に実行できることが期待されています。



図 1. N-メチルピロリジノン（NMP）、N-メチルスクシンイミド（NMS）、2-ピロリジノン（2PYR）の構造と CAS 番号

実験方法

すべてのデータは、8850 GC とスプリット/スプリットレス（S/SL）注入口および水素炎イオン化検出器（FID）の組み合わせで生成しました。サンプルは 7650 ALS を用いて GC 注入口に導入しました。データの取り込みと解析には、Agilent OpenLab CDS ソフトウェアのバージョン 2.7 を使用しました。GC 流路を図 2 に、メソッド条件を表 1 に示します。NMP サンプルは、表 2 に記載されている試薬メーカーと顧客の製造施設から入手しました。

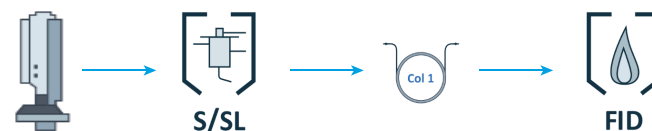


図 2. Agilent 8850 GC の流路

表 1. 機器の取り込みパラメータと消耗品

パラメータ	設定値
液体オートサンプラ	1 µL 注入
注入口 (S/SL)	230 °C スプリット：100:1 ガスセーバ：2 分で 20 mL/min セプタムパージ：5 mL/min
カラム流量	2.5 mL/min (He)
オープン (120 V、低速)	45 °C、0.5 分間保持 8 °C /min で 155 °Cまで昇温、1 分間保持 30 °C /min で 230 °Cまで昇温、5 分間保持
FID	275 °C 空気：400 mL/min H ₂ ：30 mL/min メークアップガス (N ₂)：25 mL/min
GC 分析時間	22.75 分

消耗品	説明
シリンジ	10 µL Agilent ALS シリンジ、ブルーライン、 PFTE チップ付きプランジャ (部品番号 G4513-80203)
ライナ	Agilent 注入口ライナ、低圧力損失、ウール入り (部品番号 5183-4647)
カラム	Agilent J&W DB-23、30 m × 320 µm、0.5 µm (部品番号 123-2332E)
単一成分材料	NMS (≥ 99 %)、2PYR (99 %)、Sigma-Aldrich

表 2. NMP 溶媒サンプルの詳細

イオン源	説明
Sigma-Aldrich	NMP、99.7+ %、2019 年に購入
Sigma-Aldrich	NMP、99+ %、2019 年に購入
Sigma-Aldrich	NMP、99+ %、2024 年に購入
顧客サンプル	サンプル A、99.8+ %、GC 分析
顧客サンプル	サンプル B、99.70+ %、GC 分析
顧客サンプル	サンプル C、99.7+ %、GC 分析

結果と考察

分離実験では複数のカラムを評価し、基準としてホールドアップタイム、ピーク形状、ベースラインの一貫性、動作温度範囲を検討しました。NMP、NMS、2PYR はすべて沸点が 200 °Cを超えますが、蒸気圧は最大動作温度が低い高極性カラムを検討するのに適しています。Sigma-Aldrich (ミルウォーキー、ウィスコンシン州、米国) から購入した NMS (≥ 99 %) と 2PYR (99 %) から単一成分標準を 0.1 % (w/v) で調製し、化合物の同定とリテンションタイムを検証しました。

評価対象の GC カラムには、Agilent DB-WAX ウルトライナート (UI) や Agilent J&W HP-INNOWax などのポリエチレングリコールベースのカラム、Agilent J&W DB-624 や DB-23 などのシアノプロピルカラム、および Agilent J&W DB-5 などの非極性カラムが含まれています。30 m × 320 µm の 0.5 µm DB-23 を使用した場合に、最も一貫性が高く包括的なデータを得ることができました。最終的に、ほとんどのカラムが最適化された条件下で適切な分離能を発揮しましたが、DB-23 を選択した理由は、分離のホールドアップタイムが短く、NMS と 2PYR のピーク形状が優れており、経時的なベースラインブリードが低かったためです。通常、DB-624 と DB-WAX UI のいずれの GC カラムも残留 NMP の定量に使用されますが、この研究の注入では NMP を、分離に影響する注入の主成分として含めました。表 1 の条件下で 18 分で溶出する未同定不純物を、GC 分析の終了マーカーとして使用しました。いくつかのカラムでこの化合物の残留性が高かったためです。

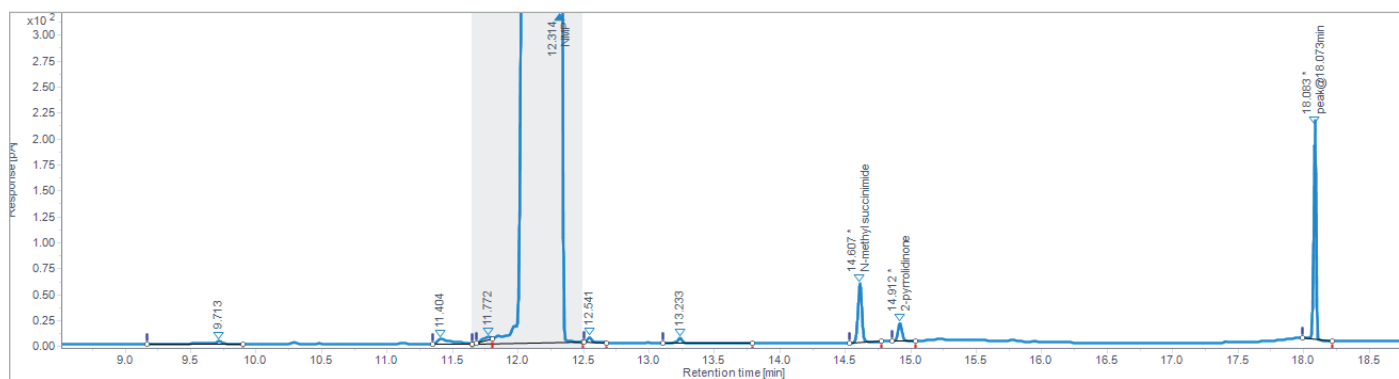
図 3 に、3 種類の市販の NMP 溶媒を繰り返し分析した結果を示します。表 2 のとおり、この研究の開始時に 99+ % の溶媒サンプルを購入し、リファレンスとして使用しました。Sigma-Aldrich のその他の 2 種類の溶媒は 5 年前に購入したもので、この研究では不純物プロファイルに対する時間の影響を調査するために使用しました。低純度の古い溶媒源では、NMS の存在がより明白です。これはボトル内で分解が進んでいることを示しています。予想される不純物をモニタリングすると、NMP をバルク量で購入するラボにとって有用な補足データを取得できます。このことは、すべての既知の成分を完全に分離する分離プロセスが必要であることを意味します。



図 3. Agilent J&W DB-23 カラムで分析した市販溶媒の正規化したクロマトグラム

カラムを選択し、GC パラメータを最適化して市販の溶媒中の予想される不純物を分析した後に、顧客サンプルを分析し、NMP 純度分析の既存の手法で結果を比較しました。純度結果がわかっている 3 種類の顧客サンプルの試験を、新しい条件で実施しました。これらのサンプルをそれぞれ 10 回分析し、市販の溶媒と同じ方法で統計的に評価しました。これらの結果も表 3 に示します。図 4 に、顧客サンプル B のクロマトグラムの例と、面積パーセントに基づいてソフトウェアが計算した各化合物の純度を示します。市販サンプルと顧客サンプルの最も明白な違いは、溶出の

遅いピークのアバundanceです。顧客サンプルでは市販サンプルと比べて、この化合物の増加が顕著です。全体的に、DB-23 による分離では報告された結果より NMP 純度が低くなっています。これは分離度が向上していることを示しています。ただし、積分閾値と定量メソッドが、不一致に少なからず影響している可能性もあります。この研究では、すべての不純物のピークを同定することはしません。



Injection Results

Peaks		Summary									
#	Name	Signal description	RT (min)	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

図 4. Agilent OpenLab CDS ソフトウェアの顧客サンプル B のスクリーンショット（面積パーセント純度を含む）

表 3. NMP サンプルと最も一般的な 3 種類の不純物（NMS、2PYR、および 18 分での未知のピーク）の面積パーセントの計算結果。
メソッドの NMP 純度の結果はグレーで強調表示されており、列見出しの値と比較できます。

	Sigma-Aldrich ACS グレード 2024 (99+ %)	Sigma-Aldrich Biotech 2019 (99.7+ %)	Sigma-Aldrich ACS グレード 2019 (99+ %)	顧客サンプル A (99.83 %)	顧客サンプル B (99.7 %)	顧客サンプル C (99.77 %)
NMP						
RT %RSD	0.05 %	0.05 %	0.03%	0.03%	0.05 %	0.03%
面積 %RSD	3.49%	3.52%	2.11%	2.48%	3.95%	2.36%
組成割合	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%
面積 %RSD	15.80%	3.93%	4.06%	8.29%	7.83%	7.00%
組成割合	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%
面積 %RSD	16.64%	4.29%	4.66%	5.95%	4.67%	8.00%
組成割合	0.02	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02
保持時間 18 分の未知成分						
RT %RSD	0.02%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.07%
面積 %RSD	28.30%	13.26%	10.23%	4.76%	5.71%	8.91%
組成割合	0.04	0.04	0.04	0.23	0.27	0.08

OpenLab CDS ソフトウェアが組成割合の計算結果を生成します。レスポンス係数やその他の調整は考慮せず、これらの結果は、単純なクロマトグラム中のすべてのピークの総積分面積と比較した面積パーセントを示しています。積分条件はピーク数に大きく影響するため、関連データを取得してファイルに保存できるように慎重に調整する必要があります。

表 3 の面積精度の結果は、確実に各化合物のレスポンスの影響を受けています。不純物のレスポンスは NMP より大幅に低くなると予想されていましたが、一連の分析のばらつきが大きいと、レスポンスが低くなることがよくありました。特に注入後は、精度がオートサンプラの洗浄プログラムの影響を受けることもわかりました。最小限の洗浄プログラムを使用した場合、これらの化合物のキャリーオーバーが許容範囲外となりました。この実験で使用した 7650 ALS には、25 バイアルの列ごとに、2 つの洗浄ボトルと 1 つの廃液ボトルがあります⁴。この研究で使用した洗浄プログラムには、以下が含まれます。

- 5 回の注入前のサンプル洗浄
- 4 回のサンプルポンピング
- 1 µL のサンプル注入
- A と B の洗浄バイアル（それぞれにアセトンが含まれる）による 4 回の注入後の洗浄

洗浄溶媒の使用量が増えた場合、廃液の排水と洗浄バイアルの再充填を頻繁に実行してシステムの汚染を防ぐ必要があります。NMP はシリンジの寿命にも影響し、動きにくさやプランジャの破損が起きやすい溶媒です。洗浄回数を増やすことで、シリンジの寿命を大幅に延ばすことができます。洗浄プログラムの実行時間が長くても、必ずしも毎回の分析のタイムリーな実行に悪影響が出るわけではありません。アジレントのオートサンプラには、この影響を最小限に抑えるためのメソッド機能が含まれています。サンプルオーバーラップ（図 5）は、オートサンプラに対して所定の時間にサンプル前処理を開始するように指示する設定ポイントです。今回は GC 分析の終了時にサンプル洗浄を実行するようプログラムしました。サンプルでシリンジを 5 回洗浄する時間は、オープン時の冷却時間とほぼ同じであるためです。サンプルオーバーラップが有効でない場合は、GC が Ready ステータスになると、オートサンプラが洗浄プログラムを開始します。サンプルオーバーラップは、分析間の GC のアイドル時間を最小限に短縮できる、便利で直感的に使用できる機能です。

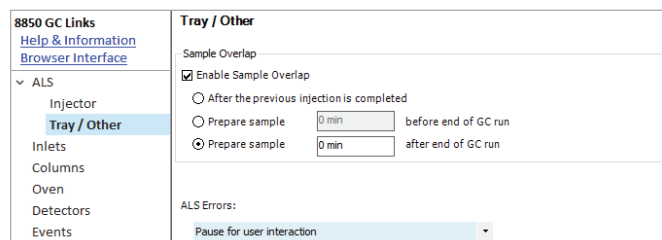


図 5. Agilent OpenLab CDS 2.7 メソッドエディタのサンプルオーバーラップ設定の画面キャプチャ

リテンションタイム精度の結果も非常に優れていました。これは 8850 GC が信頼性の高い分析結果を生み出せる高性能な機器であることを示しています。8850 GC には、ユーザーが有効にするピーク評価機能⁵やアーリーメンテナンスフィードバック機能（EMF）などの便利な GC 機能が組み込まれています。GC のピーク評価機能では、リテンションタイムの一貫性や不純物の存在などの要素がモニタリングされます。これらのカスタマイズ可能な設定により、GC で注入結果に異常があるとユーザーに警告して、これまでオペレーターが行っていた仕事を機器へ任せることができ。また、EMFを利用して、メンテナンス時期の到来をユーザーに警告したり、特定のシステムのメンテナンス頻度を確認したりすることができます。

結論

Agilent 8850 GC、7650 ALS、J&W DB-23 カラムの組み合わせは、NMP 溶媒中の一般的な不純物において優れた分離性能を有しています。8850 GC は、サンプルオーバーラップやピーク評価機能などのインテリジェント機能を備えており、さらに、ラボスペースを節約できるコンパクトな設計であるため、一貫性の高い分析結果を必要とし、高い生産性を求めるラボには不可欠な装置です。顧客サンプルの比較分析結果が示すとおり、DB-23 カラムは分離能力が高いため、不純物の詳細情報と溶媒純度の分析結果を必要とするワークフローに最適です。

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. *Agilent Technologies application note*, publication number [5994-7715EN](#), **2024**.
3. Zhang, J.; Shang, H.; Analysis of Residual N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) in Lithium-Ion Battery Electrodes. *Agilent Technologies application note*, publication number [5994-7677EN](#), **2024**.
4. Agilent 7650A Automatic Liquid Sampler (ALS), Agilent Technologies data sheet, publication number [5991-0150EN](#), **2019**.
5. Agilent Technologies, Inc. Peak Evaluation Videos. <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography/gc-systems/peak-evaluation-videos>.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

DE-004358

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2025
Printed in Japan, April 7, 2025
5994-8126JAJP