

基于动态气体发生装置的 N-甲基吡咯烷酮 测定方法研究

张 涛

(龙岩市产品质量检验所, 福建 龙岩 364000)

摘要: 锂离子电池大规模生产时, 因工况波动大, 难以稳定固定污染源排气中的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)浓度, 使得固定污染源排气的现场采集和验证操作复杂。根据锂离子电池生产及 NMP 回收工艺末端排气含湿量高的特点, 设计动态 NMP 气体发生装置, 进一步验证、优化采样参数, 获得浓度与含湿量稳定的 NMP 标准气体, 并建立固相吸附管采样-热脱附-气相色谱法测定 NMP 浓度。优化后, 固定污染源排气采样体积为 300 mL 时, NMP 方法检出限达 0.004 mg/m³, 测定下限为 0.016 mg/m³, 满足灵敏度与检测限要求。

关键词: 锂离子电池; N-甲基吡咯烷酮; 固定污染源; 发生装置; 采样

中图分类号: O6; X831

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2025)02-0101-06

DOI: 10.16495/j.1006-3757.2025.02.003

CSTR: 32263.14.j.1006-3757.2025.02.003

Determination of N-Methylpyrrolidone Based on Designed Dynamic Gas Generation Device

ZHANG Tao

(Longyan Institute of Quality Inspection for Products, Longyan 364000, Fujian China)

Abstract: In the mass production of lithium-ion batteries, it is difficult to stabilize the concentration of N-methylpyrrolidone (NMP) in stationary pollution source exhaust due to significant fluctuations in operating conditions, making the on-site sampling and verification operations complicated. Based on the characteristics of high moisture content of exhaust gas from lithium-ion battery production and NMP recovery process, a dynamic NMP gas generation device was designed to produce NMP standard gas with stable concentration and moisture content. A solid-phase adsorption tube sampling-thermal desorption-gas chromatography method was established to determine NMP concentration. After optimization, when the sampling volume of stationary pollution source exhaust was set to 300 mL, the method detection limit of NMP reached 0.004 mg/m³, and the minimum quantitative detection limit was 0.016 mg/m³, meeting the requirements of sensitivity and detection limit.

Key words: lithium ion battery; N-methylpyrrolidone; fixed pollution source; generating device; sampling

锂离子电池作为一种高效的储能设备, 广泛应用于电动汽车、电子设备等领域, 具有高能量密度、长循环寿命、低自放电率等优势。近年来, 我国新能源汽车产业高速发展, 带动了锂离子电池及相关产业快速提升^[1-3]。在锂离子电池生产工艺的电极制备环节, 通常使用 N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂来

溶解粘结剂等材料, 以实现活性物质与集流体的良好结合^[4-7]。NMP 可渗透聚乙烯材质手套, 在接触眼睛、皮肤、黏膜时可能产生轻度刺激, 长期或高浓度暴露还可能引发急性或慢性的发育毒性和生殖毒性^[8-10]。此外, NMP 作为锂离子电池生产过程中主要排放的挥发性有机化合物, 对环境具有潜在危害^[11]。

收稿日期: 2025-02-27; 修订日期: 2025-03-28

作者简介: 张涛(1993—), 男, 工程师, 主要从事环保产品质量检验与技术研究, E-mail: ncepuzt@163.com

目前,在锂离子电池大规模生产过程中,固定污染源排气的实时监测与验证面临显著挑战,主要由于生产现场工况波动幅度较大,使得固定污染源排气中的 NMP 浓度难以维持稳定.如何获取稳定的 NMP 标准气体,并根据不同工况调整采样参数,成为亟待解决的难题,而其对于准确、可靠地测定锂离子生产过程中 NMP 的排放浓度至关重要.

本文设计了一种动态 NMP 气体发生装置,用于获得浓度和含湿量较为稳定的 NMP 标准气体.通过建立固相吸附管采样-热脱附-气相色谱法,对采样参数进行验证和优化选取,从而获得更高的采样效率,为更加准确可靠测定锂离子生产中 NMP 的排放浓度提供一定帮助.

1 动态气体发生装置

1.1 装置结构

根据锂离子电池生产过程中固定污染源排气的特点设计动态 NMP 气体发生装置,该 NMP 气体发生装置包括 NMP 试剂源、稀释气气源、流量控制器、主控单元、显示设置单元(东莞市环仪仪器科技有限公司),加湿罐、恒温加热套、集气器(广州格丹纳仪器有限公司),液体注射泵、微孔加湿头和毛细管喷头(安捷伦科技有限公司)等,如图 1 所示.

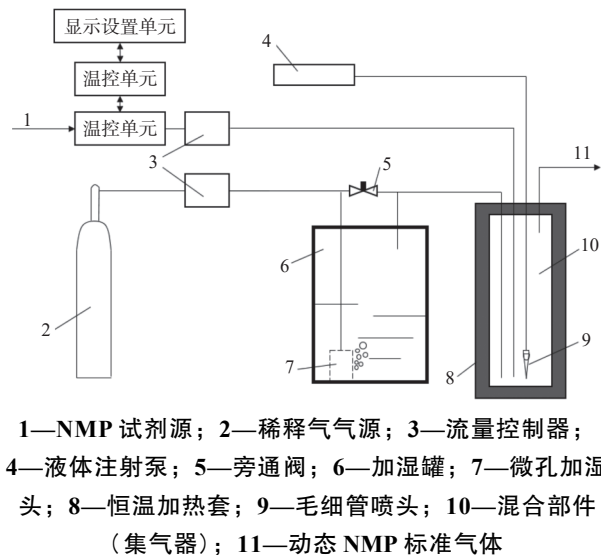


图 1 动态 NMP 气体发生装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of dynamic NMP gas generation device

1.2 设计概述

本文设计的动态 NMP 气体发生装置,可以作为一个稳定且精准的 NMP 标准气体生成设备.该

装置的集气器是气体混合的关键部位,其第一进口与稀释气气源(高纯氮气)相连接,第二进口则与存储有 NMP 蒸气的 NMP 试剂源相通,混合后的气体从部件出口输送至集气器.为维持集气器内气体状态稳定不受环境温度波动影响,装置在集气器外部包裹了恒温加热套.集气器内部设置有一端直径较大、另一端直径较小的毛细管喷头.液体注射泵通过管道与毛细管喷头相连,将来自液体注射泵的高压气体从毛细管喷头直径较小的一端喷出,高效实现雾化效果.当稀释气气源中的稀释气与 NMP 试剂源中的 NMP 蒸气、水蒸气同时进入混合部件后,在部件内部充分混合,进而形成具备预定浓度和含湿量的 NMP 标准气体.本装置运用液体注射泵技术,能够以简便且精准的方式实现 NMP 含湿量的精确配比.经试验验证,该装置可同时产生浓度范围在 $0.1\sim 500\text{ mg/m}^3$ 、含湿量范围在 $0\%\sim 15\%$ 的 NMP 标准气体,能够为后续 NMP 的分析或测定仪的精确标定提供可靠的气源支持.

2 试验部分

2.1 试剂

N-甲基吡咯烷酮(色谱纯),上海麦克林生化科技股份有限公司;甲醇、正己烷、乙酸乙酯、苯、甲苯、乙醇(色谱纯),西陇科学股份有限公司;苯甲醛($\geq 99\%$),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;丙酮(分析纯),西陇科学股份有限公司.

2.2 方法原理

本文采用填充了有机高分子 GDX-103 吸附剂(苯乙烯-二乙烯基苯聚合物)的固相吸附管直接对排气中的 NMP 进行采集,该吸附剂比表面积小,易于热解吸,适用于吸附高沸点化合物,如甘醇和反应性较强的化合物(醛类和丙烯酸酯等),但不易吸附 C2~C5 的低沸点化合物.随后将吸附管放入热脱附仪里进行二级热脱附,热脱附后的气体经气相色谱仪分离后利用氢火焰离子化检测器(FID)对 NMP 进行检测,根据化合物的保留时间进行定性判断,同时利用外标法进行定量.

2.3 热脱附条件

吸附管热脱附的各项条件参数,可依据目标化合物 NMP 的特性以及吸附管类型进行适当调整.热脱附采用通用型冷阱,其填料为石墨化碳黑.以本文设计的动态气体发生装置排出的气体作为待

测对象,对热脱附条件参数进行优化,最终确定各项参数如下:吸附采样管初始温度条件下的分流比为 30 : 1;干吹流量为 30 mL/min;干吹时间为 1 min;吸附采样管脱附温度为 270 ℃;吸附采样管脱附时间为 3 min;脱附流量为 20 mL/min;聚焦冷阱温度为-3 ℃;二级聚焦冷阱脱附温度为 300 ℃;冷阱脱附时间为 2 min;传输线温度为 160 ℃.

2.4 气相色谱分析条件

本试验采用日本岛津公司生产的气相色谱仪,型号为 GC-2010Plus. 经过初步气相色谱分离试验

后,选择固定相为 35% 苯基-65% 二甲基聚硅氧烷的石英毛细管色谱柱(安捷伦),长度 30 m,直径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm. 程序升温条件如表 1 所列. 其他初定参数设置如下:汽化室温度设定 250 ℃;进样口设置分流比为 30 : 1 的分流恒压进样,恒定压强 25 kPa,总进样量 1.0 μL;载气为高纯氮气,进气流量 1.8 mL/min;燃烧气为氢气,进气流量 40 mL/min;助燃气为空气,进气流量 350 mL/min;检测器 FID,检测温度 300 ℃;尾吹气为高纯氮气,吹气流量 25 mL/min.

表 1 色谱柱升温程序

Table 1 Temperature program of chromatographic column

初始温度/℃	保持时间/min	升温速率/(℃/min)	到达温度/℃	升温速率/(℃/min)	到达温度/℃	保持时间/min
50	1	25	110	30	200	2.5

2.5 气体采集

依据 HJ/T 397—2007《固定源排气监测技术规范》中的采样系统,利用外径 6 mm 的不锈钢吸附采样管进行采样^[12]. 加热恒温采样枪(青岛众瑞智能仪器股份有限公司)的加热温度设置为 150 ℃. 采样过程中保证每个样品采气量不少于 300 mL. 当排气温度较高,且含湿量大于 2% 时,将吸附采样管冷却(0~5 ℃)采样.

为了防止目标化合物在吸附采样过程中穿透采样管导致检测结果偏低,需要在每根吸附采样管后直接连接至少 1 根相同类型的采样管,同时进行样品采集^[13].

为了防止所采集的样品在试验过程中受到污染,需要同时将密封保存的吸附采样管带到采样现场进行全程序空白采样,并将空白管与待测样品进行完全相同的处理和测定. 空白管采样完成后,用密封管帽将采样管两端密封,在 4 ℃ 环境下避光保存待分析,保存时间不超过 7 天.

3 结果与讨论

3.1 标准曲线

为了提高目标化合物的提取效率,采用表 1 程

序,在 50 mg/L 的 NMP 溶液中加入 29 μL 的甲醇、正己烷、乙酸乙酯、苯、甲苯、乙醇、苯甲醛 7 种溶液(以下均记为 0.5%)对混合标准物质进行分离,得到色谱图 2. NMP 的保留时间约为 5.617 min,其余化合物的保留时间如表 2 所列.

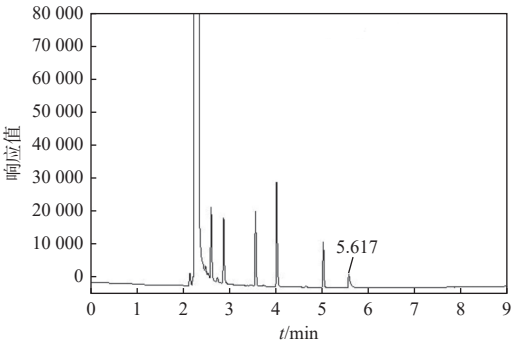


图 2 混合标准溶液色谱图(目标化合物分离情况)
Fig. 2 Chromatogram of mixed standard solution (separation of target compound)

移取 NMP 标准溶液,用丙酮配制成质量浓度分别为 5.00、10.00、25.00、50.00、100.00 mg/L 的标准系列溶液(参考浓度),按照 2.4 项中的气相色谱分析条件,从低到高浓度依次对配制好的溶液进样测定,以 NMP 质量浓度为横坐标,与其对应的峰高

表 2 混合标准溶液中各目标化合物保留时间

Table 2 Retention times of each target compounds in mixed standard solution

化合物	甲醇	正己烷	乙酸乙酯	苯	甲苯	乙醇	苯甲醛	NMP
保留时间/min	2.095	2.340	2.598	2.839	3.601	4.014	5.020	5.617

为纵坐标, 建立 NMP 标准工作曲线, 如表 3 所列. 在推荐的气相色谱参考分析条件下, 标准曲线如图 3 所示. 方法检出限 $IDL=3 \times S/k=0.32 \text{ mg/L}$, 其中, k 为校准工作曲线的斜率, S 为最低浓度的标准偏差.

表 3 标准工作曲线系列溶液测定结果

Table 3 Determination results of standard working curve

series solutions			
质量浓度/ (mg/L)	平均响应 值/(a.u.)	S	相对标准偏差 (RSD)/%
0	10.2	1.3($n=3$)	12.4
5.00	375.2	13.3($n=11$)	3.5
10.00	824.7	6.0($n=3$)	0.7
25.00	2 853.8	18.4($n=7$)	0.6
50.00	5 513.6	51.7($n=3$)	0.9
100.00	12 306.7	46.0($n=3$)	0.4

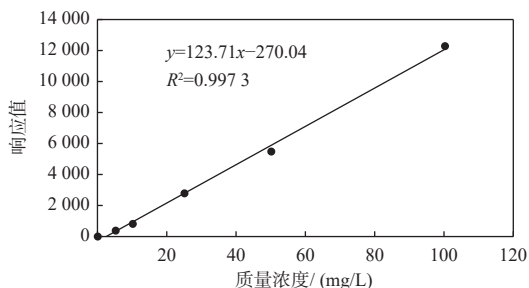


图 3 NMP 标准工作曲线

Fig. 3 Standard working curve of NMP

3.2 试验条件优化

在吸附管内填装吸附剂, 以动态气体发生装置排气为待测对象, 分别在 30、40、50、60、65、70、80、90、100 mL/min 的采样速率下用吸附管采集排气 300 mL, 测定 NMP 的吸附量, 结果如图 4 所示. 可知当采样速率为 50~70 mL/min 时, 吸附量基本稳定; 当采样速率大于 70 mL/min 时, 吸附量略微下降. 综合考虑, 当采样体积为 300 mL 时, 选择采样速率为 50 mL/min 测定.

本文还测试了采样速率为 50 mL/min 时, 不同采样体积(100、200、300、400、500 mL)对 NMP 吸附量的影响, 结果发现, 吸附效率差别较小(RSD 小于 5%). 综合考虑, 试验选择采样体积为 300 mL.

3.3 质量控制

3.3.1 精密度和准确度

对空白加标 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0 ng 的统一

样品进行了测定($n=7$), 测定结果的 RSD 分别为 12.3%、8.9%、8.5%、7.0%、6.1%、7.2%. 在空白采样管中加入质量浓度为 2.0 mg/L 的 NMP 标准溶液 1 μL (加标物质质量为 2 ng), 进行 6 次平行测定, 测定结果的 RSD 为 9.4%, 加标回收率为 80.3%~115.2%, 满足试验要求.

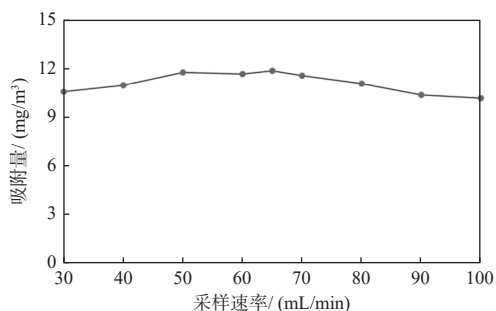


图 4 不同采样速率下的 NMP 吸附量

Fig. 4 NMP adsorption capacity under different sampling rates

3.3.2 方法检出限和测定下限

通过向吸附管中加入适量 NMP 标准物质(解吸后浓度是 3.1 项中预估方法检出限的 2~5 倍), 封闭吸附管后静置使其充分吸附. 按照优化后的条件进行热脱附操作, 之后进行气相色谱测定. 共进行 7 次平行试验, 根据测试结果计算标准偏差, 再由公式 $MDL=t_{(n-1, 0.99)} \times S$ 计算方法检出限^[14]. 计算样品采气量为 10 L 时的方法检出限, 以 4 倍检出限作为测定下限, 计算结果如表 4 所列, 其中动态气体发生装置和锂离子电池生产固定污染源排气的采样体积为 300 mL, 无组织监测点空气采样体积为 600 mL. 本试验全程序空白采样结果低于测定下限.

表 4 方法检出限和测定下限

Table 4 Method detection limit and minimum quantitative detection limit

指标	气源	测定值/(mg/m³)
方法检出限	动态气体发生装置排气	0.004
	固定污染源排气	0.004
	无组织监测点空气	0.008
测定下限	动态气体发生装置排气	0.016
	固定污染源排气	0.016
	无组织监测点空气	0.032

3.4 现场检测结果

采用吸附管采样后进行热脱附处理, 最后利用

气相色谱定量分析,利用动态气体发生装置对排气中的 NMP 进行采样分析并对试验参数条件进行优化调整,得到的试验条件用于某锂离子电池生产车间固定源排气、锂离子电池生产车间内和周边环境空气中的 NMP 测定,结果如表 5 所列.表明优化后的试验参数针对锂离子电池生产车间固定源排气,及锂离子电池生产车间内和周边环境空气中的 NMP 测定,均能够达到灵敏度和检测限的要求.

表 5 实际样品测定结果 ($n=5$)
Table 5 Measurement results of actual samples ($n=5$)

序号	监测地点	监测结果/(mg/m ³)
1	某锂离子电池生产车间固定源排气	1.44~12.83
2	某锂离子电池生产车间内空气	0.11~0.76
3	某锂离子电池生产车间周边环境空气	0.04~0.23

4 结论

本文设计制作了动态 NMP 气体发生装置,用其制得浓度和含湿量稳定的 NMP 标准气体.在此基础上建立了固相吸附管采样-热脱附-气相色谱测定 NMP 的方法,并对采样速率、体积等条件进行了验证与优化.该采样和测定方法精密度与准确度良好、灵敏度高.当动态气体发生装置和固定污染源排气采样体积设为 300 mL 时,NMP 方法检出限为 0.004 mg/m³,测定下限为 0.016 mg/m³.在锂离子电池生产车间及周边环境空气监测点,采样体积为 600 mL 时,NMP 方法检出限为 0.008 mg/m³,测定下限为 0.032 mg/m³.实际现场取样测定结果表明,所设计的气体发生装置能提高采样效率,优化检测参数,使生产现场检测满足更高灵敏度和检测限要求.

参考文献:

[1] 2024 年固态锂电池技术发展白皮书 [R/OL]. (2024-12-05)[2025-02-27]. <https://www.doc88.com/p-70380478305303.html>.

[2] 赵子寿,王家钧,付甜甜. 锂离子电池前沿技术 [J]. 电源技术, 2024, 48(5): 767-770.

[3] 陈晓娟. 锂离子电池行业绿色低碳发展存在的问题及对策探讨 [J]. 资源节约与环保, 2024(8): 141-144.

[4] Bauer W, Nötzel D. Rheological properties and stability of NMP based cathode slurries for lithium ion batteries[J]. Ceramics International, 2014, 40(3): 4591-4598.

[5] 赵胤. 某动力储能锂离子电池生产企业 NMP 回收液危废鉴别研究 [J]. 环境科学与管理, 2023, 48(1): 144-148. [ZHAO Yin. Research on hazardous waste identification of NMP recycled liquid in a power storage lithium-ion battery production manufacturer[J]. Environmental Science and Management, 2023, 48(1): 144-148.]

[6] 徐治伟,申魁文,马腾越,等. 锂离子电池废弃正极浆料回收废水处理工程实例 [J]. 水处理技术, 2023, 49(11): 147-149, 156. [XU Zhiwei, SHEN Kuiwen, MA Tengyue, et al. Research and design of waste water treatment process for waste cathode slurry recycling of Li-ion batteries[J]. Technology of Water Treatment, 2023, 49(11): 147-149, 156.]

[7] 李雅莹,徐先华,程星华,等. 储能锂离子电池制造用 NMP 溶剂回收工艺对比 [J]. 蓄电池, 2023, 60(5): 245-250. [LI Yaxuan, XU Xianhua, CHENG Xinghua, et al. Comparison of NMP solvent recovery technology for manufacturing energy storage lithium ion batteries[J]. Chinese LABAT Man, 2023, 60(5): 245-250.]

[8] 赵明. 锂离子电池生产排气中 NMP 的采样和测定方法研究 [J]. 科学技术创新, 2023(25): 1-5. [ZHAO Ming. Study on the sampling and determination method of NMP in the exhaust gas of lithium ion battery production[J]. Scientific and Technological Innovation, 2023(25): 1-5.]

[9] Flick B, Talsness C E, Jäckh R, et al. Embryotoxic potential of N-methyl-pyrrolidone (NMP) and three of its metabolites using the rat whole embryo culture system[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2009, 237(2): 154-167.

[10] Saillenfait A M, Gallissot F, Morel G. Developmental toxicity of N-methyl-2-pyrrolidone in rats following inhalation exposure[J]. Food and Chemical Toxicology, 2003, 41(4): 583-588.

- [11] Guo S, Hu M, Zamora M L, et al. Elucidating severe urban haze formation in China[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111(49): 17373-17378.
- [12] 中华人民共和国环境保护部. 固定源废气监测技术规范: HJ/T 397—2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2008. [Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Technical specifications for emission monitoring of stationary source: HJ/T 397—2007[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2008.]
- [13] 吴丽. 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法测定废气中挥发性有机物的方法研究 [J]. 干旱环境监测, 2019, 33(2): 59-66. [WU Li. Determination of organic volatility by solid phase adsorption- thermal desorption/gas chromatography-mass spectrometry in exhaust gas[J]. Arid Environmental Monitoring, 2019, 33(2): 59-66.]
- [14] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2021. [Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Technical guideline for the development of environmental monitoring analytical method standards: HJ 168—2020[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2021.]

声明

本刊许可中国学术期刊(光盘版)等数字化传播的声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)、超星全文“域出版”期刊、长江文库、《中文科技期刊数据库》、《中国终身教育学术研究数据库》、《中国科研仪器案例成果数据库》、《万方数据—数字化期刊群》等在其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。我社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我社上述声明。

《分析测试技术与仪器》编辑部