

双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI) 高纯纯度液相检测方法构建

赵清清 李漪梅 薛新领

多氟多新材料股份有限公司 河南 焦作 454150

摘要: 为精准检测高纯双氟磺酰亚胺锂纯度及微量杂质, 本文建立 HILIC-ELSD 联用检测方法。通过优化色谱柱、流动相、梯度洗脱及检测器参数, 确立最优检测体系, 构建双对数定量模型与杂质检测方法。经方法学验证, 该方法精密度、准确度、稳定性良好, 痕量杂质检出限优异。实际样品检测结果可靠, 相较传统方法检测效率更高、操作更简便, 可满足电池级与工业级 LiFSI 工业化质控检测需求。

关键词: 双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI); 高纯纯度; 液相检测方法构建

引言: 双氟磺酰亚胺锂是锂电电解液核心锂盐, 其纯度直接影响电池电化学性能与安全, 微量无机杂质会严重降低产品品质。传统滴定法、离子色谱法存在检测效率低、无法同步测杂、操作繁琐等弊端, 难以适配高纯 LiFSI 高精度质控要求。为解决现有检测技术短板, 本文构建优化 HILIC-ELSD 液相检测方法, 完成方法学系统验证与实际样品应用, 为高纯 LiFSI 批量质检提供高效、精准的技术支撑。

1 实验材料、仪器与基础体系搭建

1.1 实验试剂与仪器设备

(1) 高纯 LiFSI (双氟磺酰亚胺锂) 标准品 (纯度 $\geq 99.9\%$) 购自国内权威标准物质供应商, 待测样品为工业级或电池级 LiFSI 粉末。色谱级乙腈、甲醇及超纯水 (电阻率 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) 为流动相与溶解溶剂。所有试剂使用前均经 $0.22\mu\text{m}$ 有机滤膜过滤并超声脱气处理。(2) 高效液相色谱系统 (HPLC, 配四元梯度泵、自动进样器及柱温箱); 蒸发光散射检测器 (ELSD, 漂移管温度范围 $50\sim 120^\circ\text{C}$, 载气为高纯氮气); 十万分之一分析天平 (感量 0.01mg); 超纯水机 (产水电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$); 超声波清洗器及溶剂过滤器^[1]。(3) 进样瓶、移液管、容量瓶等耗材均经铬酸洗液浸泡、超纯水冲洗并烘干校准。系统管路以异丙醇-水混合液低流速冲洗, 消除残留杂质。ELSD 光源能量、载气流速及漂移管温度采用标准咖啡因溶液校准调试, 确保基线平稳与响应一致性。

1.2 液相检测基本原理

(1) HILIC 模式采用极性固定相 (如氨基或两性离子柱), 配合高比例有机相 (乙腈 $\geq 80\%$) -水体系流动相。LiFSI 属强极性离子化合物, 在 HILIC 柱上通过亲

水分配、氢键及静电吸附作用实现保留, 反相体系难以保留的微量杂质 (如氯盐、硫酸盐) 可获得有效分离。(2) ELSD 检测依据为雾化-蒸发-光散射三步: 柱流出液经雾化器形成气溶胶, 漂移管挥发流动相, 不挥发分析物颗粒经激光束产生散射光, 光信号强度与样品质量浓度呈对数线性关系 (一般 $I = a \cdot m^b$), 不受分析物光学性质影响。(3) 高纯 LiFSI 中微量杂质 (水分、酸根离子、不溶颗粒) 利用 HILIC-ELSD 联用实现梯度洗脱分离与灵敏检测, 低至 ng 级杂质可被定量, 满足锂电电解质纯度质控要求。

1.3 样品前处理方法建立

(1) LiFSI 样品溶解溶剂筛选原则: 兼顾溶解度与色谱兼容性。优选乙腈-水 ($9:1$, v/v) 混合溶剂溶解样品, LiFSI 配制浓度范围设定为 $0.1\sim 5.0\text{mg/mL}$, 经超声辅助溶解 (5min) 确保充分分散。(2) 溶解后样品过 $0.22\mu\text{m}$ PTFE 亲水滤膜, 弃去初滤液 1mL , 收集续滤液至棕色进样瓶, 有效去除颗粒物与不溶杂质。配制含内标物 (如 NaNO_3) 的基质匹配溶液, 校正基质效应干扰。(3) 标准品梯度溶液配制: 精密称取 LiFSI 标准品 10.0mg , 定容至 10mL 得 1.0mg/mL 储备液 (-20°C 密封避光保存)。逐级稀释为 5.0 、 2.0 、 1.0 、 0.5 、 0.1mg/mL 系列工作液, 现配现用, 每浓度点进样 3 次绘制标准曲线。

2 双氟磺酰亚胺锂 (LiFSI) 高纯纯度液相检测方法优化与构建

2.1 色谱核心条件单因素优化

(1) 色谱柱选型对比: 分别考察 ZIC®-HILIC 两性离子柱 ($150\text{mm}\times 4.6\text{mm}, 5\mu\text{m}$)、Atlantis®HILIC 硅胶柱及 IonPac®AS11-HC 阴离子交换柱。以乙腈-水 ($85:15$)

等度洗脱,比较 LiFSI 主峰保留时间、理论塔板数及杂质分离度。结果表明 HILIC 柱对 LiFSI 具有良好保留与峰形,阴离子柱因强保留导致洗脱过慢,选定 HILIC 柱为最优。(2)流动相组成:固定乙腈-水体系,考察乙腈比例(75%~92%)、缓冲盐种类(甲酸铵/乙酸铵,5~20mmol/L)及 pH(3.5~6.0)对分离的影响。优化得流动相为乙腈-20mmol/L 乙酸铵水溶液(88:12,v/v),流速 0.8~1.2mL/min 区间内以 1.0mL/min 取得最佳柱效与压力平衡,柱温优选 35°C±1°C。(3)ELSD 参数优化:漂移管温度设置 80~110°C 梯度试验,确定 95°C 为最佳蒸发温度;气体流量(高纯氮)在 1.5~2.5L/min 范围内以 2.0L/min 获得最高信噪比。增益值设为 1,雾化温度室温,确保基线噪声 < 0.1mV^[2]。

2.2 梯度洗脱程序优化

(1)等度洗脱下主峰保留时间过长(约 18min)且硫酸盐杂质与系统峰重叠,改用梯度洗脱后分离度显著提高。初始流动相乙腈-水(92:8)保持 3min,线性梯度至 20min 乙腈-水(70:30),再快速回至初始比例并平衡 5min。(2)针对氟化物(F⁻)、硫酸盐(SO₄²⁻)等无机杂质,梯度中段(8~15min)有机相比比例逐步降低,增强水相洗脱强度,使各杂质峰依次有序出峰,与 LiFSI 主峰分离度均≥1.8。(3)在保证分离度前提下压缩总运行时间:将梯度时间由 30min 缩短至 22min(含平衡),主峰出峰时间控制在 6.5min,单针进样周期≤25min,检测效率提升约 30%。

2.3 定量检测模型构建

(1)配制 LiFSI 标准品浓度系列 0.10、0.25、0.50、1.00、2.50、5.00mg/mL,按最优色谱条件进样(进样量 10μL),以峰面积(A)对浓度(C)进行双对数回归,线性方程 $\lg A = 1.62 \lg C + 4.38$,相关系数 $R^2 = 0.9992$,线性范围 0.1~5.0mg/mL。(2)采用自动积分算法结合手动基线校正,主峰面积以垂线切割法积分。纯度计算按面积归一化法修正,公式:纯度(%) = (A 主峰/ΣA 总峰)×100%,扣除溶剂空白及系统峰干扰^[3]。(3)微量杂质定量采用外标法定量,各杂质对照品(氟化钠、硫酸钠等)分别建立单标标准曲线,最低定量限(LOQ)氟化物 0.5μg/mL、硫酸盐 1.0μg/mL,满足高纯 LiFSI 杂质限值(<50μg/g)检测要求。

2.4 最优检测方法确定

(1)汇总优化参数:色谱柱选用 ZIC®-HILIC 柱(150mm×4.6mm,5μm);流动相为乙腈-20mmol/L 乙酸铵水溶液(88:12);柱温 35°C;流速 1.0mL/min;梯度

洗脱程序(0~3min 92% 乙腈,3~20min 线性降至 70%,20~22min 回至 92% 并平衡);ELSD 漂移管 95°C、载气 2.0L/min;进样量 10μL。(2)固化完整检测流程:称取 LiFSI 样品约 20mg 于 10mL 容量瓶,以乙腈-水(9:1)溶解定容,过 0.22μm 滤膜后上机。运行上述梯度洗脱程序,记录色谱图,按面积归一化法计算主体纯度,外标法校正杂质含量。每批样品平行测定 3 次,相对标准偏差(RSD)≤2.0%。每日开机以标准品校验保留时间与响应因子,偏差超过 ±5% 时重新校准。方法经验证专属性、精密度、准确度及耐用性均符合《中国药典》分析方法验证指导原则要求。

3 双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)高纯纯度液相检测方法学验证与实际样品应用

3.1 方法学系统适用性验证

(1)精密度验证:取同一批次 LiFSI 样品(标示纯度 99.5%),按优化方法平行制备 6 份供试液,连续进样测定,计算主峰面积 RSD 为 0.68%,保留时间 RSD 为 0.12%,重复性良好。中间精密度由不同分析人员、不同日期、不同色谱柱(同型号不同批号)各测定 3 批次,RSD 分别为 1.05%、1.22% 和 1.30%,总体中间精密度 RSD = 1.42%,符合含量测定验证要求(RSD < 2.0%)。(2)准确度验证:在已知含量样品中分别添加低(80%)、中(100%)、高(120%)三个水平的 LiFSI 标准品,每水平 3 份,共 9 份加标样。加标回收率依次为 99.1%、100.3%、99.6%,平均回收率 99.7%,RSD = 0.62%。氟化物、硫酸盐杂质加标平均回收率分别为 97.5% 和 96.8%,表明方法准确可靠^[4]。(3)稳定性验证:供试液于 0、2、4、6、8、12、24h 进样,主峰面积 RSD = 1.15%,24h 内稳定。连续运行 100 针,保留时间漂移≤0.08min,峰面积 RSD ≤1.4%,检测体系长期稳定性良好。

3.2 方法抗干扰与检出性能验证

(1)干扰性分析:分别考察可能共存的杂质组分(氟化锂、硫酸锂、氯化锂、氨基磺酸锂、水分及降解产物)对 LiFSI 主峰检测的影响。在优化梯度条件下,各杂质对照品单独进样及混合进样后均与主峰基线完全分离,主峰附近无杂质峰重叠,专属性良好。(2)检出限与定量限测定:采用信噪比法(S/N = 3 为检出限,S/N = 10 为定量限),逐级稀释标准品溶液。LiFSI 主峰 LOD = 0.03mg/mL,LOQ = 0.10mg/mL;氟化物杂质 LOD = 0.15μg/mL,LOQ = 0.50μg/mL;硫酸盐杂质 LOD = 0.30μg/mL,LOQ = 1.00μg/mL,满足高纯样品痕量杂质

检测需求。(3) 色谱系统参数评价: 优化条件下, LiFSI 主峰理论塔板数 $N = 12860$, 拖尾因子 $T = 0.98$ (介于 $0.95 \sim 1.05$), 主峰与相邻杂质峰最小分离度 $R = 2.1$, 基线漂移 $\leq 0.5 \text{ mV}/30 \text{ min}$, 系统适用性全部达标。

3.3 实际高纯 LiFSI 样品检测应用

(1) 测定 3 个批次 (批号 20250301、20250315、20250402) 工业级高纯 LiFSI, 每批 3 次平行。主体纯度分别为 99.52%、99.38%、99.61%, RSD 均 $< 0.5\%$ 。氟化物含量 18.2、22.5、15.7 $\mu\text{g/g}$, 硫酸盐 8.5、10.2、7.8 $\mu\text{g/g}$, 均优于行业标准限值。(2) 将本方法测定结果与离子色谱 (IC) 法及滴定法进行对比: 三批次主体纯度偏差 $\leq 0.25\%$, 杂质含量偏差 $< 5\%$ 。但本方法单次分析时间 (25min) 明显优于 IC 法 (约 45min), 样品前处理更简便, 无需衍生化操作。(3) 杂质组分精准分析表明, 各批次样品中除氟化物、硫酸盐外, 还检出微量氯离子 ($\leq 3.5 \mu\text{g/g}$) 及未知峰 (面积占比 $< 0.05\%$), 经 LC-MS 联用初步鉴定为少量水解产物, 所有杂质总含量 $< 0.5\%$, 与主体面积归一化结果互为印证^[5]。

3.4 方法优势与应用局限性分析

(1) 本方法采用 HILIC-ELSD 联用, 相较传统滴定法 (仅测总碱度) 和离子色谱法 (对难挥发组分响应弱), 具有专属性强、杂质同步定量、灵敏度高 (ng 级) 的优势; 相较反相液相色谱-紫外法 (LiFSI 无紫外吸收), 无需衍生、操作简便, 单针分析周期缩短至 25min, 检测效率显著提升。(2) 方法适用范围涵盖电池级 LiFSI (纯度 $\geq 99.0\%$) 及工业级原料的批次放行检测。局限性在于: ELSD 响应为非线性的双对数模型, 低浓度区间定量精度略低于紫外检测器; 对非挥发

性无机盐类杂质检测存在一定响应差异; 高盐流动相 (20mmol/L 乙酸铵) 长期运行需定期维护色谱柱与雾化器。(3) 工业化批量检测改进方向: 引入自动进样器冷却模块消除降解风险; 开发柱切换技术实现高通量分析; 与 CAD 检测器联用拓宽线性范围; 建立自动化数据处理脚本, 实现峰识别、积分、报告一键输出, 目标通量提升至每日 ≥ 60 样次, 适配产线质控节奏。

结束语

本文成功构建了适配高纯 LiFSI 的 HILIC-ELSD 液相检测方法, 通过多维度参数优化, 实现了样品主体纯度与微量杂质的同步精准检测。该方法分离效果好、灵敏度高、重复性优, 且检测效率显著优于传统检测手段, 适配工业化批量检测场景。同时分析了方法现存局限, 明确了后续自动化、高通量检测优化方向, 可为锂电锂盐产品质量管控与行业标准完善提供有效技术参考。

参考文献

- [1] 刘思远. 高效液相色谱法测定高纯双氟磺酰亚胺锂主含量及微量杂质 [J]. 理化检验 (化学分册), 2023, 59(2): 189-194.
- [2] 陈曦. 离子色谱联合液相色谱法分析 LiFSI 电解液杂质组分 [J]. 电池, 2024, 54(3): 278-282.
- [3] 王浩, 赵俊峰. 高纯双氟磺酰亚胺锂纯度检测与质量控制方法优化 [J]. 精细与专用化学品, 2025, 33(1): 56-61.
- [4] 黄泽宇. 柱前衍生-HPLC 法测定 LiFSI 合成残留中间体杂质 [J]. 化学试剂, 2026, 48(2): 215-219.
- [5] 张旭. 高效液相色谱法测定高纯双氟磺酰亚胺锂的纯度及有机杂质 [J]. 分析试验室, 2023, 42(5): 582-587.