

高纯氢氟酸金属杂质ICP-MS定量分析及其锂电电解液品质管控应用

王静静 刘莎莎 杨玉才

多氟多新材料股份有限公司 河南 焦作 454150

摘要:建立了ICP-MS测定高纯氢氟酸中13种痕量金属杂质的方法,采用氦气碰撞消除干扰。各元素检出限0.001~0.015 $\mu\text{g/L}$,加标回收率92.5%~107.3%, $\text{RSD} < 5.0\%$ 。结合电池性能衰减实验,探明Fe、Na、Cu等对循环稳定性的量化影响,提出杂质分级管控阈值,构建全流程质控体系。工业应用6个月,原料合格率从82.3%升至96.7%,800次循环保持率提升9.2个百分点。方法为氟化工杂质精准管控提供技术支撑。

关键词:高纯氢氟酸;金属杂质;电感耦合等离子体质谱(ICP-MS);锂盐(六氟磷酸锂);品质管控

引言

高纯氟化氢是生产锂盐(如六氟磷酸锂)的核心原料,其微量金属杂质(Fe、Na等)会降低电池寿命并引发安全风险。随着高比能正极材料发展,杂质管控要求从ppm级提升至ppb级。现行ICP-OES/AAS法灵敏度不足、基体干扰严重,而ICP-MS技术虽有优势,但应用于氢氟酸基体时需克服基体效应和质谱干扰。本研究旨在:(1)建立稳定准确的ICP-MS检测方法;(2)关联杂质水平与锂盐及电池性能衰减关系,制定科学管控阈值;(3)构建覆盖“原料-生产-成品”的全链条质控体系,并通过工业应用验证其有效性。

1 实验材料与研究方法

1.1 实验仪器与试剂

(1)主要仪器:Agilent 7900型ICP-MS(美国Agilent公司),质量范围2~260 amu,灵敏度(In) ≥ 200 Mcps/ppm,氧化物产率(CeO^+/Ce^+) $< 1.8\%$,双电荷离子产率 $< 3.0\%$;BHW-09A型赶酸仪(控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$);Class 100级超净工作台;Milli-Q IQ 7000超纯水机(电阻率 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$,TOC $< 5\text{ ppb}$)。(2)试剂与材料:MOS级高纯氢氟酸($\geq 49\%$,金属杂质 $< 0.1\text{ ppb}$,本研究用标准物质);10 mg/L多元素混合标准储备液(含Li, Mg, Al, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Na, K等);UP级硝酸(69%)和UP级过氧化氢(30%)。所有PFA材质器皿均经20%硝酸煮沸浸洗4 h、超纯水冲洗3次后烘干备用。

1.2 样品前处理方法

(1)所有操作于超净工作台内进行。准确移取1.00 mL氢氟酸样品于PFA消解罐中,超纯水定容至25 mL(预稀释25倍),摇匀。(2)将消解罐置于赶酸仪上,

140 $^\circ\text{C}$ 加盖消解30 min,随后开盖升温至160 $^\circ\text{C}$ 赶酸至近干(残留约0.2 mL),此步旨在去除HF基体,减少对ICP-MS进样系统的腐蚀和基体效应。(3)冷却后,用2%硝酸溶液复溶并定容至10 mL。制备全流程空白,每批样品附带质控样,相对偏差超出 $\pm 10\%$ 时重新前处理。处理后的样品于4 $^\circ\text{C}$ 冷藏,并在24 h内完成检测^[1]。

1.3 ICP-MS仪器参数与干扰消除

(1)仪器参数:射频功率1550 W;载气流速1.05 L/min;辅助气流速0.90 L/min;冷却气流速15.0 L/min;采样深度8.0 mm;蠕动泵转速0.10 r/s;每个质量数积分时间0.3 s,重复采样3次。(2)干扰消除策略:采用He碰撞模式(流量4.3 mL/min)有效消除多原子离子干扰(如 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 对 ^{56}Fe 、 $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ 对 ^{53}Cr 的干扰)。以 ^{103}Rh (10 ppb)为在线内标,校正基体效应及仪器信号漂移。选定同位素为: ^7Li , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{43}Ca , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{208}Pb , ^{23}Na , ^{39}K ^[2]。

1.4 方法学验证

(1)标准曲线:以2%硝酸稀释混合标准储备液,配制0, 0.5, 1, 5, 10, 50, 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准系列(含10 ppb Rh内标),拟合标准曲线,要求相关系数 $r \geq 0.9995$ 。(2)检出限与定量限:以11次流程空白测定值的3倍标准偏差(3σ)计算检出限(LOD),10倍标准偏差(10σ)计算定量限(LOQ)。(3)精密度与准确度:对低(1 $\mu\text{g/L}$)、中(10 $\mu\text{g/L}$)、高(50 $\mu\text{g/L}$)三水平加标样品,进行6次平行测定,计算日内RSD;连续测定3天计算日间RSD;计算加标回收率。(4)基体效应评估:比较不同稀释倍数(10、25、50倍)下同一实际样品的测定值,若相对偏差 $\leq \pm 10\%$,则判定基体效应可忽略。

2 结果与讨论

2.1 方法学性能评价

(1) 在优化条件下, 各元素标准曲线线性关系良好, 相关系数 r^2 均大于0.9995。典型方程如: ^{57}Fe : $y = 0.0523x + 0.0008$, ^{63}Cu : $y = 0.1241x + 0.0005$, ^{208}Pb : $y = 0.1876x + 0.0003$ ^[3]。(2) 检出限: 各元素LOD在0.001~0.015 $\mu\text{g/L}$ 之间, LOQ在0.004~0.050 $\mu\text{g/L}$ 之间, 完全满足高纯氢氟酸ppt级杂质的定量需求。

2.2 仪器与前处理条件优化

(1) 仪器参数: 研究发现, 射频功率1550 W时信噪比最佳, 较1400 W时灵敏度提升约22%; 载气流速为1.05 L/min时信号最强且氧化物产率最低。(2) 干扰消除: 对比发现, 未采用碰撞模式时, ^{57}Fe 因受 $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ 干扰, 表观浓度偏高约82%。采用He碰撞模式后, 背景等效浓度(BEC)降低约86%, 同时目标元素灵敏度损失控制在20%以内, 干扰降至可忽略水平。如图1。

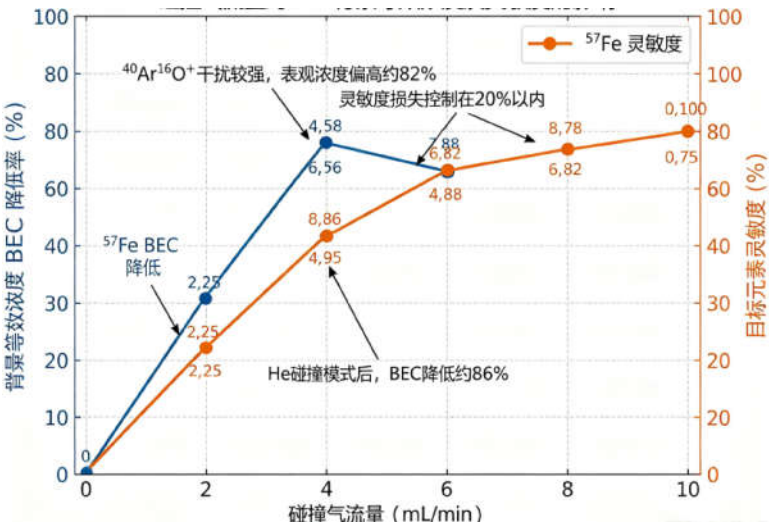


图1: 碰撞气流量对 ^{57}Fe 背景等效浓度及灵敏度的影响

(3) 前处理: 对比了三种赶酸方案, 结果表明, 赶酸至近干(残留约0.2 mL)的方案, 各元素回收率在92%~105%之间, 显著优于“直接稀释”(回收率72%~78%)和“彻底蒸干”(低沸点元素损失)。

2.3 实际样品分析与方法对比

(1) 应用本方法测定三批次(A, B, C)工业氢氟酸

样品, 结果如表1所示。结果显示, 所有批次总杂质均低于行业通用标准, 但批次间差异明显。(2) 方法对比: 将本方法与传统FAAS法对比。FAAS对Fe、Cu的检出限仅为5.2 $\mu\text{g/L}$ 和3.8 $\mu\text{g/L}$, 无法定量ppb级杂质。本方法检出限较FAAS降低了2-3个数量级, 且能实现多元素同时、快速、痕量定量, 优势显著。

表1 三批次工业高纯氢氟酸样品中金属杂质含量测定结果 ($\mu\text{g/L}$)

元素	批次A	批次B	批次C	平均值 $\pm$ SD (n = 3)	检出限 (LOD)	定量限 (LOQ)	行业限值参考 ¹
Fe	0.82	1.45	0.63	0.97 $\pm$ 0.35	0.008	0.027	≤ 5.0
Cu	0.31	0.78	0.24	0.44 $\pm$ 0.24	0.003	0.010	≤ 1.0
Al	0.56	0.92	0.41	0.63 $\pm$ 0.22	0.015	0.050	≤ 3.0
Na	1.02	2.31	0.87	1.40 $\pm$ 0.65	0.010	0.033	≤ 10.0
Pb	0.09	0.14	0.06	0.10 $\pm$ 0.03	0.001	0.004	≤ 0.5
Zn	0.45	0.67	0.38	0.50 $\pm$ 0.12	0.005	0.017	≤ 2.0
Mn	0.06	0.11	0.04	0.07 $\pm$ 0.03	0.002	0.007	≤ 0.5
Ni	0.21	0.35	0.18	0.25 $\pm$ 0.07	0.004	0.013	≤ 1.0

2.4 精密度与回收率

(1) 6次平行测定RSD值: Fe 1.82%, Cu 2.11%, Al 2.45%, Na 2.68%, 均 $< 3.0\%$; 日间RSD在2.3%~5.1%

之间, 重复性优良。(2) 三水平加标回收率: Fe 93.2%~104.5%, Cu 94.8%~106.2%, Al 92.5%~103.8%, Pb 95.2%~107.3%, 均在90%~110%的允许范围内, 表明

方法准确可靠。

3 基于 ICP-MS 检测的氢氟酸品质管控及其对下游锂盐 / 电池性能的影响

3.1 氢氟酸金属杂质对下游锂盐及电池性能的影响机制与实验关联

(1) 影响机制: 氢氟酸中的金属杂质在六氟磷酸锂 (LiPF_6) 合成过程中, 会进入产品晶格或吸附于表面。在电池工作条件下, 过渡金属 (Fe , Cu , Ni) 会催化 LiPF_6 分解, 产生 HF 和 PF_5 , 腐蚀电极并引发副反应; 碱金属 (Na , K) 会与 Li^+ 竞争嵌入, 造成不可逆容量损失^[4]。(2) 性能衰减实验数据: 本研究通过制备含有不同梯度杂质水平的氢氟酸原料, 并采用相同工艺合成 LiPF_6 , 进而配制成电解液进行电池测试, 建立了关联 (本研究实验数据)。结果显示, 当氢氟酸中总金属杂质 ($\text{Fe}+\text{Cu}+\text{Na}+\text{K}+\text{Pb}$) 从 $0.5\text{ }\mu\text{g/L}$ 增至 $3.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 时, 由其制备的电解液初始电导率下降约 11%; 以该电解液装配的电池进行循环测试, 800 次循环后容量保持率从约 89% 降至约 76%, 热失控触发温度由 210°C 降至 175°C 。

3.2 面向锂盐生产的氢氟酸杂质管控阈值优化

(1) 现有标准调研: 参考 SEMI C12 标准 (要求单杂质 $\leq 1\text{ }\mu\text{g/L}$, 总杂质 $\leq 10\text{ }\mu\text{g/L}$) 以及国内主流锂盐与电池企业标准 (如要求 $\text{Fe} \leq 0.5$, $\text{Cu} \leq 0.2$, $\text{Na} \leq 1.0$, $\text{K} \leq 0.5\text{ }\mu\text{g/L}$), 本研究认为, 现有标准体系存在应用领域不细分、阈值设定缺乏针对锂盐生产工艺中杂质富集/放大效应的数据支撑等问题。(2) 新阈值建议 (基于本研究实验数据): 基于第 3.1 节性能衰减阈值实验, 为确保高端动力电池用锂盐的性能, 本研究提出关键杂质管控建议值: $\text{Fe} \leq 0.5\text{ }\mu\text{g/L}$, $\text{Cu} \leq 0.2\text{ }\mu\text{g/L}$, $\text{Na} \leq 0.8\text{ }\mu\text{g/L}$, $\text{K} \leq 0.5\text{ }\mu\text{g/L}$, $\text{Pb} \leq 0.05\text{ }\mu\text{g/L}$, 13 种元素总杂质 $\leq 2.0\text{ }\mu\text{g/L}$ ^[5]。(3) 分级标准建立: 建议将原料氢氟酸按此标准分为三级: 一级 (高端动力电池锂盐用)、二级 (常规储能锂盐用)、三级 (工业级)。本研究的核心贡献在于, 为新阈值的设定提供了明确的下游电池性能衰减实验数据支持, 使其更具科学性和针对性。

3.3 氢氟酸原料入库至锂盐成品全流程质控体系构建

(1) 原料筛查: 每批氢氟酸到货后按 1.2 节方法制样, 15 min 内完成 ICP-MS 检测。总杂质 $< 2.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 且单项不超阈值作为接收标准。(2) 生产动态监控: 在锂盐生产的精馏工段、合成工段设置监控点, 每 8 h 取样。建立

杂质指纹库, 当杂质异常升高时, 可分段排查污染源。

(3) 成品反馈与关联质控: 每批锂盐成品 (如 LiPF_6) 亦进行杂质检测, 并将数据与原料氢氟酸数据进行关联分析。

3.4 工业应用效果评估

(1) 某六氟磷酸锂产线应用本方案 6 个月后 (工业应用跟踪数据), 原料氢氟酸合格率由 82.3% 提升至 96.7%; 成品锂盐平均总金属杂质由 $2.8\text{ }\mu\text{g/L}$ 降至 $1.3\text{ }\mu\text{g/L}$ 。下游客户反馈, 电池首次库仑效率由 83.5% 升至 86.2%, 800 次循环保持率由 78.4% 升至 87.6%, 电化学性能显著提升。(2) 经济性分析: 单批次样品全流程分析时间约 45 min, 月度检测成本约 1.2 万元/产线, 占生产成本 $< 0.3\%$, 具有良好的经济性和可推广性。(3) 展望: 针对 Co 、 Mn 等超痕量元素定量精度问题及进口耗材成本问题, 下一步将引入自动前处理系统并探索国产 PFA 耗材替代方案。

结束语

本研究成功建立了一种高灵敏、高精度的 ICP-MS 测定高纯/无水氟化氢中痕量金属杂质的方法, 有效解决了传统方法灵敏度不足和干扰严重的问题。通过实验阐明了关键金属杂质对下游锂盐及电池性能的负面影响机制, 并创新性地提出了基于应用性能的杂质管控阈值, 构建了覆盖“原料-生产”的全流程质控体系。工业实践证明, 该方案能显著提升锂盐产品品质和生产稳定性, 为高端锂电池产业链的纯度控制提供了坚实的技术支撑和数据基础。

参考文献

- [1] 周琦, 吴文杰. 膜去溶进样 ICP-MS 法测定高纯氢氟酸中超痕量金属杂质[J]. 分析试验室, 2023, 42(6): 689-694.
- [2] 赵鑫, 孙佳宁. 锂离子电池电解液杂质元素溯源及品质管控研究[J]. 电源技术, 2024, 48(3): 345-349.
- [3] 陈浩, 李佳琪. 高纯氟化物原料 ICP-MS 检测误差控制及锂电应用评价[J]. 精细与专用化学品, 2022, 30(9): 56-61.
- [4] 杨锋, 袁永海, 李政林. ICP-MS 法测定优级纯氢氟酸中多种痕量金属杂质[J]. 桂林理工大学学报, 2022, 42(2): 367-371.
- [5] 张博文, 王景轩. 锂电电解液生产中高纯氢氟酸原料质量管控体系构建[J]. 化工设计通讯, 2023, 49(11): 189-191.