

文章编号:1004-1656(2021)11-2240-07

核纯级⁷LiF 的制备

宗国强, 向绍基, 崔振华, 王荣荣, 陆人杰, 张 婷, 肖吉昌*

(中国科学院上海有机化学研究所 有机氟化学重点实验室 中国科学院大学 上海 200032)

摘要:采用⁷LiOH·H₂O 和电子级氢氟酸进行氟化反应制备核纯级⁷LiF,对各种制备工艺条件进行了研究。考察了氢氟酸的浓度和加入量、反应温度与时间、陈化时间、干燥温度等条件对⁷LiF 质量和收率的影响,找到了较好的⁷LiF 制备工艺条件。称取 20.00g ⁷LiOH·H₂O 加入质量浓度 20% 的氢氟酸,摩尔比 $n(\text{HF}) : n(^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.1$,滴加完成后升温至 80℃ 进行氟化反应 2 h,然后陈化 10 h 后过滤、洗涤,130℃ 条件下真空干燥 20 h,高收率制备得到核纯级⁷LiF。制备的⁷LiF 产率 ≥ 99.0%;纯度 ≥ 99.98%;总氧含量 ≤ 0.20%。⁷LiF 质量指标达到熔盐堆熔盐制备原材料要求,为第四代先进核能反应堆用熔盐(⁷LiF-BeF₂)的规模化制备及应用提供主要原材料和技术支持。

关键词:核纯级;⁷LiF;制备;熔盐堆(MSR)

中图分类号:TL281 **文献标志码:**A

Preparation of the nuclear-pure grade ⁷LiF

ZONG Guo-qiang, XIANG Shao-Ji, CUI Zhen-Hua, WANG Rong-Rong,

LU Ren-Jie, ZHANG Ting, XIAO Ji-Chang*

(Key Laboratory of Organofluorine Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, University of Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract: Nuclear-pure grade ⁷LiF was prepared by fluorination reaction of ⁷LiOH·H₂O with electronic grade hydrofluoric acid, and various preparation process conditions were studied. The effects of the concentration and adding amounts of hydrofluoric acid, reaction temperature, reaction time, aging time and drying temperature on the quality and yield of ⁷LiF were screened and optimized preparation condition of ⁷LiF was established. Firstly, 20.00g of ⁷LiOH·H₂O was added into the hydrofluoric acid with a mass concentration of 20% and a molar ratio of 1.1. Then, the mixture was stirred at 80℃ for 2 h, and followed by being aged for 10 h. After that, it was filtered, washed, and then dried in vacuum at 130℃ for 20 h. Finally, the nuclear-pure grade ⁷LiF was obtained with a high yield of ≥ 99.0%, a Purity ≥ 99.98% and a total oxygen content of ≤ 0.20%. As the quality index of ⁷LiF meets the requirements of molten salt preparation raw materials for molten salt reactors, our research provides key raw material and technical support for the large-scale preparation and application of fluoride molten salt (⁷LiF-BeF₂) for the fourth-generation advanced nuclear power reactor.

收稿日期:2021-04-21;修回日期:2021-05-26

基金项目:中国科学院战略性先导科技专项子课题(XDA02010501, XDA02020105, XDA02020106)资助

联系人简介:肖吉昌(1985-),主要从事高纯氟化盐制备化学及溶剂萃取分离研究。E-mail:jchxiao@sioc.ac.cn

Key words: nuclear-pure Grade;⁷LiF; preparation; molten salt reactor(MSR)

熔盐堆(MSR)是“第四代核能国际论坛”(GIF)选中的6个候选核能系统之一。与其他堆型相比,其中子经济性、放射性废物处理、固有安全性和防核扩散等方面具有无可比拟的优势^[1]。由于氟化物熔盐具有中子吸收截面小、高温稳定性好、高热导率、高比热、高沸点、低饱和蒸汽压和粘度等一系列特点,MSR选用碱土金属的氟化物作为核燃料载体和冷却剂,其中二元混合物⁷LiF-BeF₂为最常用的候选熔盐体系^[2-6]。应用于MSR的⁷LiF-BeF₂熔盐对纯度有着非常高的要求,一些腐蚀性金属杂质在熔盐中都有非常严格的限制。⁷LiF是制备⁷LiF-BeF₂熔盐的基础原料,杂质含量的多少与其制备得到的熔盐的纯度直接相关。为此,美国橡树岭国家实验室对熔盐堆用初始原料氟化盐中的杂质给出了一个允许含量指标^[7](表1),一些中子吸收截面大的元素如⁶Li、B、Cd、RE(稀土)等以及一些腐蚀性强的含氧酸根离子,必须严格控制。由于熔盐中一些氧化物通常会与核燃料反应,生成UO₂或ThO₂,在堆内形成浆状物沉淀,造成堆运行不稳定甚至出现事故,原料氟化盐中氧含量的控制就显得尤为重要^[8-13]。另外,制备⁷LiF的原料为⁷LiOH,价格非常昂贵,在生产和净化核纯级⁷LiF的过程中,要求制备⁷LiF的反应产率高,尽量避免⁷Li质量损失。

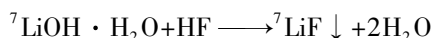
表1 熔盐堆用氟化盐杂质含量要求

Table 1 Chemical specifications requirements for molten salt reactor fluoride salts

杂质	允许浓度(wt%)	杂质	允许浓度(wt%)
Cu	0.005	Si	0.01
Fe	0.01	Na	0.05
Ni	0.0025	Ca	0.01
S	0.025	Mg	0.01
Cr	0.0025	Cd	0.001
Al	万方数据 ⁵	Rare earth	0.001

制备无水LiF最常用方法是氢氟酸沉淀法^[14-16]。采用可溶性锂盐与氢氟酸或氟化铵反应生成LiF,经过过滤、洗涤、烘干、脱水处理后获得纯度较高的产品。但制备得到的LiF通常存在颗粒细小、呈胶状、沉降困难、难过滤、收率低(通常只有90%)等问题,由此给后续的规模化放大带来不便。另外,氟化锂脱水不彻底,高温干燥会引起水解反应产生氟氧化物,导致产品氧含量较高。我们采用⁷LiOH·H₂O与电子级氢氟酸进行氟化反应,通过对氢氟酸的浓度和加入量、反应温度与时间、陈化时间、干燥温度等一系列条件的优化,控制生成的⁷LiF的粒度避免产生极细颗粒甚至浆状物造成过滤损失,以及防止⁷LiHF₂的生成导致的⁷LiF产率降低等,找到了更好的⁷LiF制备工艺条件,产率提高为99%以上,纯度>99.98%^[17]。制备的⁷LiF熔点844-846℃,B、Cd、RE(稀土)等中子毒物的含量低于检测限,质量符合熔盐堆氟化物熔盐制备要求。

⁷LiF的制备反应方程式:



1 实验部分

1.1 主要试剂

去离子水(实验室自制,电阻率18.2 MΩ·cm,锂及其他杂质离子低于检出限),⁷LiOH·H₂O(中科院上海应用物理研究所提供,核纯级),电子级氢氟酸(Sigma-Aldrich公司,UPSS级)。

1.2 主要仪器

分析天平(梅特勒-托利多公司ME802E,0.01g),四氟圆底烧瓶(南京瑞尼克科技有限公司),四氟冷凝管(南京瑞尼克科技有限公司),四氟恒压滴液漏斗,真空烘箱(上海捷呈实验仪器有限公司),四氟微孔滤膜(爱西默科技上海有限公司),四氟抽滤漏斗等。分析测试所使用的采样瓶通常

选择聚乙烯材质。

1.3 制备方法

用分析天平称取 20.00 g $^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 将其加入 200 mL 四氟圆底烧瓶中, 用 40 mL 去离子水中剧烈搅拌溶解, 搅拌条件下用恒压滴液漏斗加入质量浓度为 20% 的氢氟酸, 加入总量为 52.46 g, 摩尔比 $n(\text{HF}) : n(^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.1$, 进行氟化反应, 滴加完成后升温至 80 °C 反应 2 h, 陈化 10 h 后进行抽滤, 在分离的固相中用 40 mL 去离子水洗涤 3 次, 将洗涤后的固相 130 °C 条件下真空干燥 20 h, 高收率制备得到了氧含量 $\leq 0.20\%$ 的高纯度 ^7LiF 。

1.4 表征和分析

^7Li 同位素丰度测试、稀土元素测试、杂质阳离子元素测试的方法为电感耦合等离子体质谱法^[18], 取 0.1g ^7LiF 粉末置于 100 mL 聚丙烯容量瓶中, 加入质量浓度 2% 的超纯硝酸溶液超声溶解后定容, 按仪器要求稀释后上机分析。使用的仪器为电感耦合等离子质谱仪 (HR-ICP-MS); 仪器的规格型号为 NexION 300D; 仪器的生产厂家为美国 Perkin Elmer 公司。含氧量的测试的方法为氧分析仪法; 使用的仪器为氧分析仪; 仪器的规格型号为 LECO O836; 仪器的生产厂家为美国 LECO 公司。水分含量的测试按照标准 GB/T 22660.2-2008, 其方法为重量法。粒度分析采用 Mastersizer 3000 型激光粒度分析仪。杂质阴离子测试的方法为离子色谱法, 取 0.1g ^7LiF 粉末置于 100 mL 的聚丙烯容量瓶中, 加入去离子水, 超声溶解后定容至 100 mL, 然后上机进行分析。使用的仪器为离子色谱仪; 仪器的规格型号为 ICS-1100; 仪器生产厂家为美国戴安公司。熔点测定使用的仪器 DSC/TGA 同步热分析仪, 规格型号为 SDT Q600; 仪器生产厂家为美国 TA 公司。

所有实验重复 3 次, 采用 origin 对实验数据进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 原材料分析及仪器设备材质要求

制得的 ^7LiF 纯度取决于很多的因素: 原材料的纯度、氟化试剂、氟化工艺以及后处理方法等。任何一步控制不当, 都有可能引入杂质。要制得核纯级的 ^7LiF , 必须先对所有涉及的原料进行分析, 包括 $^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、电子级氢氟酸、去离子水等, 确认质量合格后才进行氟化反应。经分析, 原料 $^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中 ^7Li 丰度为 99.963%, (要求 $\geq 99.95\%$), 各种金属杂质离子含量均 ≤ 1.0 ppm, S、Si 等元素含量 $< 0.01\%$, 符合核纯级 ^7LiF 制备要求。经离子色谱分析检测发现, 市售高纯氢氟酸一般均有较高含量的硫酸根离子, 而硫酸根离子很难在后续的熔盐制备工艺过程中除去。购自 Sigma-Aldrich 公司的 UPSS 级电子级氢氟酸 (含量 49%) 经分析符合制备要求, 各种金属杂质含量均小于 ≤ 0.1 ppb, 非金属及酸根离子含量 ≤ 10 ppb。超纯去离子水为实验室自制, 电阻率 18.2 M Ω .cm, 杂质离子低于检出限。由于氢氟酸的强腐蚀性, 氟化反应应用的反应仪器和管路设置, 以及后处理所需的过滤、洗涤装置, 均采取聚四氟材料或表面喷涂聚四氟材料制作, 有效避免了金属离子或玻璃仪器引入 Si 杂质造成的污染。

2.2 氢氟酸用量对 ^7LiF 质量的影响

氢氟酸起始浓度在很大的范围内对 $^7\text{LiOH}$ 氟化没有明显的影响, 但实验发现, 氢氟酸的起始质量浓度太大, 制备得到的 ^7LiF 过滤性能差, 产品干燥过程中易团聚结块。将质量浓度 49% 的电子级氢氟酸用去离子水稀释至 20% 后使用效果较好。

维持反应温度 80 °C, 采用质量浓度 20% 的氢氟酸, 改变氢氟酸加入量, 考察氢氟酸用量对 $^7\text{LiOH}$ 氟化率和 ^7LiF 氧含量的影响, 氟化后产品的含氧量见图 1。当添加等摩尔当量的氢氟酸时, 即摩尔比 $n(\text{HF}) : n(^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.0$, 反应不

完全,平衡 pH 值 7-8,产物中混有微量碱性杂质,氧含量偏高。从图 1 看出,当氢氟酸的用量大于理论用量时,⁷LiF 中的残余氧含量在 0.15% ~ 0.18% 之间。这说明⁷LiOH 与氢氟酸的反应进行得非常彻底,当氢氟酸过量时,氟化率基本维持不变。但太多过量的氢氟酸会使平衡 pH 值太低,容易使⁷LiF 反应生成⁷LiHF₂ 甚至⁷LiH₂F₃,降低⁷LiF 的收率^[19]。因此,氢氟酸用量为摩尔比 $n(\text{HF}) : n(^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.1$ 为宜。

⁷LiF 与过量氢氟酸反应方程式:⁷LiF + HF → ⁷LiHF₂

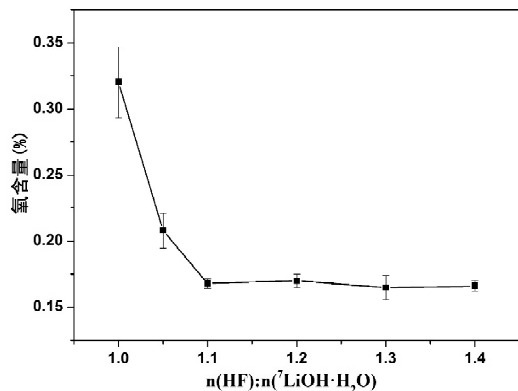


图 1 氢氟酸添加量对⁷LiF 中氧含量的影响

Fig. 1 Effect of hydrofluoric acid dosage on oxygen content of ⁷LiF

2.3 反应温度及时间对⁷LiF 质量的影响

氢氟酸质量浓度 20% 的条件下,加入量为 $n(\text{HF}) : n(^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.1$,滴加完成后升温进行氟化反应 2 h。考察反应温度对⁷LiOH 氟化率和⁷LiF 氧含量的影响(图 2)。提高反应温度一方面可以增大⁷LiF 的溶解度,降低溶液的相对饱和度,以便获得大的晶粒;另一方面又能减少杂质的吸附量。此外,升高溶液的温度,可以增加构晶离子的扩散速度,从而加快晶体的生长。由图 2 可知,随着反应温度升高,氟化率逐渐升高,当反应温度达到 80℃ 及以上时,氧含量降低至 0.17%,说明提高反应温度可在一定程度上加速氟化反应进程,降低⁷LiF 产物中氧含量。在 80 ~ 100 °C 范

围内,⁷LiF 的氧含量基本维持不变,但随着温度升高氢氟酸的挥发度会增大,因此选择氟化反应温度为 80-90℃ 为佳。

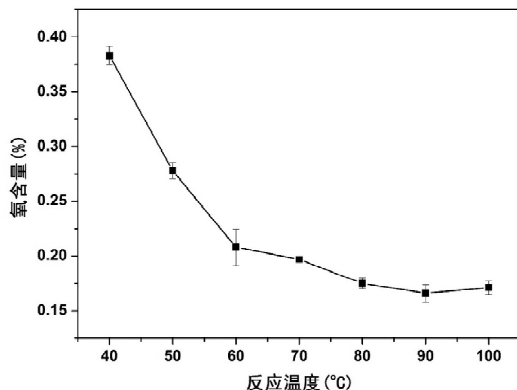


图 2 反应温度对⁷LiF 中氧含量的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on oxygen content of ⁷LiF

HF 滴加完后升温至 80 °C 进行氟化反应,考察不同反应时间对⁷LiF 产品氧含量的影响。当反应时间 < 2 h 时,产品中的氧含量较高,氟化率较低。而当反应时间 ≥ 2 h 时氟化率趋于稳定,再也没有明显的变化,说明氟化基本完全。所以,在氟化制备⁷LiF 的过程中需要充分的氟化反应时间才能保证产品高的氟化率和低的含氧量。

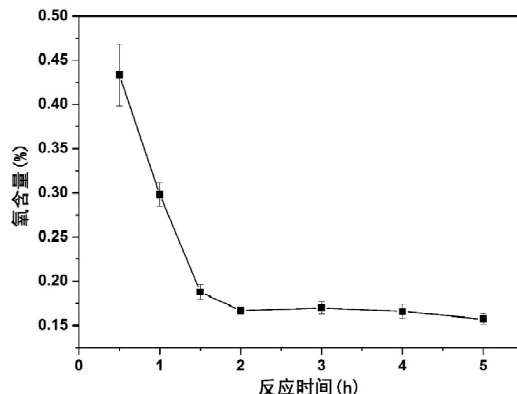


图 3 反应时间对⁷LiF 中氧含量的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on oxygen content of ⁷LiF

2.4 陈化时间对⁷LiF 质量的影响

维持质量浓度 20% 的氢氟酸,加入量为 $n(\text{HF}) : n(^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.1$,滴加完成后升温至

80℃进行氟化反应 2 h。氟化反应完成后,关闭搅拌和加热,自然降温至室温(约 25℃)进行陈化。考察陈化时间对反应生成的⁷LiF 粉体粒径大小及分布和过滤沉降性能的影响。从图 4 的粒径分布图看出,(a)、(b)、(c)、(d)依次陈化时间为 2 h、4 h、6 h 和 10 h,随着陈化时间延长,⁷LiF 粒径的逐渐长大。 d_{50} 值依次为 7.803 μm,8.375 μm,8.877 μm 和 11.60 μm。研究表明,陈化 10 h 以后⁷LiF

粉体粒径明显增大,并且分布均匀,易于沉降分离,过滤洗涤性能好,产品为分散性能良好的粉末。由于过滤损失减小等原因,⁷LiF 收率也略有增加,从 97.5% 逐渐增加至 99.0%。由于⁷Li 价格昂贵,这对后续规模化生产经济效益的提高是极其重要的。随陈化时间进一步延长,粉体粒径大小和收率趋于稳定。继续延长陈化时间,会影响生产效率,陈化时间宜控制在 10 h 左右。

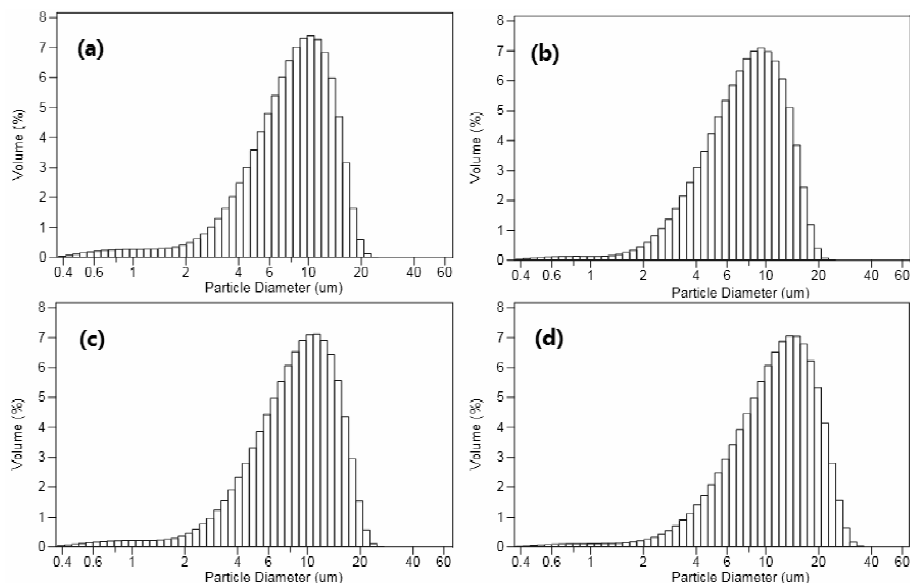


图 4 陈化时间对⁷LiF 粒径的影响:(a)2 h;(b)4 h;(c)6 h;(d)10 h

Fig. 4 Effect of aging time on particle size of ⁷LiF(a)2 h;(b)4 h;(c)6 h;(d)10 h

2.5 干燥条件对⁷LiF 质量的影响

金属氟化物干燥时常采用真空干燥,但干燥时要特别注意干燥的温度,因为金属氟化物在高温下容易水解生成氢氧化物,形成原理为 $MF + H_2O \rightarrow MOH + HF$ ($M = Li, Na, K$)。若直接进行高温(≥ 300 ℃)干燥将会引入 MOH 杂质,使金属氟化物产品纯度下降^[20]。因为升高温度使该平衡向右移动,减压抽真空将气体 HF 带走,将进一步加剧平衡向杂质 MOH 方向移动,所以为了避免以上情况的发生,在干燥时,应该选择在较低温度下进行。⁷LiF 中的水主要是在物质表面通过静电作用结合的吸附水,因该部分水与氟化物没有化学键合,除去它们相对比较容易。

将制备得到的⁷LiF 过滤、洗涤后,然后转移到托盘(衬四氟)中,放入真空烘箱中真空干燥 20 h 至恒重,考察干燥温度对⁷LiF 中氧含量的影响。在干燥时间 20 h 不变的情况下,随着干燥温度的升高,氟化锂中的氧含量逐渐降低,至 130℃ 氧含量降低至 0.17%,继续提高干燥温度,氧含量基本保持不变。100℃ 及以下温度干燥,产品中氧含量偏高。可能是水分在⁷LiF 中有包夹,较低的干燥温度不利于内部水分向外扩散。140℃ 以上的干燥温度会使能耗增加,也可能导致⁷LiF 水解使产品氧含量升高。因此,我们选择较优的干燥条件为 130℃,真空干燥 20 h。采用该工艺方法制备得到的氧含量明显低于市售高纯 LiF 产品(氧含

量约 0.8%),基本满足熔盐制备原料要求。通过后续熔盐制备过程中进一步净化除氧,氧含量可降低至 100 ppm 以下^[11]。

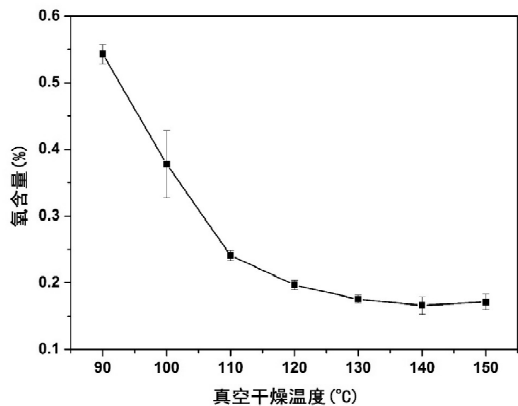


图 5 真空干燥温度对氧含量的影响

Fig. 5 Effect of vacuum drying temperature on oxygen content of ⁷LiF

2.6 核纯级的⁷LiF 检测结果

称取 20.00 g ⁷LiOH · H₂O,溶解后加入质量浓度 20% 的氢氟酸, n(HF) : n(⁷LiOH · H₂O) =

1.1,反应温度 80-90℃,反应时间 2 h,陈化时间 10 h,干燥温度 130 ℃,真空干燥 20 h,制备的⁷LiF 产率 ≥ 99.0%;纯度 ≥ 99.98%;总氧含量 ≤ 2000 ppm;⁷LiF 熔点 844-846 ℃(图 6);稀土元素低于检测限;各种杂质金属含量和酸根离子符合技术指标要求(表 2,3);⁷Li 和 F 主成分分析与理论值相符,⁷Li 丰度 >99.95%;⁷LiF 质量指标达到熔盐堆熔盐制备原材料要求。

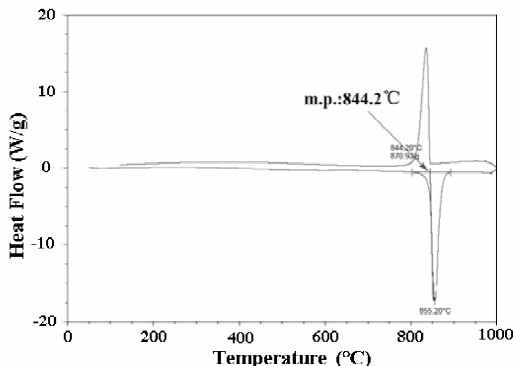


图 6 ⁷LiF 的 DSC 分析图

Fig. 6 DSC analysis of ⁷LiF

表 2 其他杂质元素含量

Table 2 Impurity element content

元素	含量(ppm)		标准偏差 (ppm)	元素	含量(ppm)		标准偏差 (ppm)
	检测值	MSR 标准值			检测值	MSR 标准值	
K	23.8	100	1.2	Ni	<1.0	25	0.07
Ca	2.3	100	1.2	Hg	<1.0	1	0.02
Si	39.8	100	0.9	Mg	<1.0	100	0.5
Mn	<1.0	20	0.04	Ba	1.1	50	0.1
Fe	7.3	100	0.8	Ti	<1.0	50	0.02
Co	<1.0	5	0.01	Al	52.5	150	0.3
V	<1.0	20	0.01	Zn	<1.0	10	0.02
Cd	<0.5	10	0.1	Sn	<1.0	50	0.03
Hf	<1.0	1	0.05	Pb	<5.0	20	0.02
Cr	<1.0	25	0.07	B	<1.0	5	0.05
Mo	<1.0	5	0.05	Ag	<5.0	5	0.01
W	<2.0	30	0.01	Cu	<1.0	50	0.01
Na	<10.0	500	1.6				

表3 阴离子杂质含量
Table 3 Anionic impurity content

无机阴离子	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
检测值(ppm)	<20	23.5	56.9	8
标准值(ppm)	150	50	100	10
标准偏差(ppm)	0.2	0.1	0.1	0.05

3 结论

采用⁷LiOH·H₂O 和电子级氢氟酸进行氟化

参考文献:

- [1] 江绵恒,徐洪杰,戴志敏. 未来先进核裂变能——TMSR 核能系统[J]. 中国科学院院刊,2012,27(3):366-374.
- [2] Delpech S, Cabet C, Slim C, et al. Molten fluorides for nuclear applications [J]. *Mater Today*, 2010, 13 (12): 34-41.
- [3] Waldrop M M. Nuclear energy: radical reactors [J]. *Nature*, 2012, 492(7427):26-29.
- [4] Khokhlov V, Ignatiev V, Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures [J]. *J Fluorine Chem*, 2009, 130(1):30-37.
- [5] Salanne M, Simon C, Turq P, et al. Heat-transport properties of molten fluorides; determination from first-principles [J]. *J Fluorine Chem*, 2009, 130(1):38-44.
- [6] Liu M, Saman W, Bruno F. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2012, 16(4):2118-2132.
- [7] Shaffer J H. Preparation and handling of salt mixtures for the molten salt reactor experiment [R]. ORNL 4616, 1-45.
- [8] 宗国强,陈博,张龙,等. FLiNaK 熔盐的制备[J]. 核技术, 2014, 37(5):050604-1-050604-6.
- [9] 宗国强,肖吉昌. 氟化物熔盐的制备及其应用进展[J]. 化工进展, 2018, 37(7):2455-2472.
- [10] Zong G, Cui Z H, Zhang Z B, et al. Facile preparation of highly pure KF-ZrF₄ molten salt [J]. *Heat Mass Transfer*,

反应,通过优化反应条件,高收率制备得到了核纯级⁷LiF。制备的⁷LiF 产率 ≥ 99.0%; 纯度 ≥ 99.98%; 总氧含量 ≤ 2000 ppm, 质量指标达到熔盐堆熔盐制备原材料要求,为后续的每批 30 kg 级⁷LiF 规模化放大制备提供了重要技术依据和参考。

致谢:感谢中国科学院上海应用物理研究所和中国科学院上海有机化学研究所材料测试组赵巧玲老师在分析测试方面提供的帮助,感谢郝菲博士后对本文英文摘要的修正。

- [11] Zong G, Zhang Z B, Sun J H, et al. Preparation of high-purity molten FLiNaK salt by the hydrofluorination process [J]. *J Fluorine Chem*, 2017, 197:134-141
- [12] 左勇,申森,谢雷东,等. SOM 电解法对氟盐冷却剂进行在线净化的研究 [J]. 核技术, 2020, 43(11): 110301-1-110301-10.
- [13] 张磊,林如山,陈辉,等. NaCl-KCl 熔盐体系电解制备金属铯工艺研究 [J]. 原子能科学技术, 2020, 54(12): 2306-2313.
- [14] 于剑昆. 高纯氟化锂的合成工艺进展 [J]. 无机盐工业, 2011, 43(5):15-17.
- [15] 刘海霞. 氟化锂生产工艺研究进展 [J]. 轻金属, 2011, (3):11-13
- [16] 舒伟锋,高月,邓支华,等. 超纯高活性电池级氟化锂的制备方法 [J]. 现代化工, 2017, 37(2):141-143.
- [17] 中华人民共和国工业和信息化部. 高纯工业品氟化锂 [S]. HG/T 4507-2013.
- [18] 李兵,梁帮宏,苏冬萍,等. HR-ICP-MS 测定高纯镍金属中的微量元素杂质 [J], 化学研究与应用, 2019, 31(7):1397-1400.
- [19] Frevel L K, Rinn H W. The crystal structure of LiHF₂ [J]. *Acta Crystallogr*, 1962, 15, 286.
- [20] 韩汉民. 金属氟化物的纯化方法 [J]. 河北化工, 1998, (1):43-44.

(责任编辑 曾红梅)