

Inovace vzdělávání v chemii na PŘF MU
 Projekt CZ.1.07/2.2.00/07.0436 v rámci OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
 předmět „Trendy v analytické chemii“

Čisté prostory Čisté laboratoře

Laboratoře pro stopovou analýzu

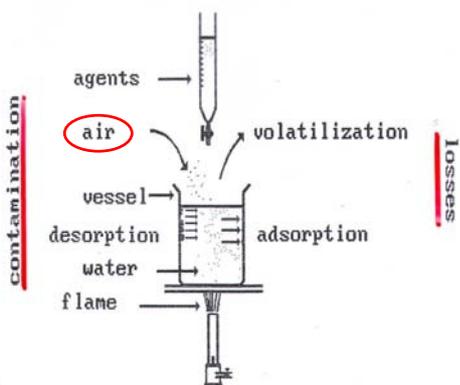
Bohumil Dočekal
 Ústav analytické chemie AVČR, v.v.i., Brno



Problematika stopové a ultrastopové prvkové analýzy

- hlavní a minoritní složky $10^0 - 10^{-2} \%$
- stopové příměsi $\approx 10^{-4} \%$ (ppm)
- ultrastopové příměsi $\leq 10^{-7} \%$ (ppb)

Zdroje kontaminace a ztráty analytu

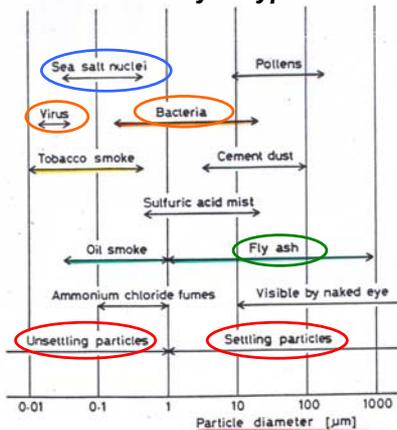


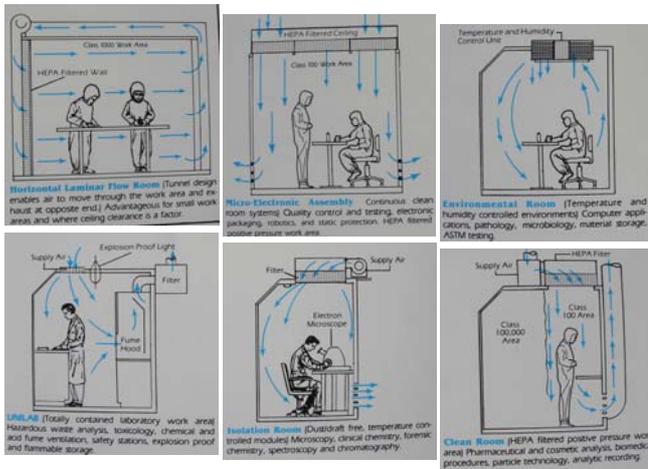
Zastoupení prvků v zemské kůře

Element	%	$10^{-2} \%$	$10^{-3} \%$	$10^{-4} \%$	$10^{-5} \%$
O	46,4	Ti 57	Ni 7	Th 9	J 5
Si	28,2	H 14	Zn 7	Sm 6	Tl 4,5
Al	8,2	Mn 10	Ce 6	U 2,7	Cd 2
Fe	5,6	P 10	Co 2,5	Sn 2	Hg 1,8
Ca	4,2	S 2,6	Li 2	Ta 2	Bi 1,7
Na	2,4	C 2,0	N 2	As 1,8	Ag 0,7
Mg	2,3	Zr 1,6	Pb 1,2	Mo 1,5	Se 0,5
K	2,1	Cl 1,3	B 1	W 1	Au 0,04

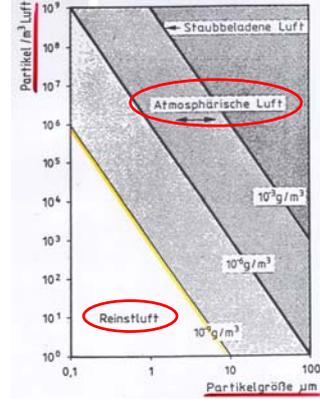
R. S. Taylor, Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1273 (1964)

Velikost částic některých typů aerosolů

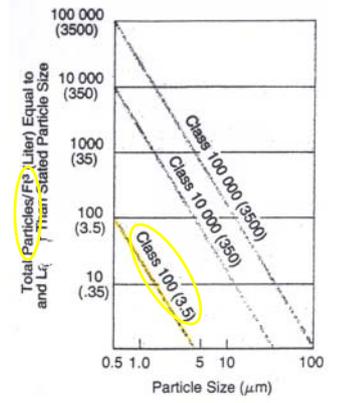




Vztah mezi počtem částic v objemové jednotce znečištěného vzduchu a jejich hmotnostní koncentrací



Limity přípustné distribuce velikosti částic dle US Federal Standard 209b



Třídy čistoty dle norem US Federal Standard 209b a VDI 2083, list I

Die Reinheitsklassen gemäß den Festlegungen des US Federal Standard 209b sowie von VDI 2083, Blatt 1.

Reinheitsklasse		maximal zulässiger Staubpegel			
US Fed. Std. 209b	VDI 2083 Bl. 1	Teilchen pro l³ Luft >= 0,5 µm	Teilchen pro m³ Luft >= 5 µm	Teilchen pro m³ Luft >= 0,5 µm	Teilchen pro m³ Luft >= 5 µm
100	3	100	< 10*	4 x 10³	—**
1 000	4	1 000	< 10*	4 x 10⁴	0,03 x 10⁴
10 000	5	10 000	70	4 x 10⁵	0,03 x 10⁴
100 000	6	100 000	700	4 x 10⁶	0,03 x 10⁴

* aus statistischen Gründen nicht bewertet

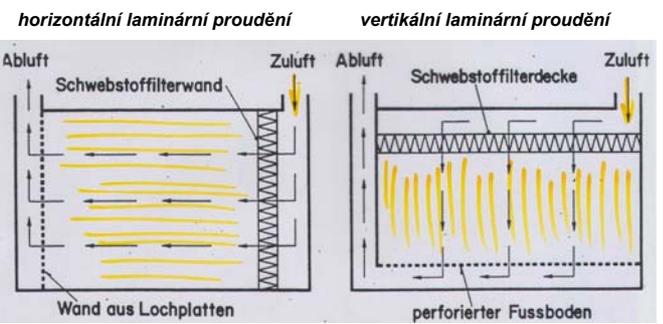
Lösungsvorschlag für einen erweiterten, den heutigen und den voraussehbaren Bedürfnissen der Reinraumtechnik entsprechenden US Federal Standard 209b.

Reinheitsklasse nach		Partikel pro Kubikfuß			
VDI 2083 Blatt 1	US Fed. Std. 209b	>= 0,02 µm	< 0,1 µm	>= 0,5 µm	>= 5 µm
0*	0,1*	10²	3 x 10⁸	10¹-1**	***
1*	1*	10³	3 x 10⁹	10²-1**	***
2*	10*	10⁴	3 x 10¹⁰	10³-1**	***
3	100	****	3 x 10¹¹	10⁴-1**	***
4	1 000	****	****	10⁵-1**	7 x 10⁴
5	10 000	****	****	10⁶-1**	7 x 10⁵
6	100 000	****	****	10⁷-1**	7 x 10⁶

* Neue Reinheits- bzw. Partikelgrößenklassen
 ** Angabe nur sinnvoll zum Zweck der Klassendefinition (siehe auch ***)
 *** Angabe aus statistischen Gründen für Messzwecke nicht sinnvoll
 **** Angabe nicht relevant für die Festlegung von Reinheitsanforderungen



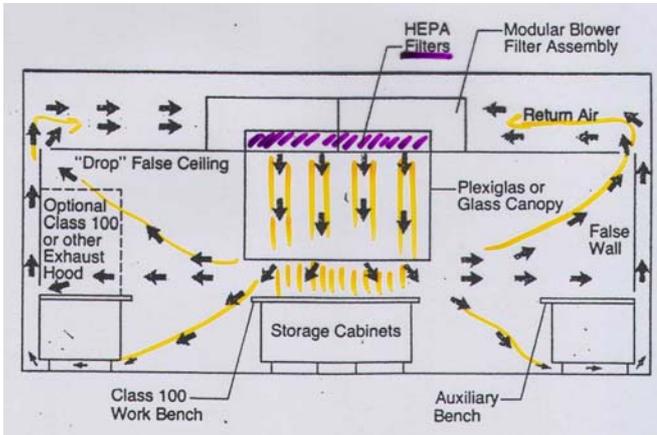
Režim proudění vzduchu v čistých prostorech



filtry umístěny ve stěně, vzduch vyměňován neturbulentním pásem vzduchu přes děrovanou protilehlou stěnu

filtry umístěny ve stropu, vzduch vyměňován vzdušnou neturbulentní sprchou a odtahován děrovanou podlahou

Průřez čistým prostorem a jeho vybavením / pracovišti
Schéma proudění vzduchu

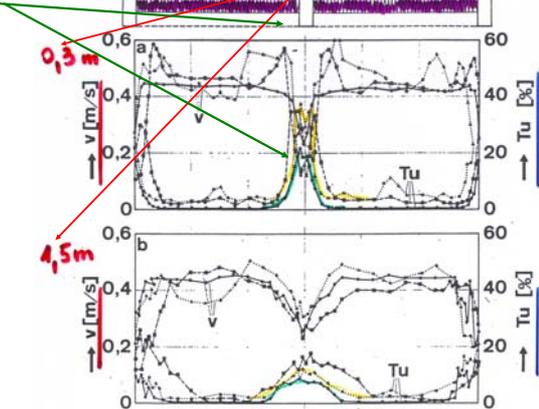


Koncepce čistého prostoru

- účel (pro jaké operace ?, ochrana výrobku/vzorku, ochrana personálu, resp. obojí – provoz mikroelektronického, farmaceutického průmyslu, speciální laboratoře pro stopovou analýzu a klinickou biochemii, operační sály)
- operace (vážení, příprava vzorku, rozklad vzorku, měření, chirurgický zákrok)
- jednotlivá pracoviště (třída čistoty, priorita operací, GLP/GMP, ocenění rizika kontaminace/ohrožení obsluhy)
- hospodárnost provozu (spotřeba energie na topení/chlazení, zvlhčování, recirkulace vzduchu, odvod balastního tepla a toxických výparů/zplodin)
- technologie (čistota vzduchu, počet výměn vzduchu v místnosti za určitou dobu, filtrace vzduchu, řízení teploty/vlhkosti vzduchu, odvod balastního tepla z technologií, odtah nebezpečných zplodin, prostorové možnosti, servisní prostory, mezioperační sklady, přetlakový režim a tlakový spád mezi jednotlivými součástmi čistých provozů)

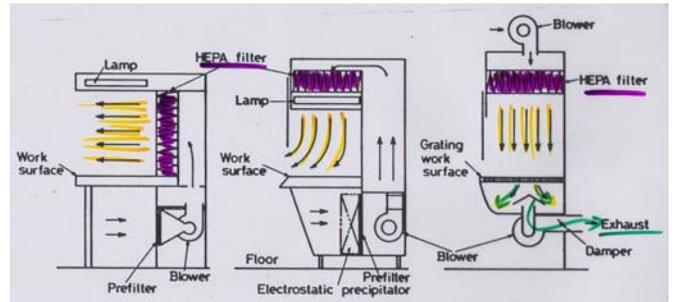
Aerodynamické poměry v proudícím vzduchu

rychlostní a turbulentní profily pod filtry v různých vzdálenostech od filtru bez a s usměrňovací proudění



Laminární boxy /digestoře (flow box, clean bench)

s integrovanými HEPA filtry a popř. odtahy



horizontální laminární box

vertikální laminární box bez ochrany obsluhy

vertikální laminární box s ochranou obsluhy a odtahem škodlivin

Laminární boxy /digestoře

BIOFUME HOOD



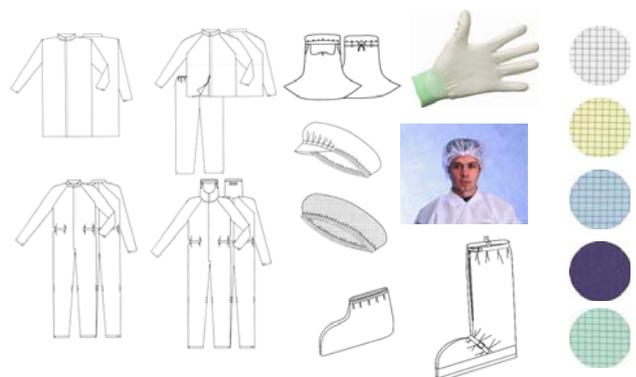
vertikální laminární box

vertikální laminární box se závěsem

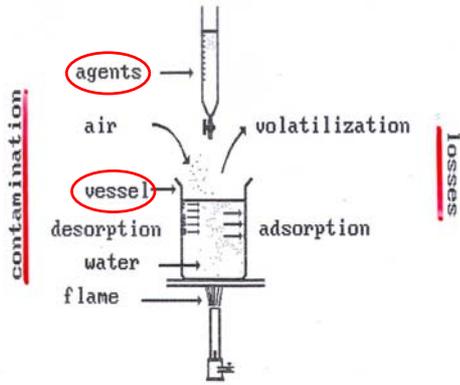
Oblečení – speciální oděvy

CLEANTEX®

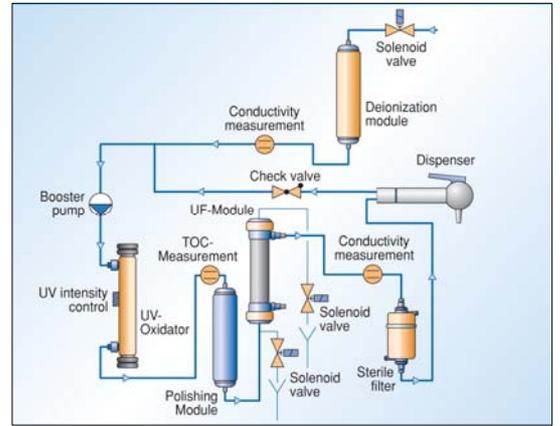
pláště, kombinézy, dvoudílné oděvy, kapuce, čepice, sítky, návleky na obuv ...



Zdroje kontaminace a ztráty analytu



Příprava a distribuce čisté vody

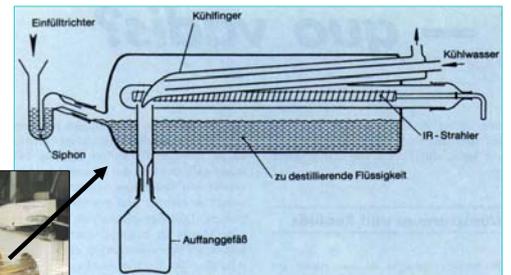


Kvalita čisté vody



Type* Ultra Clear ...		-	UV	plus	UV plus	UV TM	UV plus TM
Ultrapure water specifications							
Output** up to	l/min	2	2	2	2	2	2
Conductivity at 25° C	µS/cm	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055
Resistivity at 25° C	MΩ-cm	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
TOC	ppb	5-10	<1	5-10	<1	<1	<1
DNase, RNase, DNA		-	-	-	free	-	free
Bakteria	cfu/ml	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Endotoxins	EU/ml	-	-	<0.001	<0.001	-	<0.001
Particles > 0.1 µm	per ml	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Feed water specification							
Feed water pressure	bar	0.1-5	0.1-5	0.1-5	0.1-5	0.1-5	0.1-5
Feed conductivity	µS/cm	<20	<20	<20	<20	<20	<20
TOC	ppb	<50	<50	<50	<50	<50	<50

Příprava čistých kyselin popř. organických rozpouštědel „podvarovou“ (subboil) destilací



Příprava čistých kyselin (HF) „podvarovou“ destilací

Teflon
Fluoro Polym

Design

- 1 Distillation vessel out of PTFE
- 2 Fluid to be distilled
- 3 Funnel tube with siphon
- 4 Heating radiator coated with PTFE
- 5 Thermosensor
- 6 Cooling bar with water connections
- 7 Cooling bar for distillate
- 8 Outlet tubing with dust protection
- 9 Locking stopper

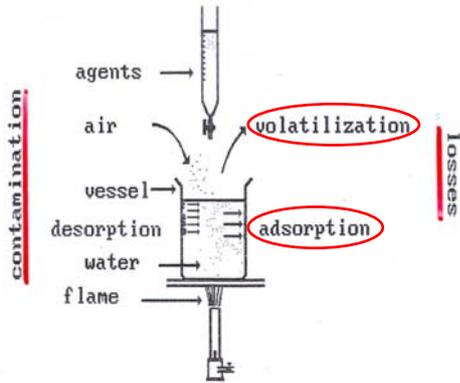
Technical Data:
Volume: max. 500 ml
distilling performance depending on fluid and heating rate max. 20 – 40 ml/h
heating radiator: 0 – 300°C, 2 x 150 Watt
dimensions: h x w x d 320 x 450 x 180 mm

Labortechnik

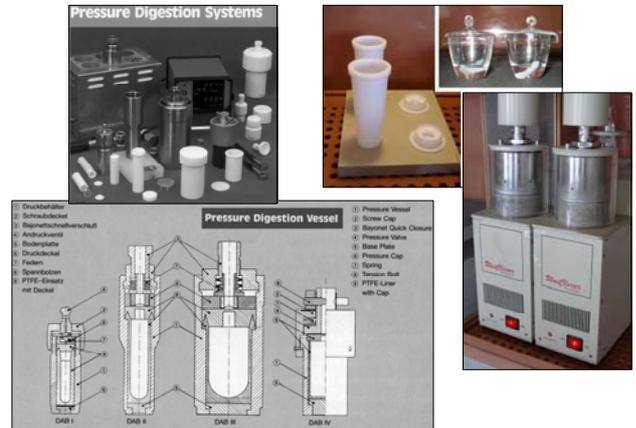
Nečistoty v kyselině dusičné (ppb)

element	acid from sub-boiling still	A.C.S. reagent grade acid	commercial high purity
Pb	0.02	0.2	0.3
Tl	—	0.2	—
Ba	0.01	8	—
Te	0.01	0.1	—
Sn	0.01	0.1	1
In	0.01	—	—
Cd	0.01	0.1	0.2
Ag	0.1	0.03	0.1
Sr	0.01	2	—
Se	0.09	0.2	—
Zn	0.04	4	8
Cu	0.04	20	4
Ni	0.05	20	3
Fe	0.3	24	55
Cr	0.05	6	130
C	0.2	30	30
K	0.2	10	11
Mg	0.1	13	—
Na	1	80	—

Zdroje kontaminace a ztráty analytu



Rozklad vzorků v tlakových nádobách



Rozklad vzorků v tlakových nádobách

UltraWave (Milestone, Italy)

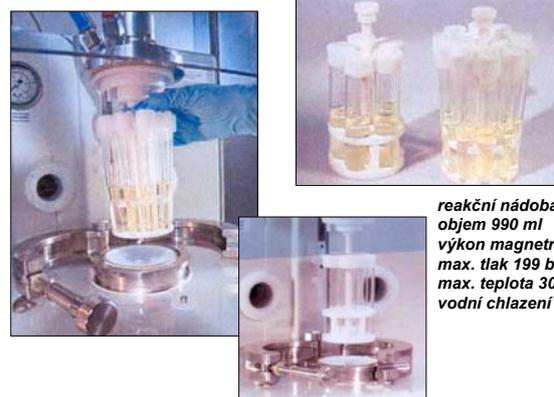
UltraWAVE

Transforming Microwave Digestion



Rozklad vzorků v tlakových nádobách

UltraWave (Milestone, Italy)



Rozklad vzorků v tlakových nádobách

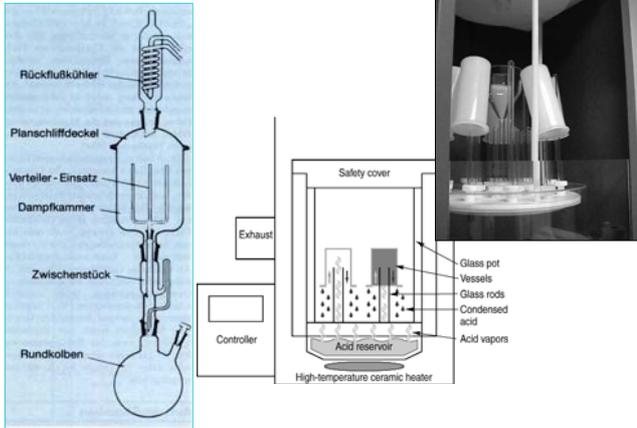
UltraWave (Milestone, Italy)



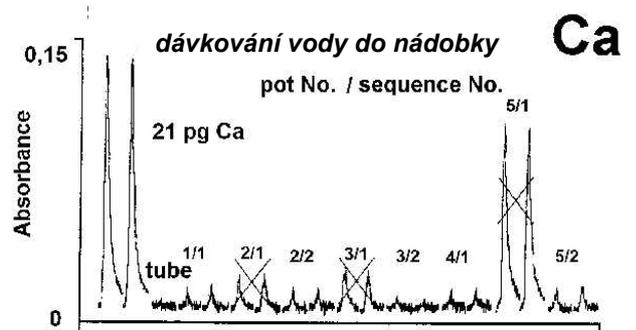
Materiály

Material	Maximum service temperature (°C)	Poor chemical resistance [16] to	Permeability
Pyrex* (borosilicate glass)	600	Hydrofluoric acid, Conc. phosphoric acid, Sodium hydroxide solution	None
Vycor** (high-silica glass)	900	Hydrofluoric acid, Conc. phosphoric acid, Sodium hydroxide solution	None
Vitreous silica	1100	Hydrofluoric acid, Conc. phosphoric acid, Sodium hydroxide solution	None
Platinum	1500	Aqua regia	None
Glassy carbon [17]	600	None	None
Polyethylene	80 (High-pressure process) 110 (Low-pressure process)	Organic solvents, Conc. nitric acid, Conc. sulfuric acid	Permeable
Polypropylene	130	Organic solvents, Conc. nitric acid, Conc. phosphoric acid, Sodium hydroxide solution	Permeable
Teflon (polyfluorocarbon)	250	None	Permeable

Čištění nádobí



Kontaminace – slepé pokusy



Inovace vzdělávání v chemii na PĚF MU

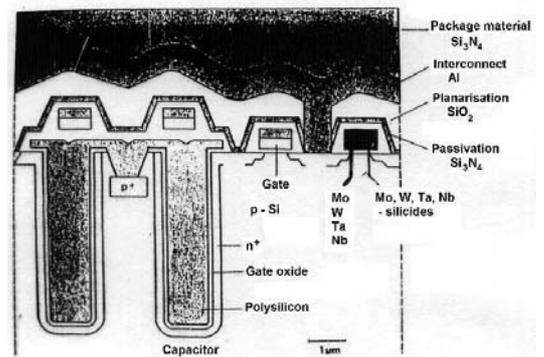
Projekt CZ.1.07/2.2.00/07.0436 v rámci OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost
předmět „Trendy v analytické chemii“

Přímá analýza pevných vzorků Elektrotermickou AAS

Bohumil Dočecal
Ústav analytické chemie AVČR, v.v.i., Brno



Schéma mikroelektronické cely a její materiály



kovy ve VLSI-technologie (gate material)
6N high purity molybden (99.9999 %)
(sputtering targets pro plasmovou technologii)

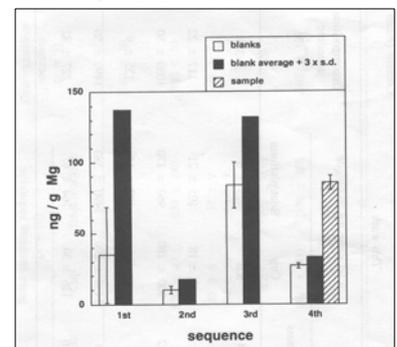
požadavky:

- „těžké kovy“ (Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn ...) - max. 10^2 ppb (junction leaks)
- mobilní ionty (Li, Na, K, Mg, Ca ...) - max. 10^1 ppb (additional doping effects)
- radioaktivní specíe (U, Th ...) - pod 10^0 ppb (ionization effects)

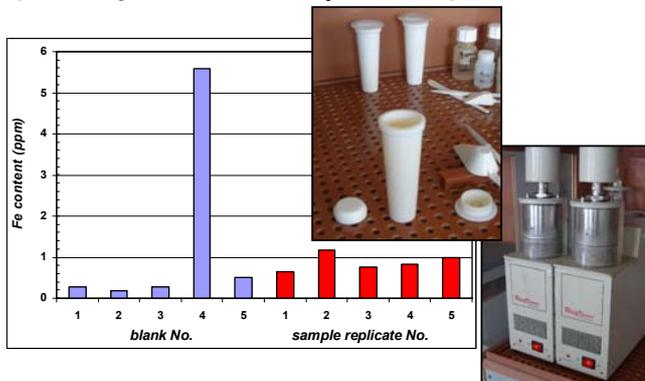
Příklad - stanovení Mg v hp Mo, hp MO_3

rozklad na mokré cestě v $HNO_3 + H_2O_2$ v laminárním boxu třídy čistoty 100, $n = 5$

LODs (ppb)	
Ca	500
K	200
Mg	100
Na	200

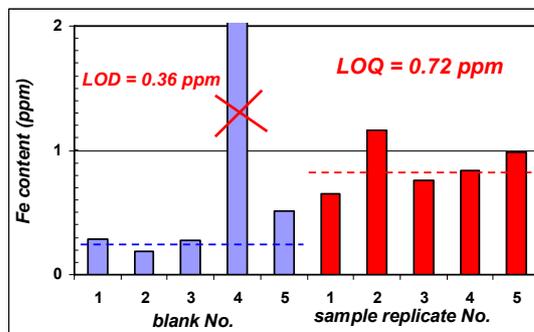


stanovení kritických nečistot v kyselině tereftalové
(rozklad: 0.2 g vzorku + 3 ml konc. HNO₃ / 10 ml roztoku)



stanovení kritických nečistot v kyselině tereftalové
po vyloučení odlehlých hodnot – výsledek 0.56 ± 0.22 ppm Fe

blank: 0.32 ± 0.12 ppm sample: 0.88 ± 0.18 ppm



Požadavky na čistotu TiO₂

čistota pro potravinářské technologie, farmacii, kosmetiku
aditiva do cigaretových papírků a viskosových vláken, atd.

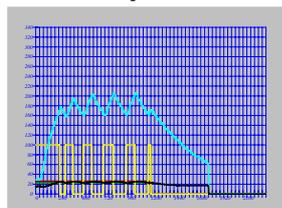
Maximální obsah stopových prvků podle Evropských norem

koncentrace nečistoty v mg/kg (ppm)

Typ produktu	As	Cd	Cr	Hg	Pb	Sb	Zn
food	3	1	20	1	10	50	50
pharma	3	0.5	10	0.5	10	50	5
paper	3	1	20	1	10	50	50
paper fine	3	1	20	1	10	50	50
fiber	3	1	20	1	10	mod. Sb ₂ O ₃	50

rozklad vzorku

0.2 g TiO₂ + koncentrované kyseliny
3 ml HF, 4 ml H₂SO₄, 1 ml H₂O₂
finální objem: 10 ml



T, p, P - záznam



Uniclever microwave digestion unit
(Plazmatronika, Wrocław, Poland)
20 min, výkon 100 W (max. 2.6 MPa, 250°C)

**Koroze grafitových součástí atomizátoru
kyselinou sírovou a fluorovodíkovou**

Rozklad vzorku:

0.2 g TiO₂ + koncentrované kyseliny
3 ml HF, 4 ml H₂SO₄, 1 ml H₂O₂
finální objem: 10 ml
alíkvoty vzorku: 10 μl



lodička



dýmy vycházející z atomizátoru

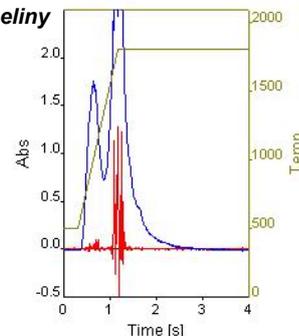
**Spektrální interference vyvolané
kyselinou sírovou a fluorovodíkovou**

Rozklad vzorku:

0.2 g TiO₂ + koncentrované kyseliny
3 ml HF, 4 ml H₂SO₄, 1 ml H₂O₂
finální objem: 10 ml
alíkvoty vzorku: 10 μl

Sb 217.6 nm
dávkováno: 2.5 μl
(LOD > 5 ppm)

podobné výsledky pro
As 193.7 nm
dávkováno: 5 μl
(LOD = 25 ppm)



- **dávkování suspenzí (slurry sampling)**

- práškovité vzorky
- příprava reprezentativních suspenzí (1-5%)
- rozložení aglomerátů ultrasonikací
- homogenizace a stabilizace suspenze během odběru/dávkování alikvotů
- dávkování mikropipetami nebo běžnými automatickými dávkovači

- **dávkování pevných vzorků (true direct sampling)**

- různé typy nosičů vzorku (miniaturní lodíčky, kelímky, platformy)
- vážení vzorku
- vnesení do atomizátoru (manuální, robotizované)

- **dávkování suspenzí**

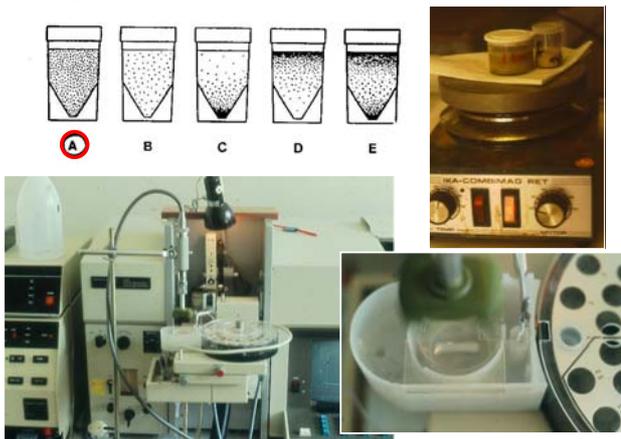
- měření reálných slepých pokusů v dispersním mediu, možnost řídit úroveň slepých pokusů
- detekční limity lze výrazně snížit

Příklad - analýza hp MoO₃

LOD (ppb)		
Analyt	rozklad	suspenze
Ca	500	2
K	200	1
Mg	100	0.5
Na	200	1

B.Dočekal, V.Křivan: Determination of trace elements in high purity molybdenum trioxide by slurry sampling ETAAS. - *J.Anal.Atom.Spectrom.*, 8, 637-641 (1993).

homogenizace a stabilizace suspenze

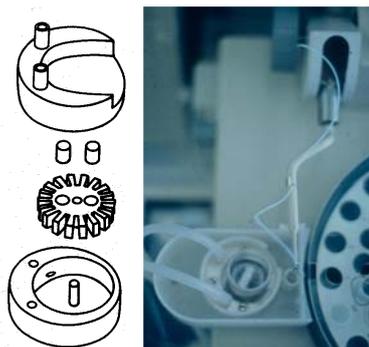


Miniaturní míchačka

turbínka poháněná vzduchem nebo vodou

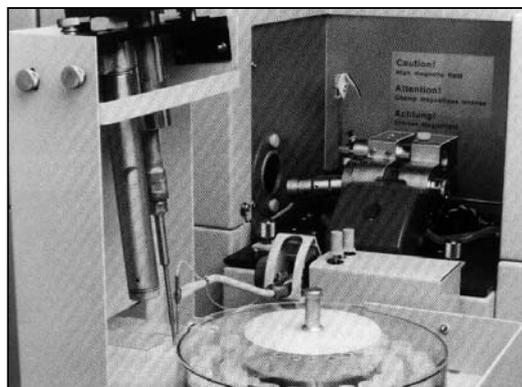
magnetické válečky

modifikace nosiče nádobek



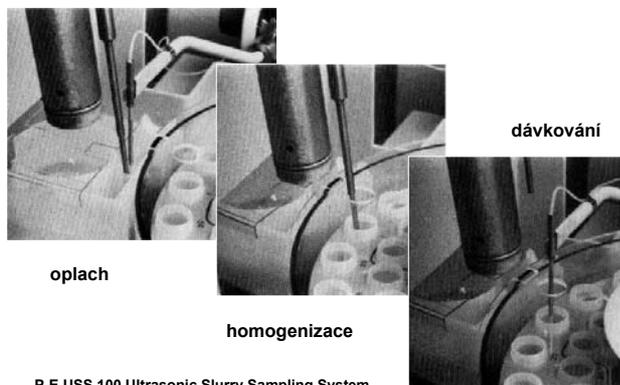
B.Dočekal, A simple stirring device for slurry sampling technique in electrothermal atomic absorption spectrometry - *J.Anal.Atom.Spectrom.*, 8, 763-764 (1993)

homogenizace suspenze ultrazvukem (ultrasonication)



P-E USS 100 Ultrasonic Slurry Sampling System

homogenizace suspenze ultrazvukem (ultrasonication)



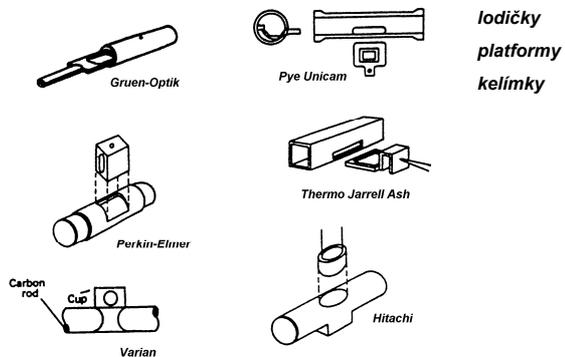
oplach

homogenizace

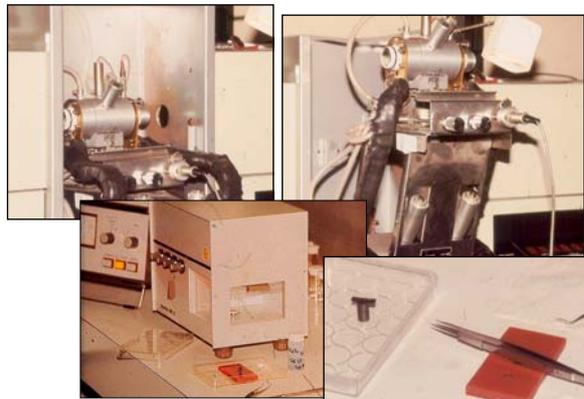
dávkování

P-E USS 100 Ultrasonic Slurry Sampling System

• **přímé dávkování/vnášení pevného vzorku - historie**

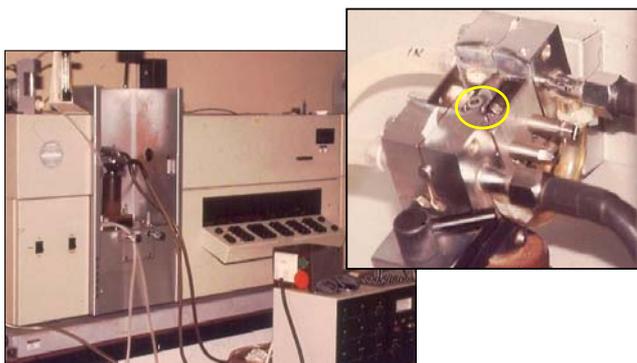


• **přímé dávkování/vnášení pevného vzorku - historie**



B.Docekal, V.Krivan : Determination of trace impurities in powdered molybdenum metal and molybdenum silicides by solid sampling GFAAS. - *Spectrochim. Acta* 50B, 517-526 (1995).

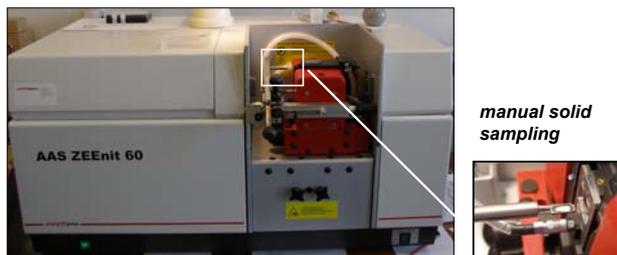
• **přímé dávkování/vnášení pevného vzorku - historie**



B.Docekal, V.Krivan : Determination of trace impurities in powdered molybdenum metal and molybdenum silicides by solid sampling GFAAS. - *Spectrochim. Acta* 50B, 517-526 (1995).

• **přímé dávkování/vnášení pevného vzorku**

3-field mode Zeeman-effect BG-correction system



Detail dávkovacího zařízení SSA 6 s manuálním ovládním v pozici stand-by



analytikjenaAG

Lodička se vzorkem



přímé dávkování/vnášení pevného vzorku

analytikjenaAG

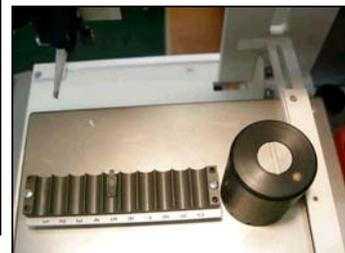


nosič vzorku

robotický měnič vzorků s integrovanou mikrováhou a přenosem dat

robotický měnič vzorků s integrovanou mikrováhou a přenosem dat

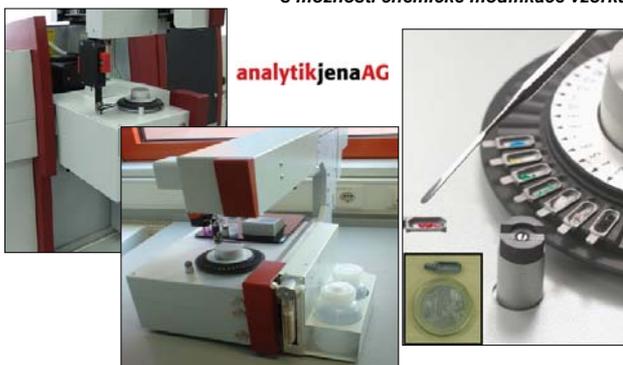
analytikjenaAG



Nový robotizovaný systém SSA 600

s možností chemické modifikace vzorku

analytikjenaAG



Automatizovaný systém s 84 pozicemi a integrovanou mikrováhou, automatickým dávkovačem kapalin (standard, modifikátor), integrovaná stanice pro oplachování

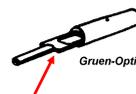
insertion of solid samples

How to manage blanks ?

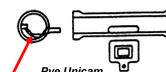
boats

platforms

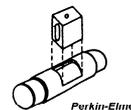
cups



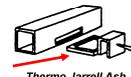
Gruen-Optik



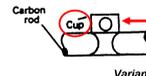
Pye Unicam



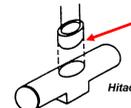
Perkin-Elmer



Thermo Jarrell Ash

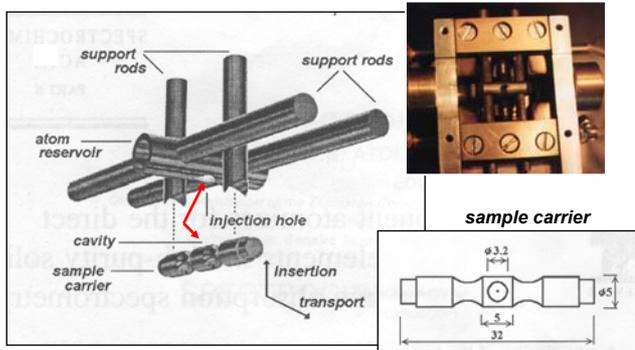


Varian

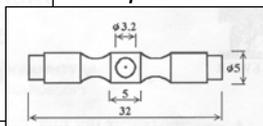


Hitachi

New design of the two-component atomizer for solid sample analysis



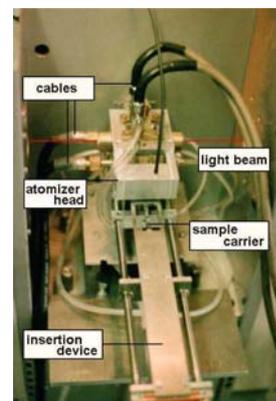
sample carrier



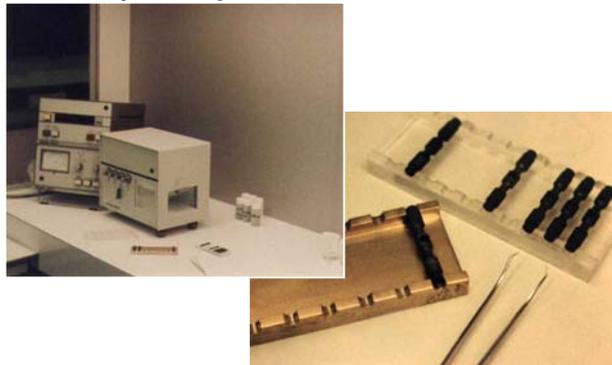
B.Dočekal: A new design of the two-component atomizer for the direct determination of medium and volatile elements in high-purity solid refractory metals by electrothermal atomic absorption spectrometry. - *Spectrochim. Acta, Part B*, 53B, (1998) 427-435.

New design of the two-component atomizer for solid sample analysis

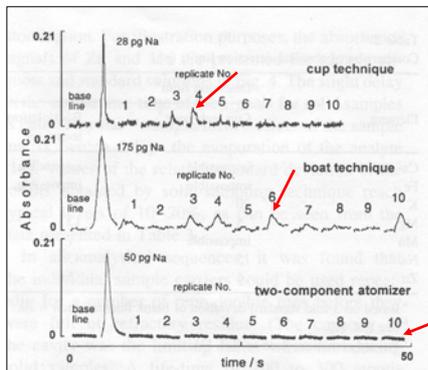
Direct Solid Sampling AAS



New design of the two-component atomizer for solid sample analysis



**true insertion of solid samples - contamination problems
two-component versus conventional atomizers**



LODs		
Elem.	abs. (pg)	in Mo* (ppb)
Ca	13	0.3
K	3.4	0.04
Mg	0.75	0.05
Mn	12	0.15
Na	1.8	0.03
Zn	6	0.06

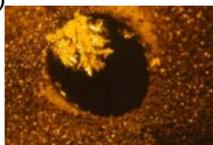
* Max. sample portion of 50 mg

“Problems” of direct solid sampling AAS ?

refractory matrix, “heavy” matrix (Al, Si ...) that cannot be removed during pyrolysis step or clean-out step

consequences:

- build up of residue - atomizer should be cleaned, exchanged, otherwise analytical tube lifetime is significantly reduced, interference in beam path, matrix modification is less efficient
- spectral interference - high background attenuation, structured spectra of background, occurrence of systematic errors, optimization procedure is more difficult, sophisticated instrumentation is necessary to obtain reliable data (Zeeman-effect BG-correction system, HR CS AAS)



- refractory matrix build up of residue vs. clean out temperature

TiO₂ samples



high temperature treatment

above 2000°C
formation of Ti-carbide phase, maximum boat life time 30 runs due to creeping effect of the TiO₂-TiC-liquid phase (m.p. 1855°C)



low temperature treatment

below 1900°C
tube and boat life time >1200 runs



B.Dočekal, B.Vojtková: Determination of trace impurities in titanium dioxide by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry - Spectrochim. Acta, Part B., 62 /3/ 304-308 (2007).

- refractory matrix

is it possible to vaporize/atomize the analyte from the refractory matrix ?!! boiling, decomposition points are very high

Mo - radiotracer study

MoO₃ spiked with tracers reduced in hydrogen atmosphere some of the analytes are excluded from the crystal lattice to the surface and can be subsequently atomized



Percentage of residual analyte

temp.°C	%	analytes
2100	< 2	Na, K, Cu
2300	< 5	Rb, Cs, Zn
2500	<10	Sr
2700	<10	Ba
>10		As,Co,Cr,Fe,Ni

B.Dočekal, V.Krivan : Determination of trace impurities in powdered molybdenum metal and molybdenum silicides by solid sampling GFAAS. - Spectrochim. Acta 50B, 517-526 (1995).

- refractory matrix

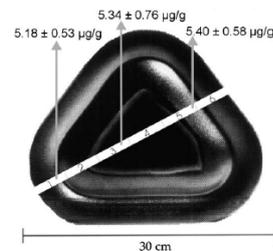
is it possible to analyze compact pieces of the refractory matrix ?!!

Interaction of the sample with additives (graphite)

Example

titanium - sputtering target

sample is cut, etched, mixed with C, titanium reacts during atomization step exothermally with graphite forming carbide, analytes are released and measured

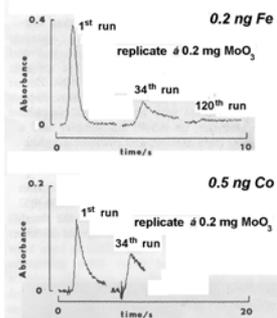
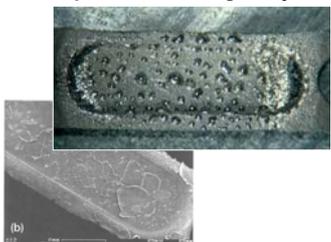


H.M.Dong, V.Krivan : A solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry method for direct determination of silicon in titanium pieces - J.Anal.Atom.Spectrom. 18, 367-371 (2003).

- **refractory matrix**
build up of residue - atomizer should be cleaned, exchanged, otherwise analytical tube lifetime is significantly reduced, interference in beam path

Example

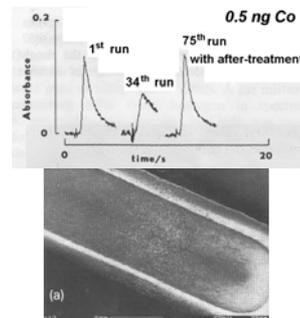
120 replicates, \pm 0.2 mg MoO₃



B.Docekal, V.Krivan: Halogen assisted cleaning after-treatment in graphite furnace a.a.s. for analysis of molybdenum based materials. - *Anal.Chim.Acta* 279, 253-260 (1993)

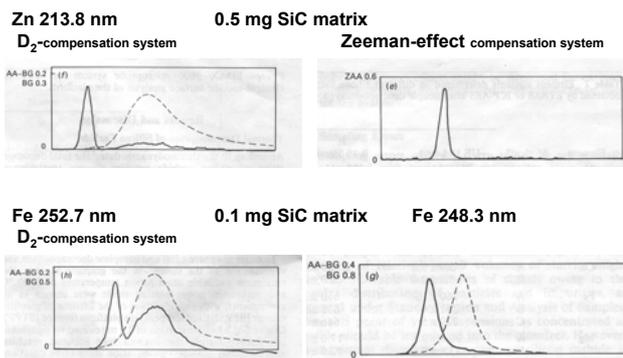
- **refractory matrix**
removal of matrix - atomizer should be cleaned / boat changed
Freone - assisted after-treatment - volatilization of matrix residue
chemical modification in gaseous phase

Furnace & gas program step	gas composition
drying	argon
pyrolysis	argon + hydrogen
atomization	argon + hydrogen
cool-down	argon
after-treatment at specific temperature	argon + Freone (CCl ₄ , CF ₄ , ...)
blow-out	argon + hydrogen
clean-out	argon
cool-down	argon

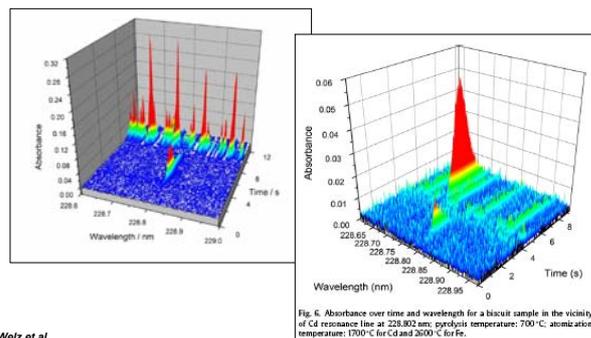


B.Docekal, V.Krivan: Halogen assisted cleaning after-treatment in graphite furnace a.a.s. for analysis of molybdenum based materials. - *Anal.Chim.Acta* 279, 253-260 (1993)

- **spectral interference**



SSA 600 assisted insertion of solids & HR CS AAS



B.Welz et al.

Lisia M.G. dos Santos, Rennan G.O. Araujo, Bernhard Welz, Silvana do C. Jacob, Maria Goreti R. Vale, Helmut Becker-Ross: *Talanta* 78 (2009) 577-583

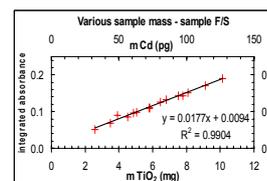
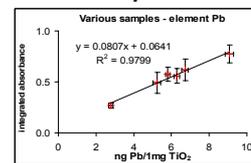
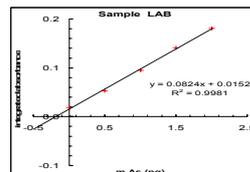
“Problems” of direct solid sampling AAS ?

- **calibration**
lack of standards, RMs, CRMs, preparation of standards is complicated or even impossible
consequences:
- occurrence of systematic errors
- **homogeneity of the sample**
lack of information about the homogeneity (distribution of the impurities in the sample), what portion of the sample is representative for the reality
consequences:
- bad reproducibility, occurrence of systematic errors

Calibration

TiO₂ samples
standard addition method

method of internal laboratory reference samples



Calibration

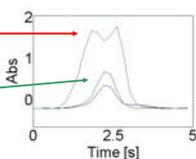
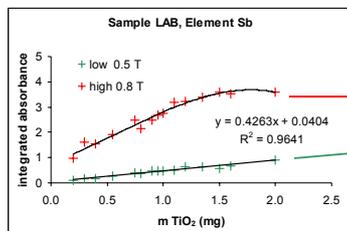
Zeeman effect 3-field dynamic mode

analytikjenaAG

high value 0.8 T

low value 0.5 T

TiO₂ LAB 1.4 mg

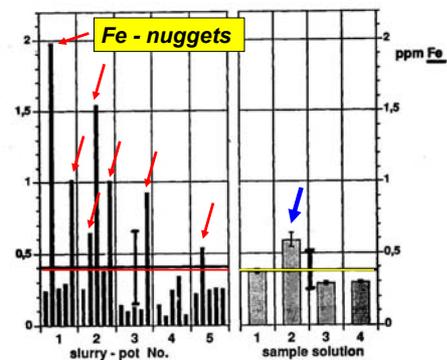


• homogeneity – „fractionation“ study

aliquots

slurry –
0.2 mg MoO₃

dissolution –
0.5 g MoO₃



B.Dočekal, V.Krivan: Determination of trace elements in high purity molybdenum trioxide by slurry sampling ET AAS. - *J.Anal.Atom.Spectrom.* 8, 637-641 (1993).

iac
brno

Bohumil Dočekal
Institute of Analytical Chemistry, Czech Academy of Sciences v.v.i.
Veveří 97, CZ 60200 Brno, Czech Republic
e-mail: docekal@iach.cz