



WHITEPAPER

Herstellung ultrareiner Säuren mit dem
Subboiling-Säurereinigungsgerät

APS-2000

Vom Februar 2021

Von Dr. Jakob Bierwagen, AHF analysentechnik AG

Messungen von Dr. Ahmed El-Khatib, BAM Berlin

Ausgangslage

In der Spuren- und Ultraspurenanalytik werden Proben in der Regel mit anorganischen Säuren aufgeschlossen. Häufig erfolgt der Aufschluss auch in Kombination mit oxidativen Prozessen mit Hilfe von H_2O_2 oder Königswasser, um sie anschließend zu analysieren (meist massenspektrometrisch mit Hilfe eines ICP-MS Gerätes, früher auch mithilfe Emissionsspektroskopie via ICP-OES).

Für diesen Prozess des Probenaufschlusses ist es entscheidend, keine Verunreinigungen in die Probe während der Probenpräparation einzuschleppen. Dies gilt in zunehmendem Maße für sehr kleine Probenvolumina, in denen sehr geringe Verunreinigungen nachgewiesen werden sollen. Voraussetzungen dafür sind möglichst saubere Chemikalien und Gefäße. Hierfür bietet die chemische Industrie Säuren in verschiedenen Reinheitsstufen an, angefangen von „*Industrial Grade*“, die kaum für Laboranwendungen verwendbar sind, bis hin zu „*ultrareinen*“ Säuren mit weniger als 10 ng/L Verunreinigung für die meisten Elemente. Diese Säuren sind zwar sehr sauber, haben aber in dieser Form mehrere Nachteile:

- a) Die Reinheit kann nur im ungeöffneten Zustand garantiert werden, sodass es im Verlauf der Verwendung zur Kontamination der Säure kommen kann.
- b) Während der Lagerung können die Säuren aus den Gefäßwänden, in denen sie lagern, Ionen lösen, daher haben sie nur eine beschränkte „Haltbarkeit“.
- c) Die Säuren sind sehr teuer. Während Standard „*Trace Metal Grade*“-Säuren (<1 ppb) bis 150 € / Liter kosten, sind die „*ultrareinen*“ (< 10 ppt) Säuren mit ca. 1.200 € / Liter, ca. achtmal so teuer.

Daher gibt es das Bestreben, diese ultrareinen Säuren durch spezielle Destillation (Subboiling) direkt im Labor herzustellen. Die wesentlichen Nachteile der kommerziell erhältlichen ultrareinen Säuren können hiermit umgangen werden:

- a) Die Säuren können kontinuierlich zu jeder Zeit frisch destilliert werden.
- b) Die Menge kann bedarfsgerecht hergestellt werden.
- c) Die Kosten der Säuren entsprechen nach kurzer Laufzeit im Wesentlichen nur den Kosten der Ausgangssäure. Die Energiekosten fallen kaum ins Gewicht und die Anschaffungskosten des Gerätes haben sich nach der Herstellung von 5–6 Litern Säure amortisiert.
- d) Durch Mehrfach-Destillation / Kaskadendestillation kann eine höhere Reinheit der Säuren erreicht werden als kommerziell erhältlich.

Das Säurereinigungsgerät APS-2000

Für diesen Säurereinigungsprozess bietet AHF analysenteknik das „*APS-2000*“-Gerät an, eine Art Destillationsanlage, deren medienberührende Komponenten ausschließlich aus den hochreinen Kunststoffen PFA und PTFE bestehen. Die Heizvorrichtung besteht aus einer nicht korrodierenden, PFA-beschichteten Graphitheizplatte. Hierdurch kann die Temperatur genau eingestellt und kontrolliert werden, sodass eine gleichförmige Destillation unterhalb des Siedepunkts gesichert werden kann. Außerdem wird durch die auch äußerlich vollkommen metallfreie Konstruktion eine Kontamination durch Korrosion – auch durch die in der Laborluft vorhandenen aggressiven Dämpfe – ausgeschlossen, sodass die Geräte für den Einsatz in Reinräumen geeignet sind.

Projektbeschreibung

Die *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)* in Berlin wurde von der AHF analysentechnik mit der Untersuchung beauftragt, inwieweit das APS-2000 für die Aufreinigung von Säuren mit einer Subboiling-Destillation geeignet ist.

Hierbei sollte untersucht werden, wie lange und mit welchen Verfahren das Gerät vorgereinigt werden muss und welche Blindwerte anschließend erreicht werden können. Auch die Destillationsleistung bei verschiedenen Temperaturen sollte untersucht werden. Diese Werte sollten dann mit hochreinen Säuren aus anderen bei der BAM vorhandenen Anlagen sowie den Spezifikationen der kommerziell erhältlichen ultrareinen Säure verglichen werden.

Vorgehen

1. Das APS-2000 wurde, wie im Handbuch beschrieben, vorgereinigt.
2. Mit dem APS-2000 wurde HNO_3 (*Trace Metal Grade* – tmg, konz.) mehrfach (mindestens 3x) 1L Säure subboiled und das „Destillat“ wieder in den Vorratsbehälter eingefüllt. Anschließend wurde das APS-2000 erneut mit frischer HNO_3 (p.a., konz.) gefüllt.
3. Die p.a. Säure wurde vor und nach Destillation mittels ICP-MS analysiert.
4. Als Referenz wurde eine frisch geöffnete Flasche *High Purity Grade*-Säure (Verunreinigung 10 ng/L) mittels ICP-MS analysiert.
5. Die Punkte 3 und 4 wurden 2x wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu untersuchen.
6. Die Proben wurden gravimetrisch in einem ISO 6 Reinraum abgemessen. Dafür wurde ein unbenutzter, zuvor mehrfach in Reinstsäure ausgekochter, 15 ml PFA-Behälter verwendet. In diesen wurden 14 ml Probe transferiert und bei 120°C zur Trockenheit eingedampft. Der verbliebene Rest wurde in 2 ml 2%iger HNO_3 (*Ultra Pure*) gelöst und anschließend am ICP-MS gemessen.
7. Diese Prozedur wurde mit Salzsäure wiederholt.

Messergebnisse

Hinweise zur Tabelle:

Spalte 2: Detektierte Konzentration von Verunreinigung in kommerzieller *High Purity*-Säure nach dem Eindampfen.

Spalte 3: Detektierte Konzentration von Verunreinigung in durch das APS-2000 aufgereinigter Säure.

Spalte 4: Vergleich mit dem bei der BAM vorhandenem System (welches im Reinraum stand – entspricht ISO 6).

Spalte 5: Aufreinigungsfaktor nach einfacher Destillation von *Trace Metal Grade*-Säure ($\mu\text{g/L}$) durch das APS-2000.

Spalte 6: Vergleich des Aufreinigungsfaktors der Säureaufreinigung vor Ort im Reinraum.

Bei den Untersuchungen wurden folgende Ergebnisse nach Blanksubtraktion gefunden:

Element	Mit Salpetersäure (HNO_3)					Mit Salzsäure (HCl)				
	Element-Konzentrationen (ppt)			Reinigungs-faktor		Element-Konzentrationen (ppt)			Reinigungs-faktor	
	High Purity Säure	APS-2000	BAM	APS-2000	BAM	Komm. Säure	APS-2000	BAM	APS-2000	BAM
Li7(LR)	3,7	1,1	0,6	53	88		0,0	0,0	>200	>200
Be9(LR)	0,2	0,4	0,0	3	>10		0,0	0,0	2136	829
B11(LR)	15,1	10,7	14,3	7	6		6,5	13,2	36	17
Na23(LR)	12,7	20,1	11,9	4185	7104		9,1	15,9	2322	1334
Ga69(LR)	0,1	0,6	0,3	164	262		0,0	0,0	2053	3948
Ge72(LR)	0,5	0,9	0,2	35	179		0,2	0,5	36	11
Rb85(LR)	0,1	0,2	0,1	309	501		0,1	0,2	366	173
Sr88(LR)	2,4	2,0	2,7	237	172		0,5	0,6	658	574
Y89(LR)	0,1	0,1	0,0	118	>100		0,0	0,0	1564	357
Zr90(LR)	0,4	0,8	0,8	256	232		0,4	0,1	147	447
Nb93(LR)	0,1	0,2	0,7	297	64		0,2	0,1	14	37
Mo95(LR)	0,6	1,7	2,1	1202	1017		7,0	3,6	10	19
Ru102(LR)	0,2	0,6	1,5	661	249		0,2	0,2	38	33
Rh103(LR)	0,0	0,0	0,0	3225	4282		0,0	0,0	19	12
Pd106(LR)	6,3	9,3	47,4	1179	231		0,2	0,7	51	16
Ag107(LR)	0,1	0,1	0,2	376	232		0,0	0,0	217	24
Cd114(LR)	0,4	0,8	1,1	53	35		3,0	1,9	7	11
In115(LR)	0,0	0,0	0,1	199	38		0,1	0,0	10	>100
Sn120(LR)	0,9	1,8	28,6	515	33		9,0	9,1	54	54
Sb121(LR)	0,4	0,3	0,2	57	84		0,6	0,3	13	26
Te125(LR)	0,0	0,0	0,0	61	>100		0,2	0,1	54	74
Cs133(LR)	0,1	0,0	0,0	148	>100		0,0	0,0	131	124
Ba138(LR)	0,8	6,8	4,5	108	164		4,9	3,7	163	219
La139(LR)	0,2	0,2	2,9	42	3		0,1	0,9	66	10
Ce140(LR)	0,5	0,9	24,7	2481	90		0,7	0,7	32	35

Pr141(LR)	0,0	0,0	0,0	92	>100
Nd146(LR)	0,1	0,1	0,0	116	558
Sm152(LR)	0,0	0,1	0,0	42	122
Eu153(LR)	0,0	0,0	0,0	56	>100
Gd158(LR)	0,0	0,4	0,1	378	1135
Tb159(LR)	0,0	0,0	0,0	63	135
Dy164(LR)	0,0	0,0	0,0	160	48
Ho165(LR)	0,0	0,0	0,0	118	23
Er166(LR)	0,0	0,0	0,0	312	237
Tm169(LR)	0,0	0,0	0,0	140	10
Yb174(LR)	0,0	0,0	0,0	133	38
Lu175(LR)	0,0	0,0	0,0	37	4
Hf180(LR)	0,0	0,0	0,1	125	83
Ta181(LR)	0,1	0,0	0,1	5	3
W184(LR)	0,3	0,4	0,4	259	228
Re187(LR)	0,0	0,0	0,0	454	27
Pt195(LR)	0,2	0,9	0,6	3939	5460
Au197(LR)	0,1	0,1	0,2	18	8
Ti203(LR)	0,0	0,0	0,0	>15	20
Pb208(LR)	0,2	0,6	1,3	375	170
Bi209(LR)	0,0	0,0	0,0	251	123
Th232(LR)	0,0	0,0	0,0	106	87
U238(LR)	0,0	0,0	0,0	193	103
Mg24(MR)	19,3	22,0	36,1	56	34
Al27(MR)	12,4	23,3	28,6	378	308
Ca44(MR)	33,1	26,7	29,5	120	108
Sc45(MR)	0,0	0,0	0,0	>100	>100
Ti48(MR)	10,8	14,8	12,5	5560	6595
V51(MR)	0,1	0,4	0,3	1325	1722
Cr52(MR)	2,0	10,9	13,0	10801	9010
Mn55(MR)	2,2	5,1	3,4	1691	2570
Fe56(MR)	19,4	97,6	66,8	3480	5089
Ni58(MR)	1,4	4,1	6,0	5008	3429
Co59(MR)	0,5	0,5	12,0	2481	107
Cu63(MR)	1,9	4,3	6,4	13603	9180
Zn66(MR)	51,8	37,6	33,3	59	66
K39(HR)	7,9	17,9	10,9	103	169
As75(HR)	0,2	0,4	0,7	157	92

	0,0	0,0	186	263
	0,1	0,0	100	240
	0,0	0,0	325	94
	0,0	0,0	271	381
	0,1	0,5	41	6
	0,0	0,0	103	81
	0,0	0,0	214	166
	0,0	0,0	82	125
	0,0	0,0	627	276
	0,0	0,0	226	146
	0,0	0,0	255	184
	0,0	0,4	543	0
	0,0	0,0	67	152
	0,6	0,4	1	1
	0,9	0,6	2	4
	0,0	0,1	1	0
	1,4	1,4	1	1
	0,1	0,1	2	2
	0,1	0,2	2	1
	0,2	2,6	523	44
	0,0	0,3	27	4
	0,0	0,0	115	235
	0,0	0,0	1702	348
	0,5	1,2	405	185
	3,2	0,6	514	2960
	3,0	8,5	280	98
	0,0	0,0	24	1025
	7,0	10,7	132	86
	0,1	0,2	433	261
	4,9	3,7	130	173
	1,6	2,5	276	169
	28,8	51,3	569	319
	4,5	4,3	52	55
	0,6	2,3	18	5
	2,7	12,7	389	83
	10,3	29,2	2431	854
	9,6	44,2	267	58
	0,0	0,0	48	>100

Diskussion

Die Reinheit der Säure liegt am unteren Ende der Nachweisgrenze des verwendeten ICP-MS Gerätes, insbesondere bei selteneren Elementen stößt man an eine Grenze, die bei schon sehr geringen Fluktuationen während der Messung zu starken Schwankungen führt, wodurch das LOD (Limit of Detection) teilweise höher ausfällt als der Blankwert. Als Konsequenz kann hier nur eine obere Grenze der Verunreinigung angegeben werden als ein exakter Wert. An ubiquitären Elementen wie Fe, Cu, Na und K erkennt man aber die sehr gute Reinigungsleistung des Gerätes – auch schon bei singulärer Destillation.

Es ist davon auszugehen, dass das Gerät bei längerer Verwendung und/oder Kaskadendestillation mit einem zweiten Gerät noch sauberere Säure liefern kann. Dies lässt sich aber mit den gegebenen Messbedingungen, trotz größter Sorgfalt kaum messen, da man vom Blank und der Reinheit des Labors abhängig ist. Teilweise sind die nachgewiesenen Konzentrationen unterhalb des Blankwertes (2%iger HNO_3) und dem instrumentell bedingten LOD.

Des Weiteren ist zu beachten, dass aus technischen Gründen das Gerät im Reinraum (entspricht ISO 7) und nicht Reinraum (entspricht ISO 6) des Labors untergebracht war. Tendenziell kann davon ausgegangen werden, dass das APS-2000 noch bessere Werte liefern kann. Die angegebenen Werte entsprechen der oberen Grenze.

Schlussfolgerung

Das APS-2000 ist in der Lage Säure zu produzieren, die auch den höchsten Ansprüchen genügt und vergleichbar sauber ist wie die sehr teure kommerziell erhältliche ultrareine Säure. Der Aufreinigungsfaktor für die meisten Elemente liegt bei >100 , bei ubiquitären Elementen wie Eisen oder Zink deutlich darüber, sodass schon mit einer Destillation eine herausragende Reinheit der Säure erzeugt werden kann. Dies gilt sowohl für HCl als auch für HNO_3 und kann für Flusssäure auch angenommen werden. Ein Vergleich mit der Subboiling-Anlage bei der BAM zeigt, dass das APS-2000 im Reinraum (entspricht ISO 7) der Labore mindestens so gut ist, wie die 2-stufige Destillationsanlage im Reinraum (entspricht ISO 6) der Labore, die dort seit Jahren schon im Einsatz ist und entsprechend ausgelaut ist.

Danksagung

Wir danken dem Fachbereich 1.1 Anorganische Spurenanalytik an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung und Herrn Dr. Ahmed H. El-Khatib für die praktische Durchführung im Labor sowie Auswertung der Messergebnisse.

Disclaimer

Diese Studie wurde im Rahmen einer von AHF analysentechnik beauftragten Untersuchung an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin durchgeführt.

Kontakt

AHF analysentechnik AG
Kohlplattenweg 18
DE-72074 Tübingen
Tel.: +49 (0)7071 970 901-0
E-Mail: info@ahf.de
Website: www.ahf.de