



Application Note AN-NIR-090

Quality Control of Mixed Acids

Fast and reliable detection of phosphoric, sulfuric, nitric and hydrofluoric acids

Determination of the acid concentration in mixed acid solutions is a critical quality control step for successful etching processes. While primary analytical methods such as thermometric titration are well known, difficulties arise when mixtures of three or more acids

need to be analyzed or if the time to result is a critical aspect. This application note discusses an alternative near-infrared (NIR) spectroscopy method that can reliably determine all parameters within a minute.

EXPERIMENTAL EQUIPMENT

Mixed acid solutions based on four different acids (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , and HF) were measured in transmission mode with a DS2500 Liquid Analyzer over the full wavelength range (400–2500 nm). Disposable vials with a pathlength of 2 mm were used for convenient and fast measurement. The Metrohm software package Vision Air Complete was used for all data acquisition and prediction model development.



Figure 1. DS2500 Liquid Analyzer and a sample filled in a disposable vial.

Table 1. Hardware and software equipment overview

Equipment	Metrohm number
DS2500 Liquid Analyzer	2.929.0010
DS2500 Holder 2 mm vials	6.7492.000
Disposable vials, 2 mm diameter, transmission	6.7402.070
Vision Air 2.0 Complete	6.6072.208

RESULTS

27 measured Vis-NIR spectra (**Figure 2**) were used to create a prediction model for quantification of the different acid concentrations (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , and HF). The quality of the prediction models was evaluated using correlation diagrams, which show a

very high correlation between Vis-NIR prediction and primary method values. The respective figures of merit (FOM) display the expected precision of a prediction during routine analysis.

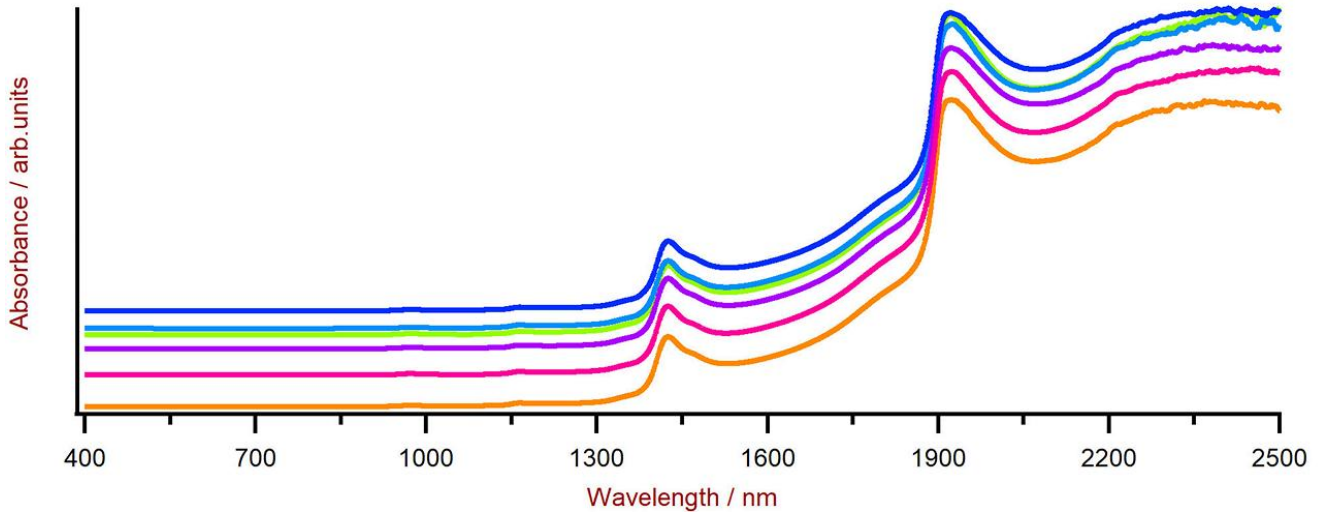


Figure 2. Vis-NIR spectra of mixed acids solutions with varying acid content measured on a DS2500 Liquid Analyzer. For display reasons a spectra offset was applied.

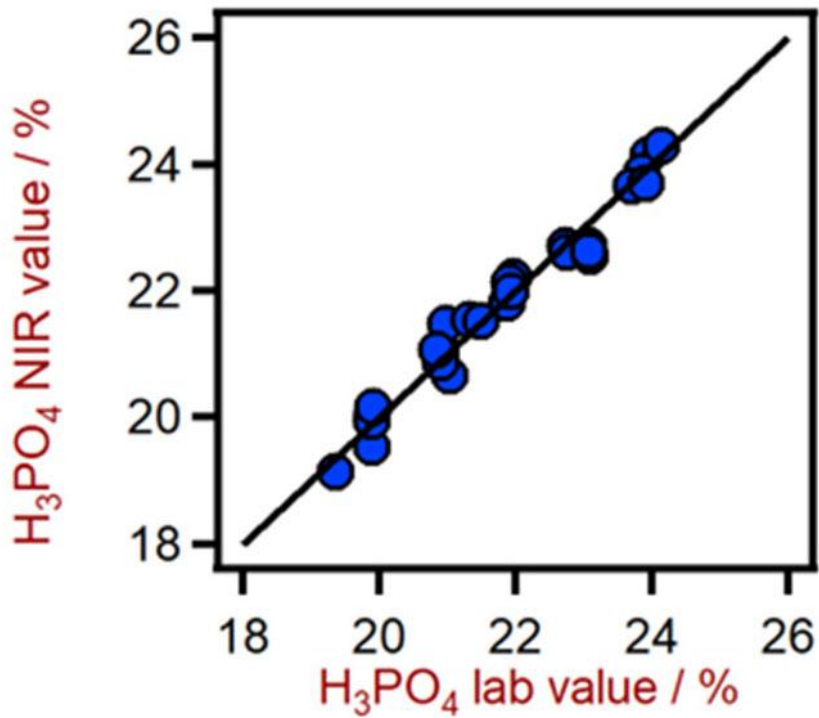


Figure 3. Correlation diagram for the prediction of H₃PO₄ content in a mixed acid solution using a DS2500 Liquid Analyzer.

Table 2. Figures of merit for the prediction of H₃PO₄ content in a mixed acid solution using a DS2500 Liquid Analyzer.

Figures of merit	Value
R ²	0.969
Standard error of calibration	0.290%
Standard error of cross-validation	0.410%

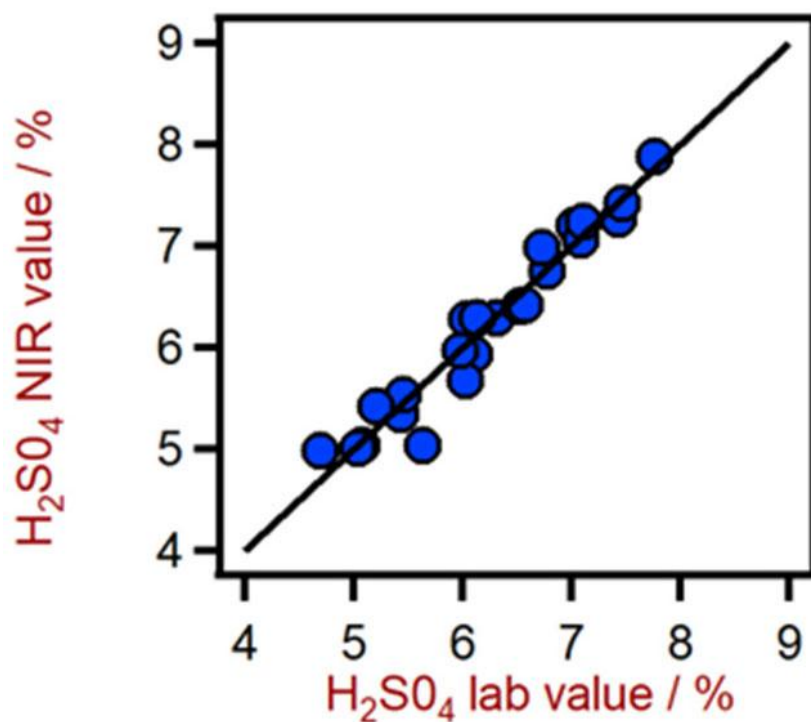


Figure 4. Correlation diagram for the prediction of H₂SO₄ content in a mixed acid solution using a DS2500 Liquid Analyzer.

Table 3. Figures of merit for the prediction of H₂SO₄ content in a mixed acid solution using a DS2500 Liquid Analyzer.

Figures of merit	Value
R ²	0.9448
Standard error of calibration	0.243%
Standard error of cross-validation	0.297%

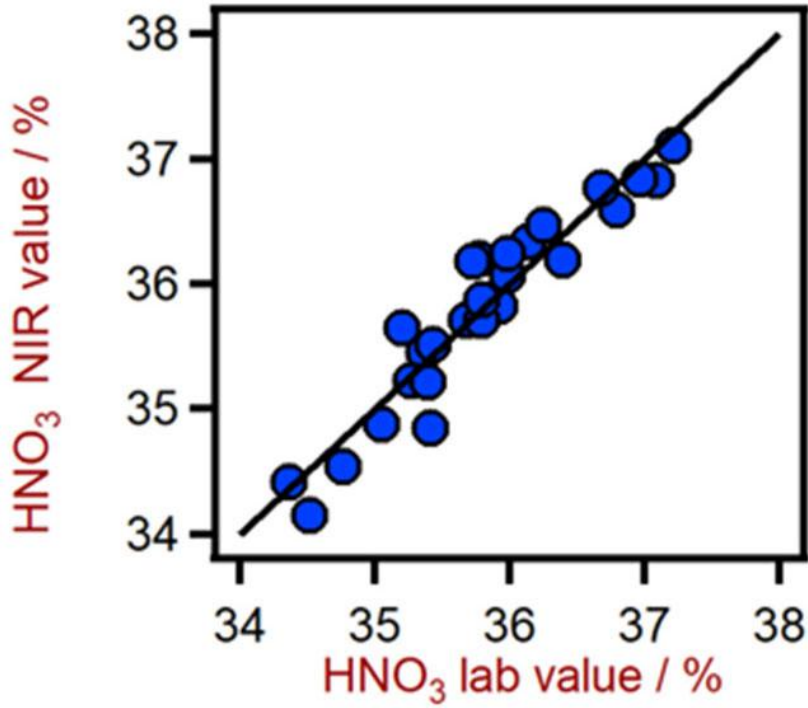


Figure 5. Correlation diagram for the prediction of HNO₃ content in a mixed acid solution using a DS2500 Liquid Analyzer.

Table 4. Figures of merit for the prediction of HNO₃ content in a mixed acid solution using a DS2500 Liquid Analyzer.

Figures of merit	Value
R ²	0.901
Standard error of calibration	0.279%
Standard error of cross-validation	0.345%

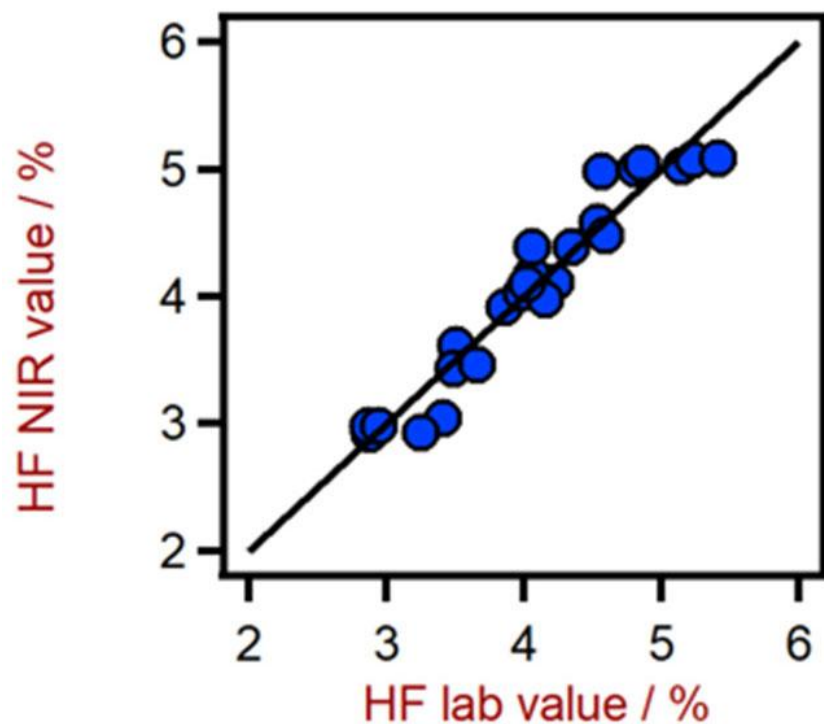


Figure 6. Correlation diagram for the prediction HF content in a mixed acid solution using a DS2500 Liquid Analyzer.

Table 5. Figures of merit for the prediction of HF content in a mixed acid solution using a DS2500 Liquid Analyzer.

Figures of merit	Value
R^2	0.936
Standard error of calibration	0.211%
Standard error of cross-validation	0.276%

CONCLUSION

This application note demonstrates the feasibility of the DS2500 Liquid Analyzer for the determination of individual acid concentrations in a mixed acid solution. Vis-NIR spectroscopy enables fast

determinations with high accuracy, and therefore represents a suitable alternative to the standard method (Table 6).

Table 6. Time to result for the acid content determination of a mixed acid solution using thermometric titration and NIR spectroscopy.

Parameter	Method	Time to result and workflow
H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , and HF content	Thermometric titration (three-fold determination)	25 min. preparation for the determination of the titer and blank value + 12 min. (3 times 4 min.) for the titration measurement
H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , and HF content	NIR Spectroscopy	1 minute for NIR spectroscopy measurement

Internal reference: AW NIR CN-0018-092020

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de



DS2500 Liquid Analyzer

Robuste Nahinfrarotspektroskopie für die Qualitätskontrolle im Labor sowie im Produktionsumfeld.

Der DS2500 Liquid Analyzer ist die bewährte, flexible Lösung für die Routineanalytik von Flüssigkeiten entlang der gesamten Produktionskette. Das robuste Design macht den DS2500 Liquid Analyzer unempfindlich gegen Staub, Feuchtigkeit, und Vibrationen und damit hervorragend geeignet für den Einsatz im rauen Produktionsumfeld.

Der DS2500 Liquid Analyzer deckt den gesamten Spektralbereich von 400 bis 2500 nm ab, heizt Proben bis auf 80°C hoch und ist kompatibel mit verschiedenen Einwegvials und Quartzküvetten. Der somit auf Ihre individuellen Probenanforderungen anpassbare DS2500 Liquid Analyzer unterstützt Sie genaue und reproduzierbare Ergebnisse in weniger als einer Minute zu erhalten. Mit Hilfe der integrierten Probenhaltererkennung und der selbsterklärenden Vision Air Software wird ausserdem eine einfache und sichere Bedienung durch den Anwender gewährleistet.

Im Falle grösserer Probenmengen kann die Produktivität durch den Einsatz einer Durchflusszelle in Kombination mit einem Metrohm Probenroboter erheblich gesteigert werden.



DS2500 Halter für 2 mm Einwegvials

Intelligenter Halter für die Einwegvials aus Glas mit 2 mm Durchmesser



Einwegvials, Durchmesser 2 mm, Transmission

200 verschliessbare Einwegvials aus Glas (Borosilikat) mit einem Durchmesser von 2 mm für Analysen von Flüssigkeiten in Transmission.

Kompatibel mit:

- Halter OMNIS NIR, Vial, 2 mm (6.07401.050)
- DS2500 Halter für Durchflussküvetten (6.7492.000)



Vision Air 2.0 Complete

Vision Air - Universelle Spektroskopie Software.

Vision Air Complete ist eine moderne und einfach zu bedienende Softwarelösung für den Einsatz im regulierten Umfeld.

Die Vorteile von Vision Air im Überblick:

- Individuelle Softwareanwendungen mit angepassten Nutzeroberflächen gewährleisten eine intuitive und einfache Bedienung
- Einfache Erstellung und Wartung von Arbeitsvorschriften
- SQL Datenbank für ein sicheres und einfaches Datenmanagement

Die Version Vision Air Complete (66072208) beinhaltet alle Anwendungen für die Qualitätssicherung mittels Vis-NIR Spektroskopie:

- Anwendung für das Instrumenten- und Datenmanagement
- Anwendung für die Methodenentwicklung
- Anwendung für die Routineanalyse

Weitere Vision Air Complete Lösungen:

- 66072207 (Vision Air Network Complete)
- 66072209 (Vision Air Pharma Complete)
- 66072210 (Vision Air Pharma Network Complete)