



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 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , 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.

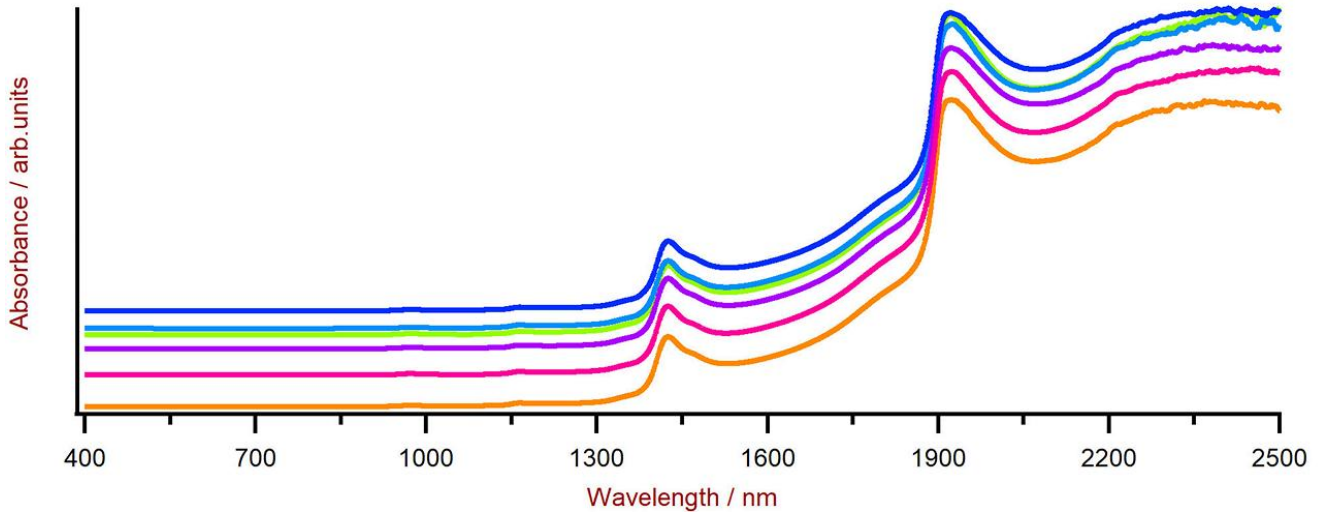
**Table 1.** Hardware and software equipment overview

| 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     |

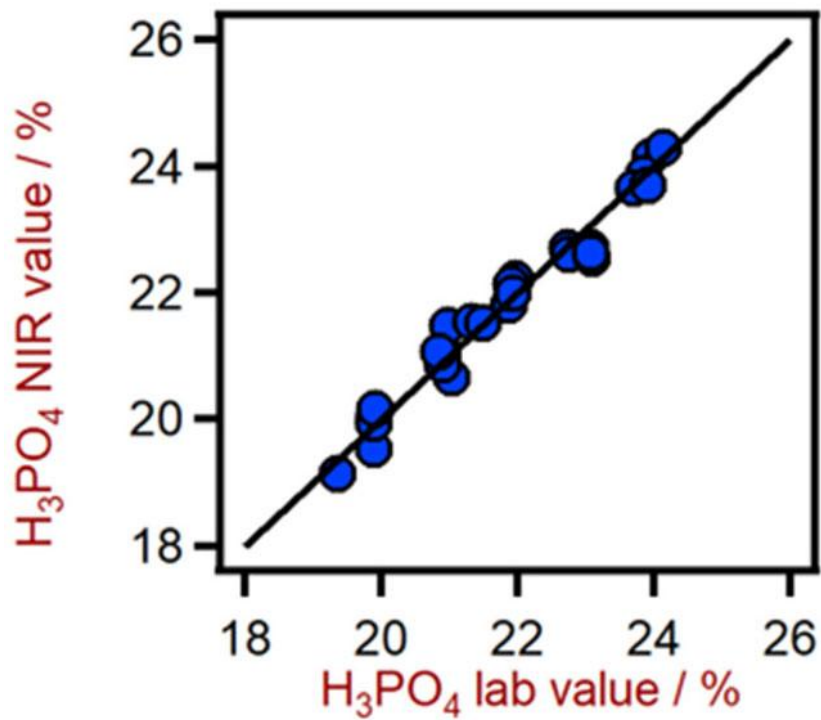
## RESULTS

27 measured Vis-NIR spectra (**Figure 2**) were used to create a prediction model for quantification of the different acid concentrations ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , 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.



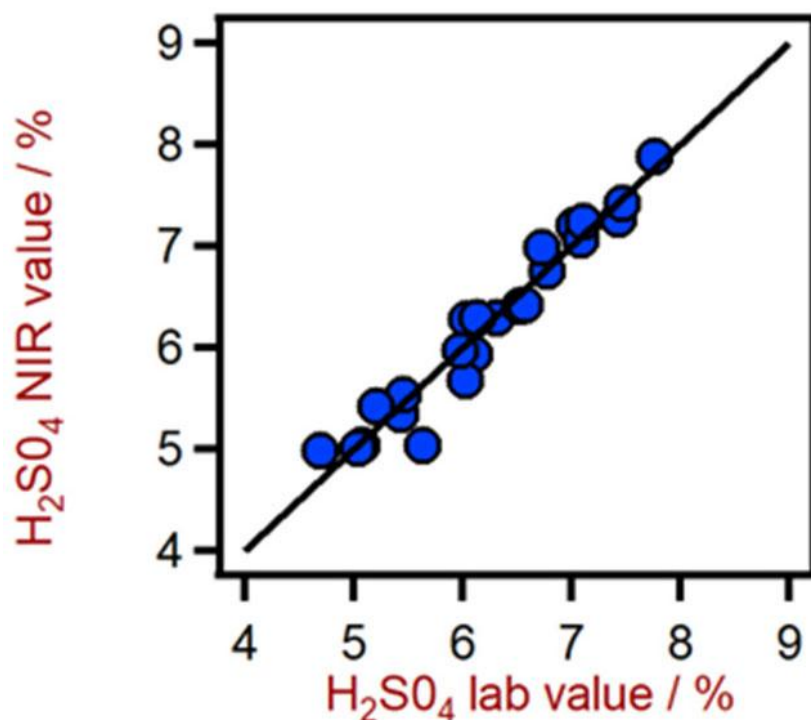
**Figure 2.** Vis-NIR spectra of mixed acids solutions with varying acid content measured on a DS2500 Liquid Analyzer. For display reasons a spectra offset was applied.



**Figure 3.** Correlation diagram for the prediction of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> content in a mixed acid solution using a DS2500 Liquid Analyzer.

**Table 2.** Figures of merit for the prediction of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> content in a mixed acid solution using a DS2500 Liquid Analyzer.

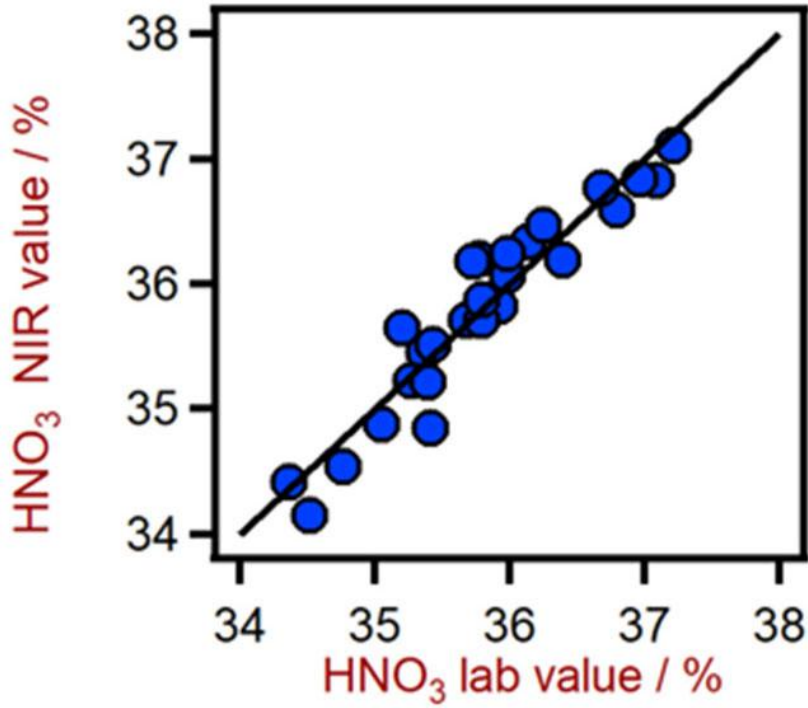
| Figures of merit                   | Value  |
|------------------------------------|--------|
| R <sup>2</sup>                     | 0.969  |
| Standard error of calibration      | 0.290% |
| Standard error of cross-validation | 0.410% |



**Figure 4.** Correlation diagram for the prediction of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> content in a mixed acid solution using a DS2500 Liquid Analyzer.

**Table 3.** Figures of merit for the prediction of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> content in a mixed acid solution using a DS2500 Liquid Analyzer.

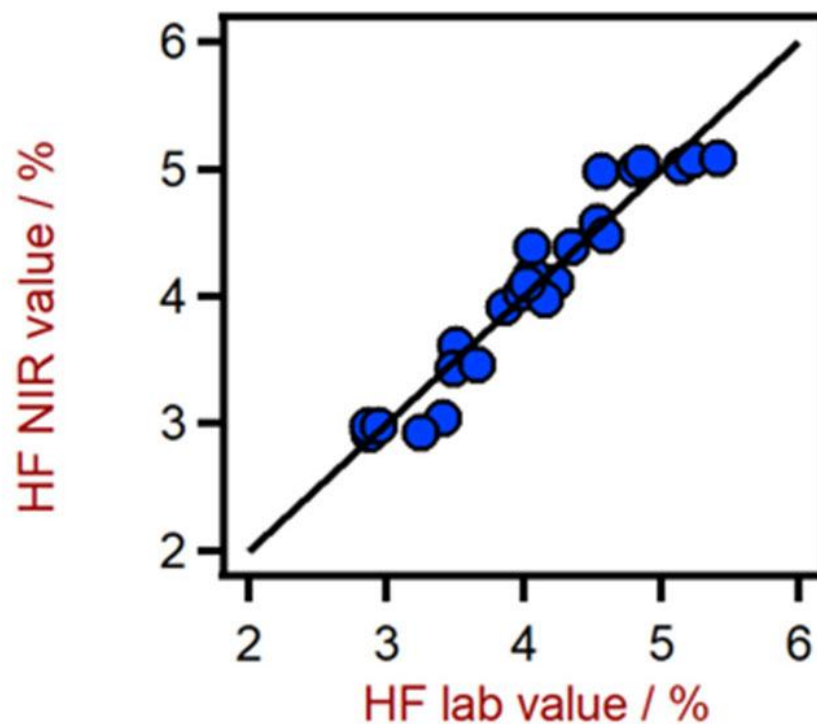
| Figures of merit                   | Value  |
|------------------------------------|--------|
| R <sup>2</sup>                     | 0.9448 |
| Standard error of calibration      | 0.243% |
| Standard error of cross-validation | 0.297% |



**Figure 5.** Correlation diagram for the prediction of HNO<sub>3</sub> content in a mixed acid solution using a DS2500 Liquid Analyzer.

**Table 4.** Figures of merit for the prediction of HNO<sub>3</sub> content in a mixed acid solution using a DS2500 Liquid Analyzer.

| Figures of merit                   | Value  |
|------------------------------------|--------|
| R <sup>2</sup>                     | 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 <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>HNO <sub>3</sub> , and HF<br>content | Thermometric titration<br>(three-fold<br>determination) | 25 min. preparation for the determination of the titer and blank<br>value<br>+ 12 min. (3 times 4 min.) for the titration measurement |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>HNO <sub>3</sub> , and HF<br>content | NIR Spectroscopy  | 1 minute for NIR spectroscopy measurement   |

Internal reference: AW NIR CN-0018-092020

## CONTACT

Metrohm France  
13, avenue du Québec - CS  
90038  
91978 VILLEBON  
COURTABOEUF CEDEX

[info@metrohm.fr](mailto:info@metrohm.fr)



### DS2500 Liquid Analyzer

Spectroscopie proche infrarouge robuste pour le contrôle qualité en laboratoire et en environnement de production.

L'analyseur DS2500 Liquid Analyzer est la solution éprouvée et souple destinée aux analyses de routine d'échantillons liquides, tout au long de la chaîne de fabrication. Sa conception robuste fait du DS2500 Liquid Analyzer un appareil insensible à la poussière, à l'humidité et aux vibrations, et donc particulièrement adapté aux rudes conditions d'un environnement de production.

Le DS2500 Liquid Analyzer couvre l'ensemble de la gamme spectrale de 400 à 2500 nm, chauffe les échantillons jusqu'à 80 °C et est compatible avec divers flacons à usage unique et cuves en quartz. Le DS2500 Liquid Analyzer, lequel s'adapte à vos exigences individuelles en matière d'échantillons, vous permet d'obtenir des résultats précis et reproductibles en moins d'une minute. Avec sa détection du support d'échantillon intégrée et le logiciel Vision Air intuitif, un maniement simple et sûr est également garanti pour l'utilisateur.

En présence de grandes quantités d'échantillons, l'utilisation d'une cellule à flux continu associée à un robot passeur d'échantillons Metrohm peut augmenter considérablement la productivité.



### DS2500 - Support pour flacons à usage unique 2 mm

Support intelligent pour flacons en verre à usage unique de 2 mm de diamètre





### Flacons à usage unique, diamètre 2 mm, pour mesure de transmission

200 flacons en verre (borosilicate) à usage unique, refermables, d'un diamètre de 2 mm pour des analyses de liquides par transmission.

Compatible avec :

- Support OMNIS NIR, flacon, 2 mm (6.07401.050)
- Support DS2500 pour cellules à circulation (6.7492.000)



### Vision Air 2.0 Complete

Vision Air - logiciel universel de spectroscopie.

Vision Air Complete est une solution logicielle moderne et simple d'utilisation pour une application dans un environnement réglementé.

Aperçu des avantages de Vision Air :

- Des applications logicielles individuelles avec interface utilisateur adaptée sont le garant d'un maniement intuitif et simple
- Établissement et suivi simples des procédures de travail
- Base de données SQL pour une gestion sûre et simple des données

La version Vision Air Complete (66072208) comprend toutes les applications d'assurance qualité par spectroscopie Vis-NIR :

- Application de gestion des instruments et des données
- Application de développement de méthodes
- Application d'analyse de routine

Autres solutions Vision Air Complete :

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