

用 Sievers* InnovOx ES 实验室型 TOC 分析仪 分析硫酸中的总有机碳 (TOC)

挑战

很多工艺使用无机酸作为重要原料。在确定特定应用的适用性时，尤其是在确定该应用对工艺和产品的影响时，准确评估酸的质量是至关重要的。

酸中的可溶性杂质会影响生产工艺和产品质量。过量的有机污染物带来以下问题：

- 生产工艺效率低下
- 产品被污染
- 生产批次不合格
- 工艺和产品偏差

化工行业都需要确定和控制无机酸的质量。这些行业包括：原料药（API，Active Pharmaceutical Ingredient）、化肥、半导体加工、化学衍生物。酸用于离子交换树脂再生，也可以是产品配方的原料。

在半导体行业中，硫酸用于晶圆蚀刻工艺。酸的纯度和洁净度对生产至关重要，这就要求硫酸供应商对产品批次进行污染控制，以满足工艺要求。很多行业在电镀工艺中使用硫酸铜。为了提高化学品的性能，生产商添加有机基体的匀染剂和增白剂。了解添加剂的用量及其潜在的分解物，有助于控制产品质量和工艺。

解决方案

由于有机污染物的种类繁多，用总有机碳（TOC，Total Organic Carbon）作为评估酸质量的参数不失为测量样品杂质的有效方法。但是，分析仪器必须具有酸基体的化学耐受性，并能在低 pH 值下有效氧化有机碳，这样才能得到正确的测量结果。

Sievers InnovOx ES 实验室型 TOC 分析仪采用超临界水氧化（SCWO，Supercritical Water Oxidation）技术来测量酸溶液中的 TOC 的 ppm 和 ppb 含量。事实证明，

SCWO 技术能够对磷酸、盐酸、硝酸、硫酸进行精准的 TOC 定量分析。

技术

Sievers InnovOx 实验室型分析仪采用 SCWO 技术，将有机碳分子氧化成 CO_2 ，然后用非分散红外（NDIR，Non-dispersive Infrared）检测技术进行精确定量。在使用 SCWO 技术时，先在水的临界点以上对样品进行加热和加压。在一定条件下（ 375°C 和 220 巴），水成为超临界流体，水中的有机物高度可溶，而无机盐不容。这就提高了氧化效率，能够精确测量腐蚀性和复杂基质中的 TOC，甚至浓酸中的 TOC。

硫酸中含有来自其自身生产过程的各种杂质，包括有机污染物。这些污染物即使含量极低，也会给要求使用高纯度原料的工艺带来风险，尤其是给半导体和电化学沉积工艺带来风险。因此，为了优化工艺操作、提供产量，必须对酸的质量进行定量分析。

硫酸 (H_2SO_4)

在测试中，向 H_2SO_4 中加入不同浓度的邻苯二甲酸钾（KHP），以此来评估 Sievers InnovOx 实验室型分析仪的分析硫酸中 TOC 的能力。将 96% 浓度的 ACS 级硫酸稀释到 24%，然后分别加入 0.2、0.5 和 2 ppm TOC 的 KHP，进而证明了分析仪的分析能力。

分析在 0 - 100 ppm 范围内进行，由于样品的 pH 值适用于 TOC 分析，故无需使用酸剂。10% 过硫酸钠氧化剂足以分析此范围的 TOC。

表 1 中的分析数据包括加标浓度、测自空白 24% 硫酸溶液的 TOC、实测 TOC、以及回收 TOC 的含量和百分比。回收的 TOC 值等于实测 TOC 减去空白 TOC。

表中的数据证明了分析仪能够定量分析浓酸溶液中的低浓度 TOC。当 TOC 从 2 ppm 降至 0.2 ppm 时，回收率百分比就会从 100% 偏离，这主要是因为加标浓

度 (200 ppb) 接近空白浓度 (180 ppb)。在这种低浓度下, 空白浓度或仪器基线的波动会导致结果的波动。

表 1: 在 24% H₂SO₄ 中的 TOC 分析

[H ₂ SO ₄] %	加标 TOC (ppm)	空白 TOC (ppm)	实测 TOC (ppm)	回收 TOC (ppm)	%回收率
24	0.2	0.18	0.448	0.27	134%
24	0.5	0.18	0.783	0.6	121%
24	2	0.18	2.263	2.08	104%

第二项测试分析了各种浓度硫酸的 TOC 回收率。将 1 ppm TOC 的 KHP 分别加到 1、5、10 和 24% 的 H₂SO₄ 中, 测量数据如表 2 所示。回收的 TOC 值等于实测 TOC 减去空白 TOC。

表 2: 1 - 24% H₂SO₄ 的 KHP 回收率

[H ₂ SO ₄] %	加标 TOC (ppm)	空白 TOC (ppm)	实测 TOC (ppm)	回收 TOC (ppm)	%回收率
1	1	0.32	1.78	1.45	145%
5	1	0.26	1.28	1.02	102%
10	1	0.26	1.27	1.00	100%
24	1	0.18	1.18	1.00	100%

5 - 24% H₂SO₄ 的 1 ppm TOC 回收率非常好, 但 1% H₂SO₄ 的 TOC 回收率就偏离了 45%。当 TOC 浓度接近空白 TOC 浓度时, 空白测量值的波动会显著影响到计算的 TOC 结果。

测试还评估了 Sievers InnovOx 实验室型分析仪分析 24% ACS 级硫酸中 0.1 - 0.5 ppm 范围 TOC 的能力。分别将 100、200、300 ppb KHP 加到 ACS 级硫酸中, 测量结果如表 3 所示。

表 3: 24% H₂SO₄ 的低于 500 ppb 的 KHP 回收率

[H ₂ SO ₄] %	加标 TOC (ppm)	空白 TOC (ppm)	实测 TOC (ppm)	回收 TOC (ppm)	%回收率
24	0.1	0.41	0.46	0.05	50
24	0.2	0.41	0.53	0.12	61
24	0.3	0.41	0.64	0.23	76

测量结果显示了预期的增长趋势。100 ppb 加标显示了 50 ppb 的增长, 200 ppb 加标显示了 120 ppb 的增长, 300 ppb 加标显示了 230 ppb 的增长。显然, 分析仪能够检测出 410 ppb 基线上的 50 ppb 的增长, 这表明分析仪的灵敏度完全适用于分析如此低的浓度。对硫酸进行高灵敏度分析的限制因素是基体中的基线 TOC。同任何其它分析一样, 基线值附近的结果容易变化。人们都知道, H₂SO₄ 的纯度低于同样浓度的其它无机酸 (如 HCl、HNO₃ 等) 的纯度, 因此不难预料, 纯品 H₂SO₄ 中含有一定量的有机杂质。

结论

Sievers InnovOx 实验室型分析仪能够精准地测量出浓度最高为 24% 的硫酸中的 TOC。最高 2 ppm KHP 的实测回收率具有出色的精确性和准确性。空白测量值的大小和稳定性是对 H₂SO₄ 进行高灵敏度 TOC 分析的限制因素。分析仪的灵敏度 (检测限 LOD = 水中的 50 ppb) 足以区分 100、200 和 300 ppb TOC。分析仪在整个测试过程中表现出极佳的耐用性, 且能耐受 H₂SO₄ 基质, 无降解迹象。



扫二维码,
关注 Sievers 分析仪官方微信。