Inovace vzdělávání v chemii na PřF MU

Projekt CZ.1.07/2.2.2.00/07.0436 v rámci OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost

předmět *„Trendy v analytické chemii“*

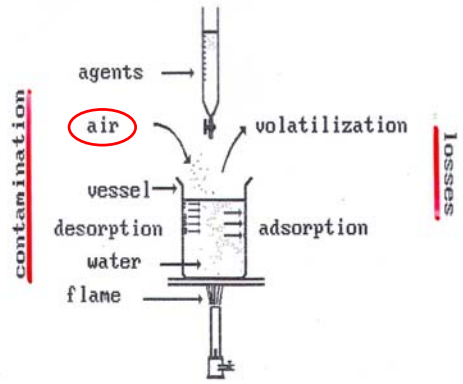
Čisté prostory
Čisté laboratoře
-
Laboratoře pro stopovou analýzu

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

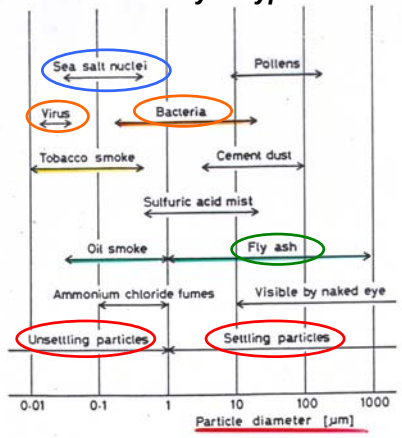


Zastoupení prvků v zemské kůře

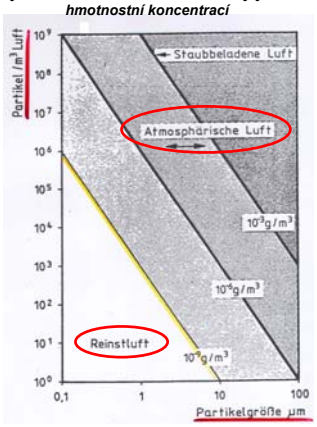
Element	%	10^{-2} %		10^{-3} %		10^{-4} %		10^{-5} %	
O	46,4	Ti	57	Ni	7	Th	9	J	5
Si	28,2	H	14	Zn	7	Sm	6	Tl	4,5
Al	8,2	Mn	10	Ce	6	U	2,7	Cd	2
Fe	5,6	P	10	Co	2,5	Sn	2	Hg	1,8
Ca	4,2	S	2,6	Li	2	Ta	2	Bi	1,7
Na	2,4	C	2,0	N	2	As	1,8	Ag	0,7
Mg	2,3	Zr	1,6	Pb	1,2	Mo	1,5	Se	0,5
K	2,1	Cl	1,3	B	1	W	1	Au	0,04

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

Velikost částic některých typů aerosolů

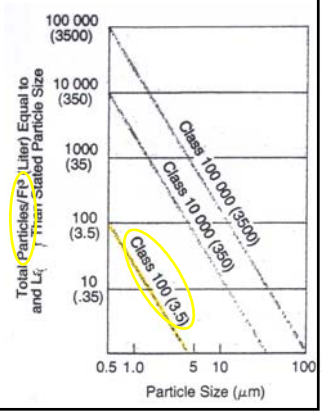


Vztah mezi počtem částic v objemové jednotce znečištěného vzduchu a jejich hmotnostní koncentrací



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 US Fed. Std. 209b	Reinheitsklasse VDI 2083 Bl. 1	maximal zulässiger Staubpegel Teilchen pro ft³ Luft ≥ 0,5 µm	≥ 5 µm	Teilchen pro m³ Luft ≥ 0,5 µm	≥ 5 µm
100	3	100	< 10*	4 × 10³	– –*
1 000	4	1 000	< 10*	4 × 10⁴	0,03 × 10⁴
10 000	5	10 000	70	4 × 10⁵	0,03 × 10⁵
100 000	6	100 000	700	4 × 10⁶	0,03 × 10⁶

* aus statistischen Gründen nicht bewertet

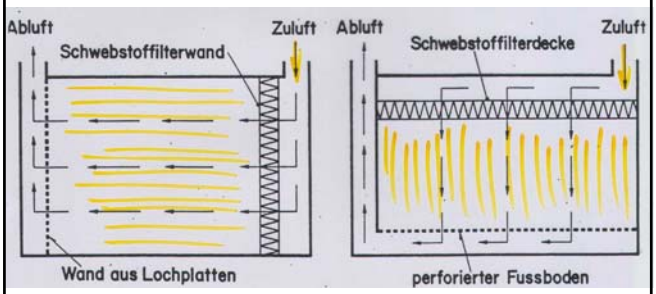
Luwa-Vorschlag für einen erweiterten, den heutigen und den voraussehbaren Bedürfnissen der Reinraumtechnik entsprechenden US Federal Standard 209b.

Reinheitsklasse nach VDI 2083 Blatt 1	US. Fed. Std. 209b	Partikel pro Kubikfuss ≥ 0,02 µm*	≥ 0,1 µm*	≥ 0,5 µm	≥ 5 µm
0*	0,1*	10²	3 × 10⁰	10⁻¹**	***
1*	1*	10³	3 × 10¹	10⁰**	***
2*	10*	10⁴	3 × 10²	10¹	***
3	100	****	3 × 10³	10²	***
4	1 000	****	****	10³	7 × 10⁰
5	10 000	****	****	10⁴	7 × 10¹
6	100 000	****	****	10⁵	7 × 10²

* 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

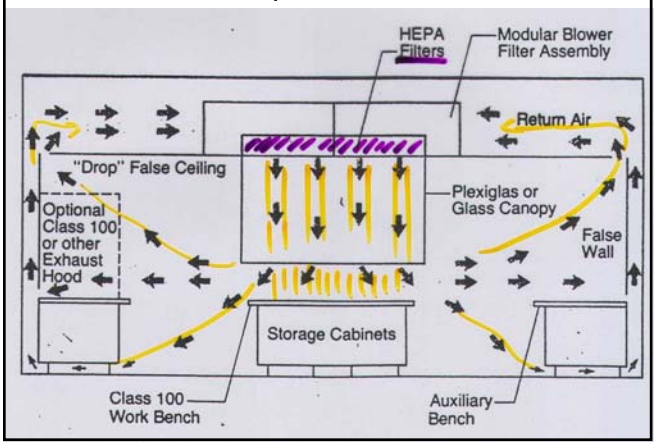
horizontální laminární proudění *vertikální laminární proudění*



filtry umístěny ve stěně, vzduch vyměňován neturbulentním pístem 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

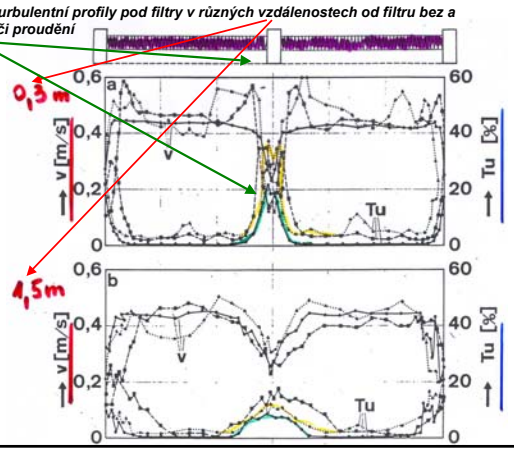


Koncepce čistého prostoru

- *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, recyklace 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)*

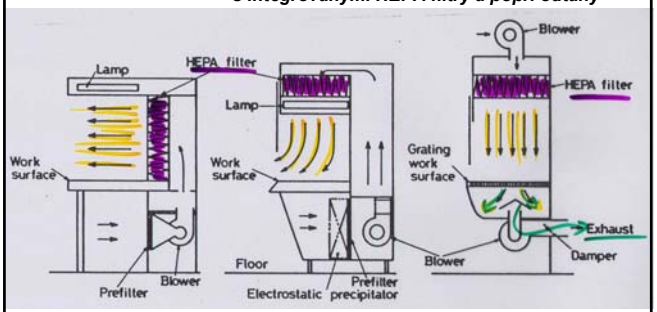
Aerodynamické poměry v proudícím vzduchu

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

Čisté prostory

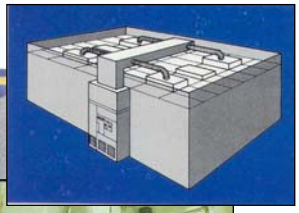
Čisté prostory, operační sály, laboratoře

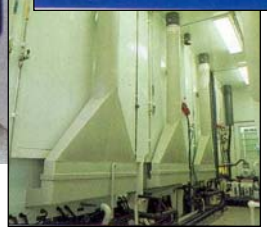
RIFA Ab, Stockholm, Sweden

MEV, Budapest, Hungary

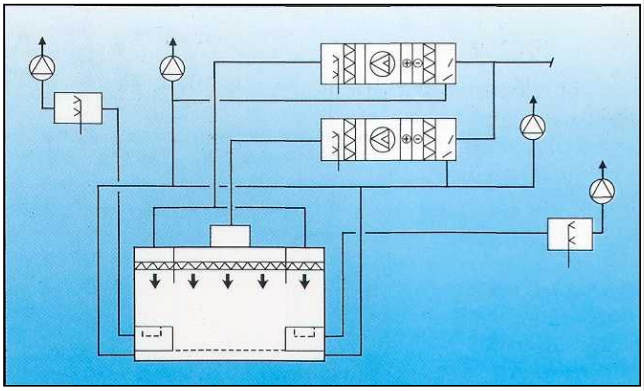
Rheumatism Foundation Hospital, Heinola, Finland

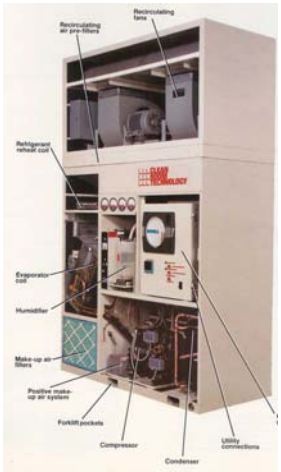
Vzduchotechnická zařízení a servisní prostory





Vzduchotechnická zařízení – filtrace, regulace teploty a vlhkosti vzduchu

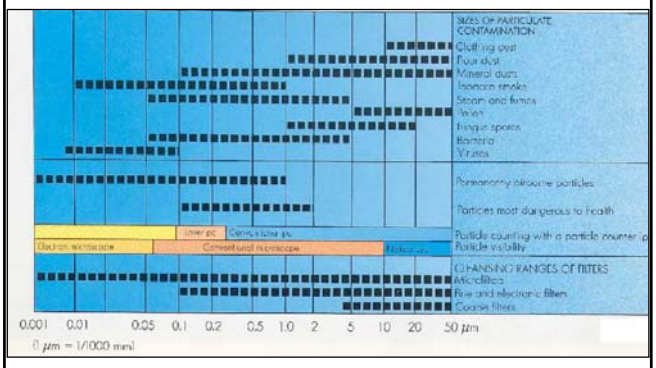




Vzduchotechnická zařízení –

ventilace
filtrace
regulace teploty a
vlhkosti vzduchu

Vzduchotechnická zařízení – filtrace

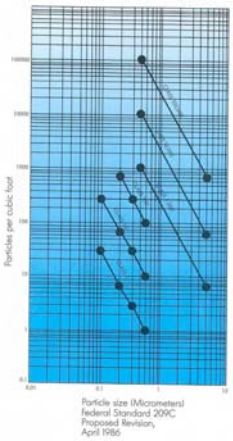


Filtrace vzduchu

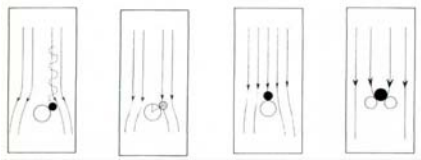
Table 3 Class Limits, in Particles per Cubic Foot of Sizes Greater than or Equal to Size Shown

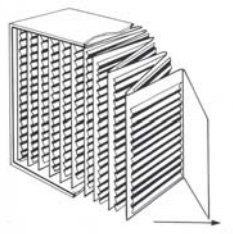
Class	Particle size, micrometers 0.1	0.2	0.3	0.5	5
1	35	7.5	3	1	...
10	350	75	30	10	...
100	...	750	300	100	...
1000	...	...	...	1000	7
10000	...	...	...	10000	70
100000	...	...	...	100000	700

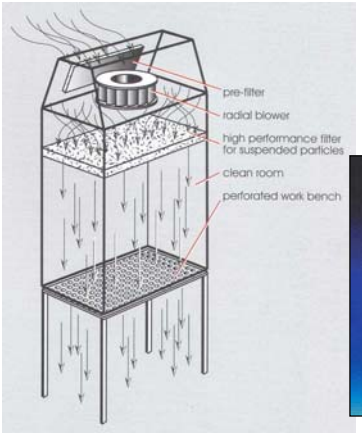
Federal Standard 209B only defines certain environmental requirements in general terms, such as
- overpressure more than 12 Pa
- temperature 22 °C ±3 °C
- humidity 40 % ±10 %



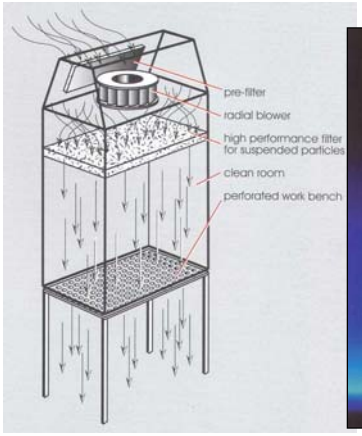
Filtrace vzduchu (absolutní filtry HEPA – 99.99%, ULPA – 99.9999%)







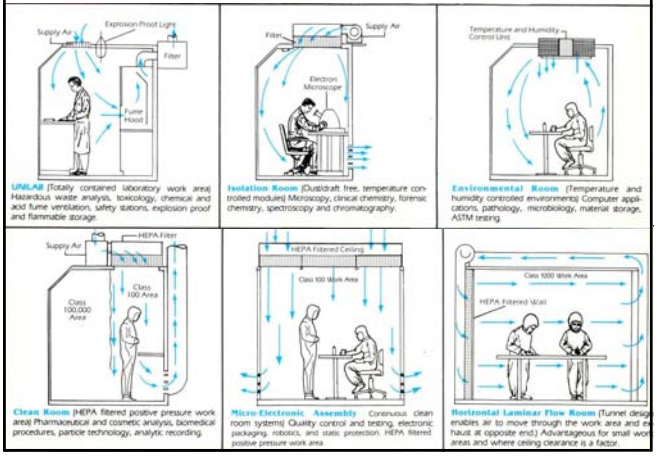
Laminární boxy



Laminární boxy

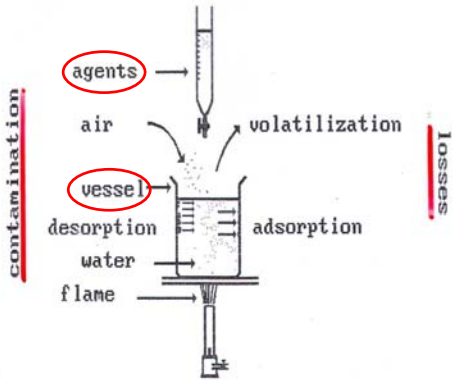
Pracovní buňky

Pracovní buňky

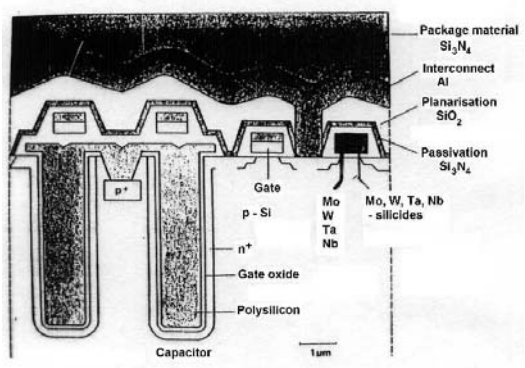


Pracovní oděvy, návleky, rukavice, čepice, roušky

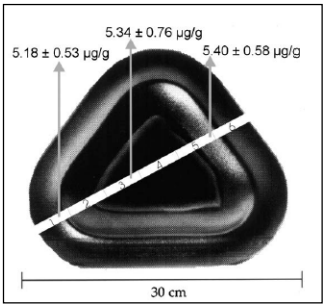
Zdroje kontaminace a ztráty analytu

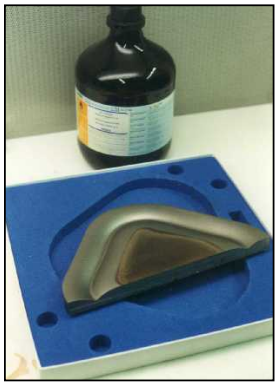


Microelectronic cell and its materials



6N Titanium sputtering target for VLSI-technology





Example

refractory metals in VLSI-technology *(gate material)*
6N high purity grade molybdenum (99.9999 %)
(sputtering targets for plasma technology)

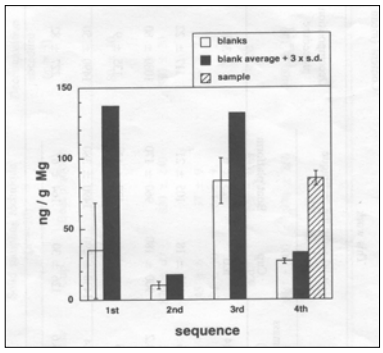
requirements:

- **heavy metals** *(Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn ....)* **- max. 10^2 ppb**
  (juction leaks)
- **mobile ions** *(Li, Na, K, Mg, Ca ...)* **- max. 10^1 ppb**
  (additional doping effects)
- **radioactive species** *(U, Th ..)* **- below 10^0 ppb**
  (ionization effects)

Example - determination of Mg in hp Mo, hp MO_3

wet decomposition in HNO_3 + H_2O_2 under clean-bench conditions - class 100, n = 5

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



Materiály – odolnost, vlastnosti

Container materials commonly used in inorganic trace analysis

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

* SiO_2 81, B_2O_3 13, Na_2O 4, K_2O 0.5, Al_2O_3 2 (wt%)
** SiO_2 96, B_2O_3 3, Al_2O_3 0.5 (wt%)

Materiály – PTFE, PP, PFA, PC .....

Materiály – obsah nečistot

Impurities in inorganic container materials – examples

Concentration level (μg/g)	Pyrex [18]	Vycor [18]	Vitreous silica [18]	Platinum [12]	Glassy carbon [17]
10^3–10^4	Ca, Cl, Fe, Mg, Zr	As, Fe, Mg, Na, Ti, Zr			
10–10^2	F, Ga, Hf, Li, Mn, Ni, S, Sr, Ti, V	Ca, Cl, Hf, K, Zn	Ca, Fe, Mg, Zn	Au, Pd	Ca, Si, Sn, Ti
1–10	As, Ba, Bi, Cr, Cu, P, Pb, Sb, Se, Y, Zn	Ag, Cu, F, Ga, Li, Mn, Ni, S, Sb, Sn	Ag, Al, Cl, Cu, F, Ga, Hf, K, Li, Na, Ni, Ti, Zr	Ag, Cu, Fe, Rh, Ti	Al, Fe, V

Materiály – čištění nádobek

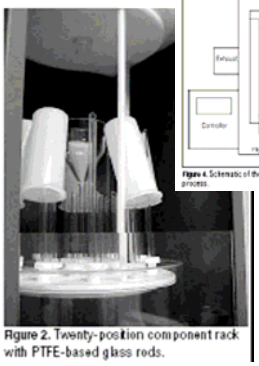
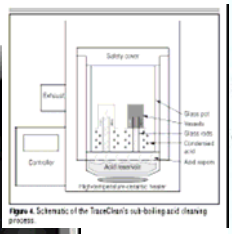
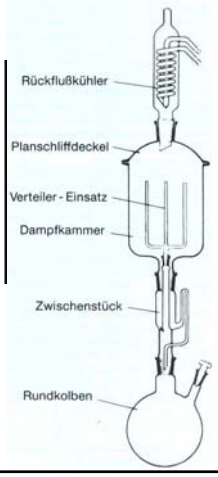
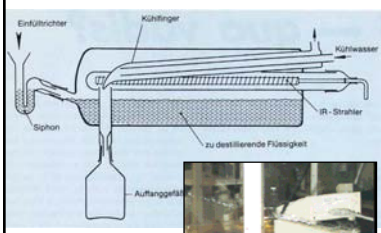


Figure 2. Twenty-position component rack with PTFE-based glass rods.





Čisté chemikálie (voda, Suprapure, sub-boiled)



podvarová destilace

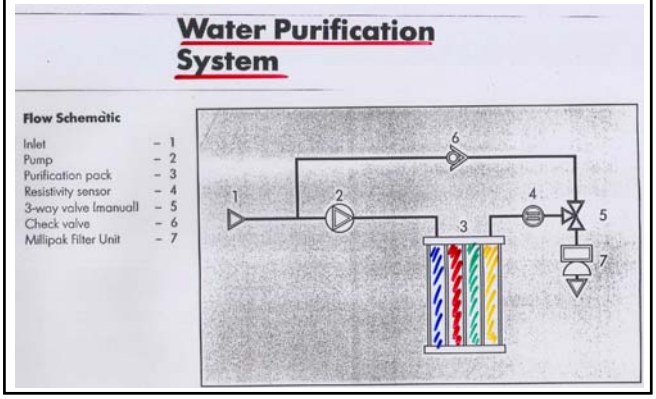
Table I. Comparison of trace metal contamination in select high-purity nitric acids. Concentration is shown in pg/g.

Trace impurity	Duquesne single-distilled[a]	Duquesne double-distilled[a]	Fisher Optima[b]	Baker Ultrex II[c]
Be	<2	<1	<5	<20
Mg	<195	<42	<5	<100
Al	<557	<147	<20	<300
Ca	<900	<157	<50	<300
Ti	<59	<9.1	<20	<100
V	<51	<11	<1	< 20
Cr	<118	<4.6	<10	< 30
Mn	<9.7	<2.1	<1	< 20
Fe	<1000	<210	<20	<300
Co	<6	<1	<1	<20
Ni	<155	<23	<10	<100
Cu	<58	<21	<2	<50
Zn	<261	<49	<2	<100
As	<3	<0.9	<10	<100
Se	<3.9	<1.2	<10	Not listed
Sr	<12	<1.2	<1	<10
Mo	<7.1	<0.4	<1	<100
Ag	<46	<1.5	<1	<10
Cd	<8.1	<1.8	<1	<20
Sn	<22	<9.1	<10	<100
Sb	<6.1	<0.5	<10	<100
Ba	<25	<3.5	<1	<20
Tl	<2.6	<0.9	<1	<10
Pb	<10	<2.5	<1	<100

[a]Concentration expressed as the upper limit of the 99% confidence limit of the measured result (n = 4).
[b]From reference 7.
[c]From reference 8.

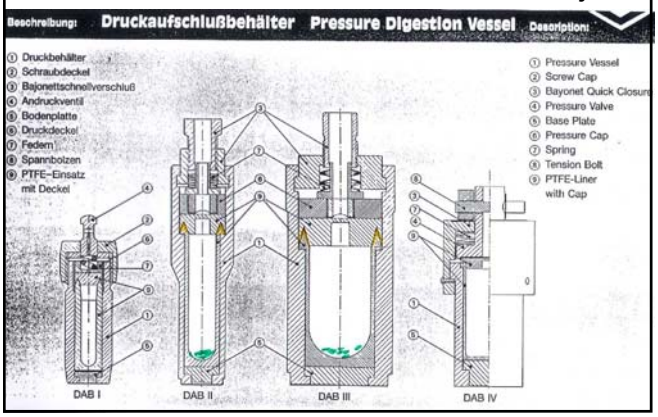
Čisté chemikálie (voda, Suprapure, sub-boiled)

vysokočistá voda - MQ

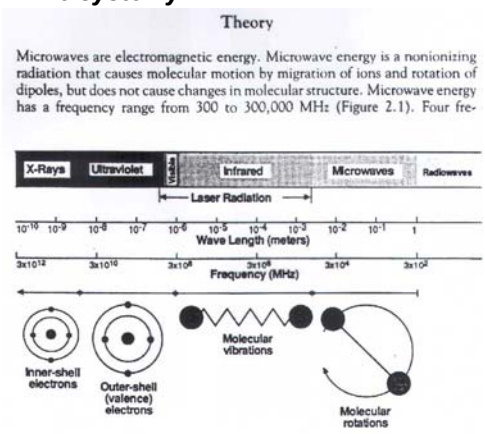


Tlakové rozklady vzorků

klasické autoklávy



Mikrovlnné systémy



Mikrovlnné systémy

absorpce MW

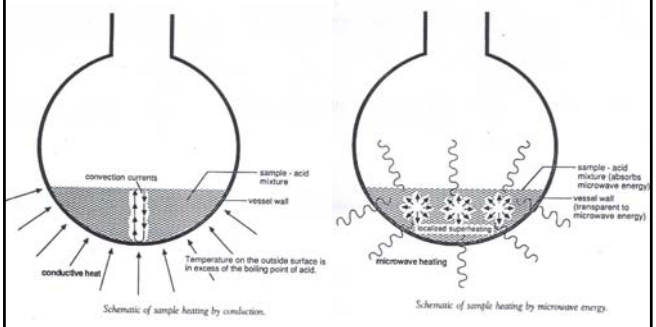
Dissipation Factor of Different Materials

Material	Temperature (°C)	Tangent[a] δ (× 10)
Water	25	1570.0
Fused Quartz	25	0.6
Ceramic F–66	25	5.5
Porcelain No. 4462	25	11.0
Phosphate Glass	25	46.0
Borosilicate Glass	25	10.6
Corning Glass No. 0080	25	126.0
Plexiglass	27	57.0
Nylon 66	25	128.0
Polyvinyl Chloride	20	55.0
Polyethylene	25	3.1
Polystyrene	25	3.3
Teflon PFA	25	1.5

[a]Measurements made at 3000 MHz.

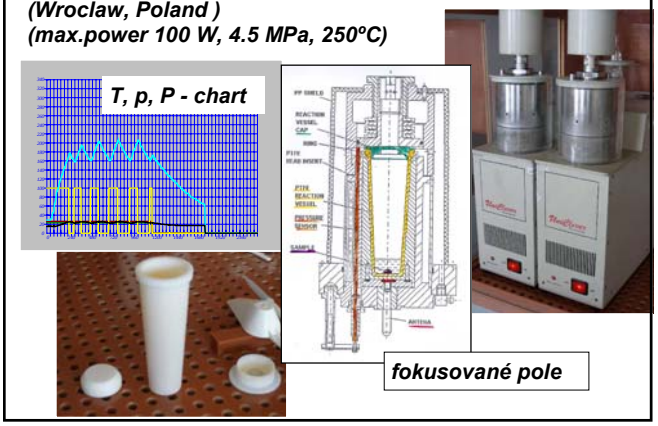
Mikrovlnné systémy

ohřev klasický vs. MW



Mikrovlnné systémy

Uniclever microwave digestion unit Plazmatronika, (Wroclaw, Poland) (max.power 100 W, 4.5 MPa, 250°C)



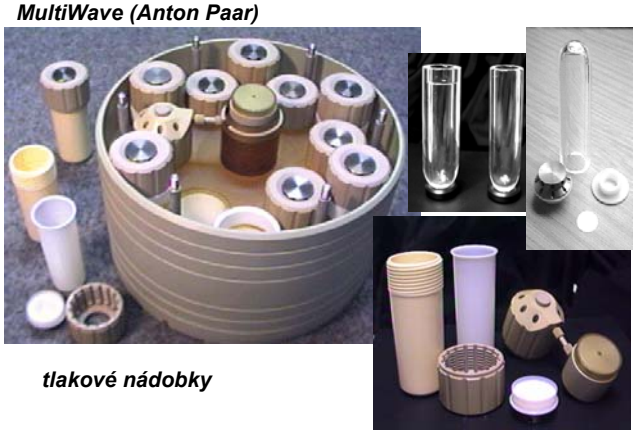
fokusované pole

Mikrovlnné systémy

Multiwave (Anton Paar)

Mikrovlnné systémy

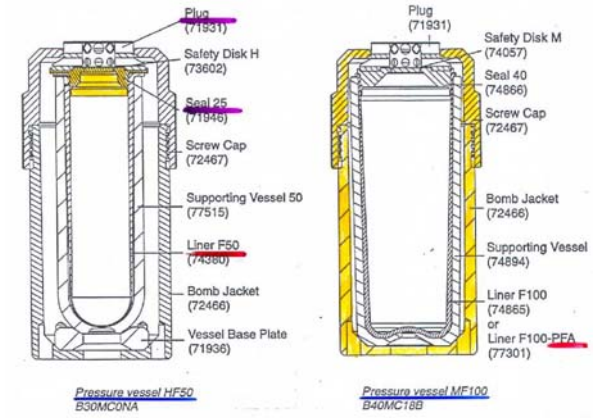
MultiWave (Anton Paar)



tlakové nádobky

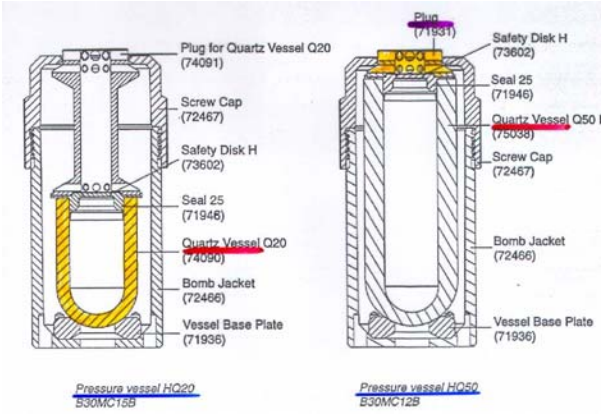
Mikrovlnné systémy

nádobky



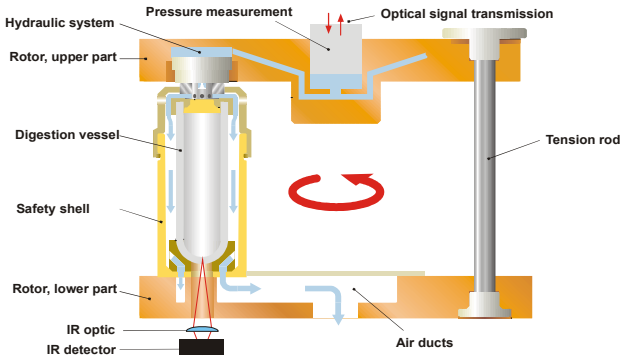
Mikrovlnné systémy

nádobky



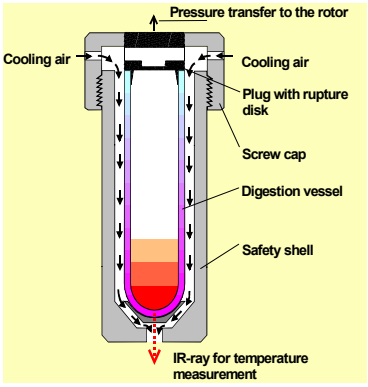
Mikrovlnné systémy

Multiwave (max. 1000 W, bezpulzní regulace)



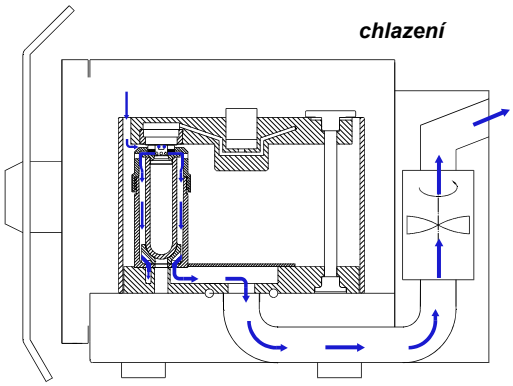
Mikrovlnné systémy

Multiwave



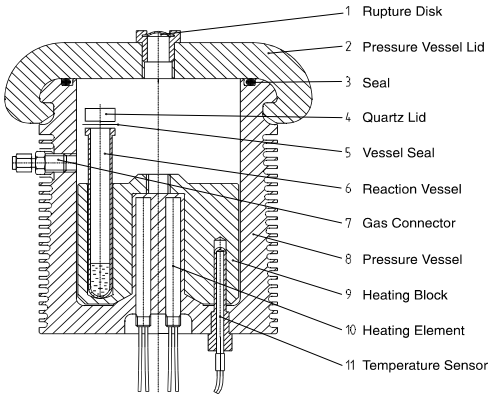
Mikrovlnné systémy

chlazení

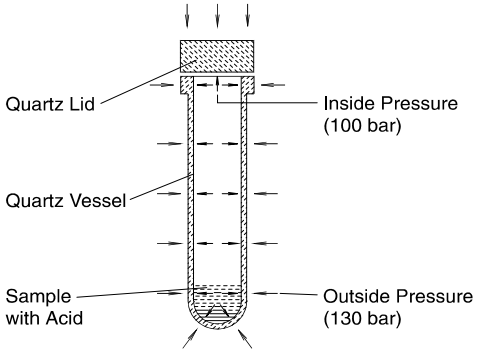


High Pressure Asher (Anton Paar)

High Pressure Asher (Anton Paar)



High Pressure Asher (Anton Paar)



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