

サビレックステクニカルノート

DST-1000 およびDST-4000 酸蒸留システムの性能評価

概要

サビレックスのDST酸蒸留装置は、ICP-MSをはじめとする金属分析技術で使用される高純度酸を、研究室が必要な時にその場で製造するための装置として世界中のラボで広く利用されています。

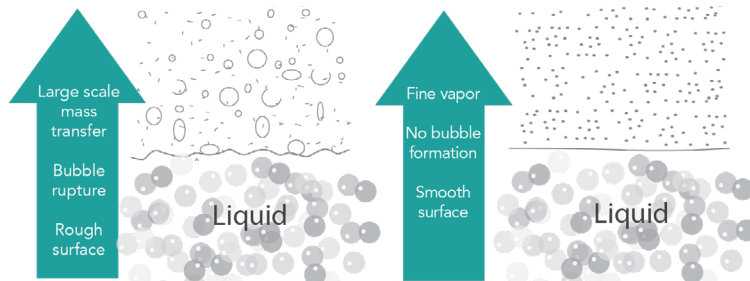


本研究では、標準モデルのDST-1000および全自動モデルのDST-4000によって精製された酸の品質を検証しました。ICP-MSの超低検出下限という特性上、標準溶液の調製、サンプルの希釈、さらには近年増えているサンプルの分解(前処理)にいたるまで、高純度グレードの酸の使用が不可欠となっています。市販されているボトル入りの高純度(10ppt)グレード酸は容易に入手可能ですが、トレースメタル(1ppb)グレード酸と比較すると最大10倍のコストがかかります。さらに、高純度酸のボトルは、一度開封して使用しているうちに、空気中の浮遊汚染(コンタミネーション)や分析者の不注意によって容易に汚染されてしまうリスクがあります。こうした理由から、多くのラボがサビレックスのDSTシリーズ酸精製装置を導入し、自社で高純度酸を製造しています。

DSTシリーズには、標準システムのDST-1000と、高処理量かつ全自動システムのDST-4000がラインナップされています。どちらのシステムも、非沸騰(サブボイリング)酸蒸留の原理を利用して、トレースメタルグレードの酸を高純度グレードの酸へと変換します。

非沸騰(サブボイリング)蒸留による酸の精製

酸の精製は、非沸騰蒸留プロセスによって行われます。酸を沸点まで加熱しないため、沸騰に伴う泡立ち、液跳ね、飛散が一切発生しません。これにより高純度な酸の蒸気だけが生成され、原液に含まれていた金属不純物は液相(原液側)にそのまま残ります。



通常 (通常)の沸騰蒸留

沸騰や液跳ねによって、金属不純物が留出物(精製液)側に移行してしまう。

非沸騰蒸留

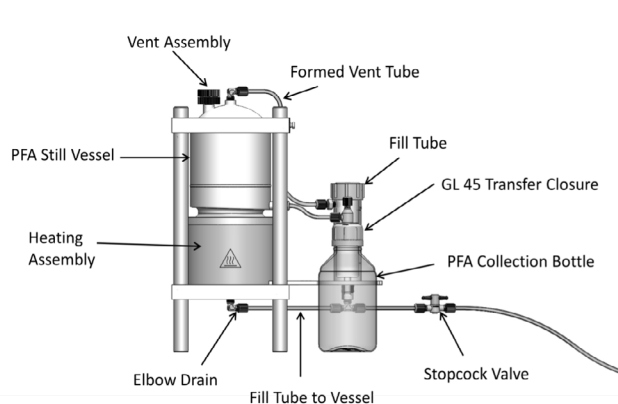
金属不純物は原液に留まり、留出物はウルトラピュア(超高純度)になる。

DSTシステムは非常に使いやすく、ほとんどのドラフトチャンバーに収まるコンパクトな一体型ユニットで、冷却水も不要です。システムには、回路図に示されるように、酸の貯留槽(リザーバー)と冷却部(コンデンサー)の両方の役割を果たすPFA製の容器が組み込まれています。容器の下部(貯留槽)は、ポリマー製のボウル内に密閉された電気加熱マントル(ヒーター)に囲まれています。精製する酸(トレースメタルグレード)は注入チューブを介して供給され、貯留槽の底部から満たされます。貯留槽内の酸の液位は、注入チューブにある液位計(目視ゲージ)で確認できます。一度に処理できる容量は、DST-1000が1L、DST-4000が4Lです。

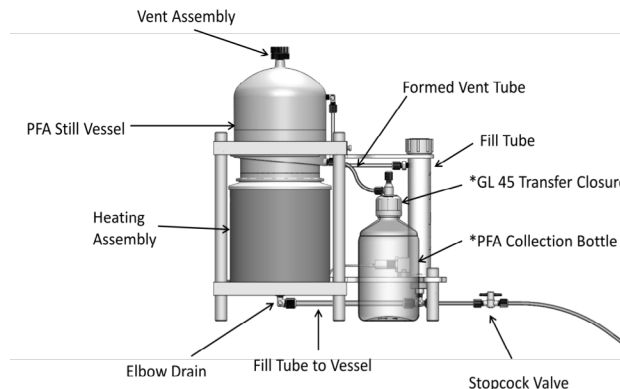
Savillex Technical Note

Performance of the DST-1000 and DST 4000 Acid Purification Systems

ヒーターに電力が供給されると、貯留槽内の酸が穏やかに加熱され、高純度な酸の蒸気が発生します。この酸蒸気は容器上部(冷却部)の壁面で凝縮し、容器下部に沿って設けられたチャンネル(溝)に集められ、PFAチューブを通してシステム外部のPFA回収ボトルへ排出されます(DST-1000は1Lボトル1本、DST-4000は2Lボトル2本)。容器のサイズと形状が効率的な凝縮を促進するため、水冷(冷却水)の必要性が排除されています。



DST-1000



*Note: 2 collection bottles and transfer closures included

DST-4000

酸の加熱温度はコントローラーによって維持されます。DST-1000には3段階の温度設定が可能なベーシックなコントローラーが搭載されています。一方、DST-4000にはデジタル可変温度コントローラーが搭載されており、40~95°Cの間で加熱温度をプログラムできます。さらに、DST-4000には液位センサー(リキッドレベルセンサー)が装備されており、貯留槽内の液量が500mL未満になると、自動的にヒーターの電源が遮断されます。操作はいたってシンプルで、酸を注入して電源を入れるだけで高純度酸の生成が始まります。DST-4000の自動停止機能(オートシャットオフ)により、オペレーターが酸の残量を何度も確認しに行く必要はありません。なお、どちらのシステムでも、温度設定は「生産速度(回収レート)」のみに影響し、酸の純度には影響しません。加熱エレメントによって発生する酸の最高温度は、精製可能なすべての酸の沸点よりも低く設定されているため、金属汚染物質が精製物に混入するのを確実に防ぎます。

容器上部の通気アセンブリと、回収ボトルの移送用蓋にある通気口は、酸の蒸留に伴って容器内に空気を取り込み、ボトルが満たされる際の置換空気を外部へ逃がす役割を持っています。すべての通気ポートにはPTFEメンブレン(ろ過膜)が装着されており、空気中の汚染物質が容器内に侵入するのを防ぎます。各ユニットのベントチューブは、液の注入や排出の際、システム全体の圧力を均等に維持します。このPTFEメンブレンを除き、接液部はすべてPFA製です。蒸留プロセスの終了後、初期の原液に含まれていた金属汚染物質が濃縮された残留酸は、廃液として排出されます。

注意：蒸留前後で酸の実際の濃度が変化する場合があります。

硝酸(HNO₃)：市販の濃硝酸を蒸留する場合、原液の濃度が共沸濃度(65-70% w/w)に非常に近いため、蒸留後の酸濃度は原液とほぼ変わりません。

塩酸(HCl)およびフッ化水素酸(HF)：共沸濃度が市販の酸の濃度よりも低いため、原液と蒸留後の酸で濃度が異なります。これを回避する最も簡単な方法は、あらかじめ原液を共沸濃度(塩酸は20% w/w、フッ化水素酸は37% w/w)まで希釈しておくことです。これにより、蒸留後も濃度を一定に保てます。より高濃度の精製酸が必要な場合は、希釈していない原液を使用し、必要に応じて蒸留後に酸濃度を測定してください。

Saville Technical Note

Performance of the DST-1000 and DST-4000 Acid Purification Systems

Model	Capacity (L)	Production (mL/hr)*	Auto Shut-Off?	Distilled Acid Quality (ppt)
DST-1000	1	38	No	<10
DST-4000	4	82	Yes	<10

*HF、HCl、HNO₃の平均合算時間生産レート

DST-1000 vs. DST-4000

DST-1000は約12時間で500mLの高純度酸(HNO₃、HCl、HF)を製造できるのに対し、DST-4000は同時間内で1Lの高純度酸を製造できます。

Acid Quality

DSTで精製されたHNO₃、HCl、およびHFの品質が、ある半導体ラボによって評価されました。初期の洗浄プロトコルに従った後、トレースメタルグレードの酸をDST-1000に投入し、「HI」設定(最も速い蒸留レート)で処理・回収しました。なお、蒸留は1回のみ行われました(二重蒸留はしていません)。サンプルの調製(前処理)はすべてクラス1のクリーンルーム内で行われ、自社製の濃縮システムを用いて各サンプル(DST精製酸、使用直前に開封した新品の市販ボトル入り高純度HNO₃、およびトレースメタルグレードHNO₃)のレプリカ(繰り返しサンプル)を濃縮しました。各レプリカにはブランクおよびスパイク回収試験用サンプルも用意されました。分析には、アジレント・テクノロジー製の「Agilent 7500cs」および「8800 ICP-MS」が使用されました。表1は、濃縮技術を用いて報告された検出下限値と、市販の高純度(10ppt)グレードHNO₃およびDSTで精製されたHNO₃の分析データを示しています。DSTで製造された酸は、市販の酸のボトルが「開封直後(新品)」であったにもかかわらず、市販の高純度グレードと同等以上の品質であることが確認されました。

Analyte	Detection Limit	High Purity Grade HNO ₃ (10 ppt Grade)	DST-Produced HNO ₃
Li	1	<1	<1
Na	1	1	<1
Mg	1	2	<1
Al	1	1	<1
K	1	<1	<1
Ca	1	<1	<1
Cr	1	5	1
Fe	1	7	4
Ni	1	7	1
Cu	1	6	4
Zn	1	<1	<1
W	1	<1	<1
Hf	1	<1	<1
Mn	1	<1	<1
Ti	1	<1	<1
Co	1	<1	<1
Ge	1	<1	<1
Sb	1	<1	<1
Te	1	<1	<1
Ag	1	<1	<1
Au	1	<1	<1
Gd	1	<1	<1
La	1	<1	<1
Pt	1	<1	<1
Sr	1	<1	<1
Zr	1	<1	<1
In	1	<1	<1
Mo	1	2	<1
Ta	1	<1	<1
Be	1	<1	<1
V	1	1	1
As	1	2	2
Cd	1	<1	<1
Cs	1	<1	<1
Ba	1	<1	<1
Pb	1	<1	<1

表1: 市販の高純度HNO₃とDST-1000製造HNO₃の不純物元素含有量比較(単位: ppt、トレースメタルグレード(1ppb)からの1回蒸留により取得、半導体ラボによる評価データ、ラボ名は要望により非公開)



Saville Technical Note

Performance of the DST-1000 and DST-4000 Acid Purification Systems

ボトル入りの市販高純度HClとDST精製HClの金属含有量についても、硝酸と同じ条件および手順で比較分析を行いました。結果、多くの元素において、DST製造酸は開封直後の市販高純度グレードよりもさらにクリーンであることが判明しました。特にNi(ニッケル)、Ti(チタン)、As(ヒ素)の含有量が、DST製造酸で著しく低い値を示しました。また、還元気化原子吸光光度法(冷蒸気AA)への適合性を評価するためにHg(水銀)も測定されましたが、DST-1000が塩酸からHgを効果的に除去できることが確認され、冷蒸気AAでの使用に非常に適していることが示されました。

Analyte	Detection Limit	High Purity Grade HCl (10 ppt Grade)	DST-Produced HCl
Li	1	<1	<1
Na	1	<1	7
Mg	1	<1	<1
Al	1	1	6
K	1	<1	2
Ca	1	2	4
Cr	1	5	3
Fe	1	20	17
Ni	1	29	2
Cu	1	1	4
Zn	1	7	1
W	1	<1	<1
Hf	1	<1	<1
Mn	1	<1	<1
Ti	1	130	1
Co	1	11	<1
Te	1	<1	<1
Ag	1	<1	<1
Au	1	<1	<1
Gd	1	<1	<1
La	1	<1	<1
Pt	1	<1	<1
Sr	1	<1	<1
Zr	1	<1	<1
In	1	<1	<1
Mo	1	1	2
Ta	1	<1	<1
Be	1	<1	<1
V	1	<1	<1
As	1	37	6
Cd	1	<1	<1
Cs	1	<1	<1
Ba	1	<1	<1
Pb	1	<1	<1
Hg	1	1	<1

表2：DST-1000を使用した、市販の高純度HCl(塩酸)とDST製造HClの微量金属含有量の比較。DST製造HClは、トレースメタル(微量金属)グレード(1ppb)からの1回の蒸留によって得られたものです。すべてのデータはppt単位で、DSTの評価を行った半導体研究所によって作成されました(研究所名は要請により非公開)。

Saville Technical Note

Performance of the DST-1000 and DST 4000 Acid Purification Systems

最後に、ボトル入りの市販高純度HFとDST精製HFについても同様の比較を行いました。データ(表3)が示す通り、DSTで精製された酸の金属含有量は、開封直後の市販高純度グレードと同等であることが確認されました。

地球化学分野における代表的元素の品質比較

地球化学の分野では極めて高純度な酸が必要とされること、またサンプルの分解やカラムクロマトグラフィーによる分離(カラム化学)で大量の高純度酸を消費することから、DSTシステムが広く使われています。地球化学で伝統的に研究されている大半の元素(Pb, U, Th、希土類元素(REE)など)は、自然界での存在量が比較的少なく、ICP-MSにおける妨害も少ないため測定自体は「容易」ですが、要求される測定下限値が非常に低いという課題があります。

ハーバード大学のスタイン・ヤコブセン教授(Prof. Stein Jacobsen)は、複数のDST-1000と1台のDST-4000を所有しています。教授は、これら両システムで精製された酸の品質を、地球化学の主要元素について比較しました。酸サンプル(ブランク)の測定には、四重極型ICP質量分析計(ICP-QMS)が使用されました。比較対象として、1983年から2008年の間に塩化水素圧縮ガス(CG)から製造された濃塩酸の結果も示されています。このガス製法では、サビレックスのPFAパーツで作られたシステムでガスを洗浄(スクラブ)し、5LのPFAボトル内で超純水と反応させて製造されたものです。このガス起源(CG)塩酸のRb, Sr, Nd, Smのブランク値は、同位体希釈熱イオン化質量分析計(TIMMS)で測定されました。

ハーバード大学 スタイン・ヤコブセン教授のコメント:

TIMMSの方が検出下限値が優れているため、この方法による測定値が低いからといって、ガス起源(CG)酸とDST酸の間でNd(ネオジウム)やSm(サマリウム)の実際のブランクレベルに真の差があるわけではありません。「なお、市販されているトレースメタルグレードの酸は、必ずしもメーカーが主張するほど品質が良くない場合があることが分かっています。上記のデータは、スペック通りのブランク値であることを確認したBDH社製のトレースメタルグレード酸(ppb級)を蒸留したものです。蒸留器が新品のときは精製された酸の品質がやや落ちましたが、詳細なモニタリングは行いませんでした。蒸留器内の初期汚染の大部分を取り除くには、約5回の慣らし蒸留が必要でした。」

Analyte	Detection Limit	High Purity Grade HF (10 ppt Grade)	DST-Produced HF
Li	1	<1	<1
Na	1	<1	6
Mg	1	2	<1
Al	1	8	6
K	1	3	3
Ca	1	9	2
Cr	1	1	3
Fe	1	1	9
Ni	1	<1	1
Cu	1	<1	2
Zn	1	2	3
W	1	<1	2
Mo		3	1
Ti	1	<1	6
Co	1	<1	<1
Ge	1	<1	<1
Sb	1	<1	<1
Rh	1	<1	<1
Rh	1	<1	<1
Be	1	<1	<1
V	1	<1	<1
Mn	1	<1	<1
Zr	1	<1	<1
Ag	1	<1	<1
Cd	1	<1	<1
Sn	1	<1	<1
Cs	1	<1	<1
Ba	1	<1	<1
Hf	1	<1	<1
Ta	1	<1	<1
Pb	1	<1	<1

表3: DST-1000を使用した、市販の高純度HF(フッ化水素酸)とDST製造HFの微量金属含有量の比較。DST製造HFは、トレースメタル(微量金属)グレード(1ppb)からの1回の蒸留によって得られたものです。すべてのデータはppt単位で、DSTの評価を行った半導体研究所によって作成されました(研究所名は要請により非公開)。

Savillex Technical Note

Performance of the DST-1000 and DST-4000 Acid Purification Systems

DST-1000とDST-4000は、地球化学元素において完全に同等な品質の酸を精製できることが見て取れます。また、適切な操作技術をもって運用すれば、自然界に少なく妨害のない元素に対し、現代のICP-QMSがいかに驚異的な感度を発揮できるかも証明されています。

総括

サビレックスのDSTシステムは、市販のボトル入り高純度グレード酸のわずか数分の一のコストで非常に高品質な酸を製造できることが実証されました。これにより、標準溶液の調製だけでなく、サンプルの前処理(分解)や器具の洗浄にまで高純度酸を贅沢に使用することが可能になります。さらに、DSTは新鮮な高純度酸を必要な時に必要なだけ精製するため、市販のボトル入り酸で課題となる「ボトルの開封を繰り返すことによる経時的な品質劣化(汚染の蓄積)」を完全に回避することができます。

Element	DST-1000	DST-1000	DST-1000	DST-4000	Compressed HCl Gas
	DIW	16N HNO ₃	12N HCl	12N HCl	12N HCl
	ICP-QMS	ICP-QMS	ICP-QMS	ICP-QMS	TIMS
Element	ppt	ppt	ppt	ppt	ppt
Rb	<0.08	<0.5	<0.2	<0.2	<0.2
Sr	<0.03	<0.6	<0.2	<0.2	<0.2
Ru	<0.01	<0.5	<0.2	<0.004	
Rh	<0.003	<0.2	<0.06	<0.002	
Pd	<0.03	<0.03	<0.03	<0.002	
Ba	<0.2	<2	<0.3	<0.3	
Nd	<0.01	<0.2	<0.05	<0.01	<0.0001
Sm	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0001
Gd	<0.0005	<0.03	<0.0005	<0.0005	
Lu	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	
Hf	<0.001	<2	<0.3	<0.008	
W	<1	<3	<3	<0.9	
Ir	<0.0001	<0.001	<0.0001	<0.0001	
Pt	<0.001	<0.002	<0.001	<0.001	
Au	<0.001	<0.05	<0.01	<0.0005	
Pb	<0.2	<0.6	<0.5	<0.5	
Th	<0.0009	<0.08	<0.03	<0.008	
U	<0.002	<0.002	<0.01	<0.002	

表4 : DST-1000、DST-4000、および圧縮ガスから製造された塩酸の品質比較 (単位: ppt、DSTは最高速レートで運転。データ提供: ハーバード大学 スタイン・ヤコブセン教授)