

### 概要

微量金属分析は通常、ICP-MSによって行われますが、この手法は測定可能なほぼすべての元素に対して、数pptおよびサブppt(1ppt未満)レベルの検出限界を持っています。したがって、ICP-MSのデータ整合性に影響を与えないようにするために、試薬(脱イオン水、酸)および試薬保管容器からの元素の混入を厳格に管理する必要があります。PFAフッ素樹脂製ボトルは、高純度酸の輸送や、すべての微量金属分析ラボにおいて微量金属標準溶液および洗浄液を保管するために使用されています。そのため、微量金属の混入が可能な限り低いフッ素樹脂ボトルを使用することは、分析に使用する試薬の純度と同じくらい重要です。



Savillex ISO Class 7 クリーンルーム

サビレックスのPFAボトルは、最高純度グレードのバージンPFA樹脂から、独自のストレッチブロー成形技術を用いてISOクラス7のクリーンルーム内で製造されています。その結果、これらは微量金属分析用の超クリーンなフッ素樹脂ボトルにおける最先端の技術を代表するものとなっています。このテクニカルノートでは、ボトルの洗浄手順に関する詳細な情報と、洗浄後のサビレックス社製ラボボトルにおける63元素の高分解能ICP-MS(HR-ICP-MS)分析データを提供します。独自の成形技術とクリーンルーム製造の組み合わせにより、一度洗浄すればHR-ICP-MSで測定可能な元素バックグラウンドの混入がないフッ素樹脂ボトルの生産が可能になりました。

### ストレッチブロー成形：ボトルの清潔性におけるメリット

これまで、フッ素樹脂ボトルは押出ブロー成形によって製造されてきました。これは、熔融したポリマーを押し出し成形機に押し込み、チューブから加圧空気を注入して熔融ポリマーを金型の形状に適合させてボトルを製造する方法です。ボトルのネック部はボトルが膨らまされると同時に成形されるため、ネックとネジ山の品質は射出成形よりも劣ります。成形後、クロージャーとの良好な密閉性を得るために、ネックと注ぎ口を機械加工する必要があります(粒子の発生を伴います)。その場合でも、長期にわたる信頼性の高い密閉性を生み出すために、クロージャーの内部に追加のシール材または内蓋が必要になることがよくあります。

サビレックスは異なるアプローチをとり、より新しいストレッチブロー成形技術をフッ素樹脂ボトルの製造に適用しました。フッ素樹脂の成形に必要な高温に対応できるストレッチブロー成形機が存在しないため、サビレックスはラボボトルを製造するためのストレッチブロー成形機を自社で設計・構築しました。ストレッチブロー成形は2段階のプロセスです。まず、高精度な射出成形によって「プリフォーム」が製造されます。完成したボトルのネック部とねじ山は、この段階で成形されます。プリフォームは、本質的にはストレートな側面と完成したボトルネックとねじ山を備えたミニチュアのボトルです。その後、ストレッチブロー成形の工程で、プリフォームが最終的なボトルへと膨らませます。ボトルの注ぎ口とねじ山が射出成形されているため、完成したボトルの密閉品質は優れています。注ぎ口の機械加工は不要で、内蓋も必要ありません。さらに、サビレックス製ボトルの滑らかなネックの内側と注ぎ口の形状により、スムーズで液だれのない注ぎ出しが可能になり、安全性が向上し、コンタミネーションのリスクが低減します。

他のフッ素樹脂ボトルとは異なり、サビレックスのラボボトルと蓋は最高純度グレードのPFA樹脂で作られています。バージン樹脂のみが使用され、再粉碎された廃棄フッ素樹脂やリサイクルされた廃棄フッ素樹脂が添加されることは決してありません。

## クリーンルーム製造

ストレッチブロー成形の2つ目のメリットは、プロセスがよりクリーンであり、装置が押出ブロー成形よりもはるかに小さいため、クリーンルーム内に配置できることです。プリフォームと蓋はクリーンルームの外で射出成形されますが、成形機の周囲へのHEPAエンクロージャの設置、ポータブルクリーンフード、および静電気防止装置の使用を含め、空気中の微粒子による汚染を防ぐための徹底的な予防策が講じられています。プリフォームは、連続的な粒子数モニタリングが行われているISOクラス7のクリーンルーム内でボトルに膨らませます。ボトルは直ちにキャップを締められ、検査され、クリーンルーム内でHDPE(高密度ポリエチレン)の袋に密封されます。



Class 7 クリーンルームでのSavillex Lab Bottle の製造

## 使用前のボトル洗浄

最高純度グレードのバージン樹脂、汚染に対する徹底的な予防策、およびクリーンルーム製造の組み合わせにより、洗浄前であっても極めて金属含有量の低いボトルの製造が可能ですが、微量金属用途で初めて使用する前には、ボトルを洗浄する必要があります。ボトルを袋から取り出した後、推奨される洗浄は、脱イオン(DI)水ですすぎ、ボトルに高純度の2%のHNO<sub>3</sub>、1%のHFを満たし、クロージャーを戻して50°Cで7日間維持し、残留する汚染物質の除去を行います。最後に内容物を廃棄し、DI水で十分にすすいだ後、ボトルは使用可能な状態になります。

## ボトルの微量金属含有量の分析

初期洗浄後のボトルのクリーン度を実証するため、3本の500mLサビレックスPFAボトルについて、独立した試験機関にて酸抽出試験に続くHR-ICP-MS分析を用い、微量金属の混入に関する試験を実施しました。洗浄、抽出、測定の方法を以下に示します。

**洗浄サイクル：**ボトルを袋から取り出し、DI水ですすぎました。その後、DI水で調製した高純度の2%のHNO<sub>3</sub>、1%のHF溶液をボトルに満たしました。蓋を戻し、ボトルを50°Cで7日間維持しました。この溶液を廃棄し、ボトルをDI水でよくすすぎました。これは、新しいボトルの使用前の初期洗浄を模したものです。

**抽出サイクル：**その後、再びボトルにDI水で調製した高純度の2%のHNO<sub>3</sub>、1%のHF溶液を満たし、蓋を戻し、ボトルを再度50°Cで7日間維持しました。この抽出溶液には、洗浄後の初回使用時にボトルから浸出する可能性があるすべての微量元素が含まれます。

**測定：**抽出溶液の微量金属分析は次のように行われました。溶液の一定量を濃縮精製システムで蒸発させ、125倍の濃縮倍率を得ました。この濃縮された溶液を、Thermo Element2 HR-ICP-MSを用いて63元素について分析しました。すべてのサンプル調製および分析は、クリーンルーム内で行われました。高純度の2%のHNO<sub>3</sub>、1%のHFの試薬ブランク(同様に125倍に濃縮)も測定されました。Table1に示す抽出溶液の元素含有量は、125倍の濃縮倍率を補正した後の値であり、ブランク値の差し引きは行っていません。

**Table 1**

3本の500mLラボボトルからの酸抽出溶液における元素濃度。LR、MR、HRは使用した質量分解能(低・中・高)を示します。示されているボトルの濃度データは、ブランク値を差し引いていません。

Analyte (Resolution Used)	Blank ppt	Bottle #1 ppt	Bottle #2 ppt	Bottle #3 ppt	Analyte (Resolution Used)	Blank ppt	Bottle #1 ppt	Bottle #2 ppt	Bottle #3 ppt
Ag107(LR)	<20	<20	<20	<20	Na23(LR)	<10	<10	<10	<10
Al27(LR)	<20	<20	<20	<20	Nb93(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
As75(LR)	<8	<8	<8	<8	Nd142(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Au197(LR)	<5	<5	<5	<5	Ni58(MR)	<5	<5	<5	<5
B11(LR)	<20	<20	<20	<20	P31(MR)	<50	<50	<50	<50
Ba138(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	Pb208(LR)	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Be9(LR)	<2	<2	<2	<2	Pd106(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Bi209(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	Pr141(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ca44(LR)	30	70	20	20	Pt195(LR)	<5	<5	<5	<5
Cd114(LR)	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	Rb85(LR)	<1	<1	<1	<1
Ce140(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	Re187(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Co59(MR)	<1	<1	<1	<1	Rh103(LR)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Cr52(MR)	<2	<2	<2	<2	Ru102(LR)	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8
Cs133(LR)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	Sb121(LR)	<2	<2	<2	<2
Cu63(MR)	<2	<2	<2	<2	Sc45(MR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Dy164(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	Sm152(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Er166(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	Sn120(LR)	<5	<5	<5	<5
Eu153(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	Sr88(LR)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Fe56(MR)	<2	<2	<2	<2	Ta181(LR)	<2	<2	<2	<2
Ga69(LR)	<2	<2	<2	<2	Tb159(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Gd158(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	Te125(LR)	<5	<5	<5	<5
Ge74(LR)	<1	<1	<1	<1	Th232(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Hf180(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	Ti48(MR)	<1	<1	<1	<1
Ho165(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	Tl203(LR)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
In115(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	Tm169(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
K39(MR)	<5	<5	<5	<5	U238(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
La139(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	V51(MR)	<1	<1	<1	<1
Li7(LR)	<1	<1	<1	<1	W184(LR)	<1	<1	<1	<1
Lu175(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	Y89(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mg24(LR)	<2	<2	<2	<2	Yb174(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mn55(MR)	<1	<1	<1	<1	Zn66(MR)	<5	<5	<5	<5
Mo98(LR)	<1	<1	<1	<1	Zr90(LR)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Na23(LR)	<10	<10	<10	<10					

## 結果

Table1の試薬ブランク値を確認すると、Ca(30ppt)を除くすべての元素が検出限界未満でした。Caはサンプル前処理段階でのコンタミネーションが生じやすいため、低いpptレベルでの管理が困難な元素です。3本のボトルの抽出溶液で報告された濃度では、ブランク値を上回って測定されたのはCaのみであり、それもボトルのうち1本だけで確認されました。したがって、ボトルの1本で測定されたCaは、サンプル前処理段階での汚染によるものと推測されます。このデータは、簡単な初期洗浄手順を行うだけで、サビレックスのラボボトルは、濃縮後であってもHR-ICP-MSで測定可能な元素汚染を一切発生させないことを証明しています。

## 総括

ストレッチブロー成形技術により、フッ素樹脂ボトルの製造をクリーンルーム内で行うことが可能になり、ボトルの注ぎ口を機械加工したり、内蓋の必要がなくなります。製造中の空気感染による汚染を排除するための徹底的な予防策、および最高純度のバージンフッ素樹脂の使用と組み合わせることで、超クリーンなボトルの生産が可能になります。洗浄後、試験されたサビレックス社製ラボボトルには、HR-ICP-MSで測定可能な元素汚染が含まれていないことが判明しました。その優れた密閉性と液だれのない注ぎ出し性能により、最も要求の厳しい超微量分析用途や超高純度試薬の保管に唯一無二の適性を持っています。