

Technical Review

超純水の水質が微量有機物分析に与える影響

黒木祥文

Effect of impurities in ultra-pure water on trace organic analysis

Yoshifumi Kuroki

Veolia Water Solutions & Technologies Japan K.K. ELGA LabWater Division

Yokoso Rainbow Tower, 3-20-20 Kaigan, Minato-ku, Tokyo 108-0022, Japan

Abstract

The quality of water has a significant influence on trace analyses for various purposes. Today we can easily obtain the ultra-pure water of such a high quality for HPLC, LC/MS or GC/MS using a water purifier with high performance. However, we often make mistakes in the usage of ultra-pure water and also in the operation of a water purifier. Additionally ultra-pure water system has issues for impurities monitoring and creating impurities from own product. The manner to use ultra-pure water is quite important. It is necessary to make a standard method to use ultra-pure water for trace organism's analysis.

Keywords: HPLC, LC/MS, GC/MS, ultra-pure water, TOC, impurity, real-time monitoring contamination, water quality

1. 緒言

分析において「水」は最もよく使われる試薬であり溶媒である。LC/MS や GC/MS などの微量有機物分析には分析用水として非常に高純度な超純水が必要である。

分析用水として使用される、いわゆる「純水」あるいは「精製水」と呼ばれるものにも水中の不純物を除去するために多くの処理過程が含まれ (Table 1)、またその水質も残存有機物を比較しても非常にばらつきがある (Table 2)。また、あくまでも Table 2 の水質は処理開始時の到達値であり、実際の使用時には供給水の水質変動や処理量の増加により水質低下が起こり得る。また当然、これらは処理直後の水質であるので経時的な劣化も生じる。

一般的な超純水装置は蒸留水、逆浸透水などを原水とし、

活性炭、イオン交換樹脂およびフィルターの組み合わせによって精製が行われるが、微量有機物分析には紫外線 (UV) ランプを採用した高性能機種が対応している。また、LC/MS 分析に対応した LC/MS 用超純水などが市販されている。

LC/MS 分析用あるいは微量有機物分析用の超純水中に残存する有機物濃度 (total organic carbon, TOC) は 1 ppb 程度まで低減されている。この超純水を用いることで GC/MS による微量の揮発性有機化合物 (VOC) 分析や LC/MS による有機フッ素化合物 (per fluorocarbons, PFCs) 分析などに、特に前処理をすることなくそのままブランク水として用いることができるようになった[1,2]。

このように超純水装置の高性能化と普及、また試薬として供給される「分析用水」の高純度化により極微量分析に要求

ヴェオリア・ウォーター・ソリューション&テクノロジー株式会社
エルガ・ラボウォーター事業部
〒108-0022 東京都港区海岸3-20-20 ヨコソーレインボータワー11F
Tel: 03-5441-7070
Fax: 03-5441-7071
E-mail: yoshifumi.kuroki@veoliawater.com

Table 1. Elements of purification technologies and impurities.

水処理技術	不 純 物			
	無機物 (イオン)	有機物	細菌類	微粒子
イオン交換樹脂 (IE or DI)	◎	△	—	—
活性炭 (AC)	—	○	—	—
精密ろ過膜 (MF)	—	—	◎	◎
限外ろ過膜 (UF)	—	△	○	○
逆浸透膜 (RO)	△	△	○	○
蒸留 (DW)	△	△	○	○
紫外線照射 (UV)				
波長; 185nm (185UV; 酸化 UV)	—	○	○	—
波長; 254nm (254UV; 殺菌 UV)	—	—	○	—

Table 2. TOC of purified water.

水質区分/水質基準	名 称	総有機物 (TOC) 濃度 (mgCL ⁻¹)
供給水・原料水	水道水/工業用水	1~3
純水	蒸留水	0.05~0.3
	イオン交換 (IE) 水	0.01~0.5
	逆浸透 (RO) 膜処理水	0.02~0.3
	RNase フリー水	0.05~100
超純水	超純水 (RO+IE+活性炭)	0.01~0.05
	超純水 (RO+IE+活性炭+紫外線照射)	0.001~0.01
水道水質基準	飲料水/水道水	<3
用水・排水試験に用いる水 JIS K 0557	A4 グレード水 (微量の試験に用いる水)	<0.05

される超純水は容易に得られるようになった。

しかし超純水の水質を維持したまま分析に供することは容易ではなく、その水質管理方法、使用方法に問題が多いことは以前より度々指摘されている[3-9]。

特に超純水装置を用いた場合に指摘されている主な水質低下要因には、採水後の経時劣化と採水時の不適切な操作[4-6]、採水操作を厳密に規定しなければ防げない汚染[6-8]、装置そのものの設計に起因している問題[6,7,9]、装置管理が不十分な場合に性能を著しく低下させてしまう例も報告されている[9]。

また最高の水質を維持し続けるためには、採水している超純水の水質を適切にモニタリングすることが重要である。超純水のモニタリングはもともと半導体製造分野において開発された経緯もあり、比抵抗値を用いて、イオンの測定により行ってきた。現在でも比抵抗値のことを「純度」と呼ぶのはその名残である。その後、HPLC など有機物分析用途への広がりを受けて1990年代以降はラボ用超純水装置にも TOC モニタリングが採用されている[10]。最近ではより適切な水質管理を目的として、超純水装置にもリアルタイムモニタリングを採用する傾向にある[9,11]。

本報では HPLC、LC/MS あるいは GC/MS などの極微量有

機物分析に用いられる超純水の水質が分析に与える影響と、より適切な水質管理方法と使用方法の留意点を提示する。

2. 純水および超純水中の残存有機物が分析に与える影響

「JIS K 0557 用水・排水の分析に用いる水」において微量分析を行う際に用いるべき水の水質として A4 グレードを推奨している。そのなかで TOC を 50 μ g/L (50ppb) 未満であることとしている (Table 3) [12]。しかし高感度の微量有機物分析を行うのであれば JIS の A4 を満たしていることでは不十分である。ブランクもしくはサンプル調製用水として用いた場合に実際の分析に影響を与えない水質かどうかあらかじめ試験しておく必要がある。純水装置あるいは超純水装置であっても機種の違いにより水質が異なることに留意しなければならない。

残存有機物が確実に除去され TOC が十分に低減されているかを常に確認する必要がある。そのため、現在ではほぼすべての微量有機物分析用の超純水装置に TOC モニターが装着されている。また市販されている LC/MS 用超純水も、TOC 値を製品仕様のひとつにしている。

Table 3. JIS K 0557–1998. Water quality.

Measurement materials	Water Quality			
	A1	A2	A3	A4
Electric-conductivity (mS/m at 25°C)	<0.5	<0.1	<0.1	<0.1
Total Organic Carbon (mgCL ⁻¹)	< 1	<0.5	<0.2	<0.05
Zn (μgL ⁻¹)	<0.5	<0.5	<0.1	<0.1
SiO ₂ (μgL ⁻¹)	–	<50	<5.0	<2.5
Cl ⁻ (μgL ⁻¹)	<10	<2	<1	<1
SO ₄ ²⁻ (μgL ⁻¹)	<10	<2	<1	<1

Table 4. Comparison of TOC by Ultra-pure water systems.

水質例	超純水処理方法			
	IE + AC + MF	IE + AC + UF	IE + AC + 254UV	IE + AC + 185UV
比抵抗 (MΩ · cm)	18.2	18.2	18.2	18.2
TOC (ugCL ⁻¹)	5.4	5.4	3.1	1.4

2.1 純水装置と超純水装置の残存有機物量の違いからくる影響

微量有機物分析用の超純水装置には残存有機物の低減のために185nmの短波長UVを採用している。純水中にTOCとしておよそ100μgCL⁻¹程度残存している有機物を、185nm UVを照射することで更に1~3 μgCL⁻¹未満まで低減することができる (Figure 1) (Table 4) [13]。この水は環境ホルモン、ダイオキシン、あるいはPFOS、PFOAなどの微量有機物分析に用いられている[2]。

これらのことから超純水装置にUV酸化機能を搭載することによりTOCを低減できるが、これがHPLC分析においてどのような影響を与えるかを示す。

超純水そのものの評価を行うために水100%での使用が可能なC30カラムを用い、サンプルインジェクション無しにブランクとして移動相だけを水100%からアセトニトリル100%へのグラジェントを行い、UV210nmの吸収をみたものである。「超純水 TOC 1ppb」で示したのは、超純水装置 PURE-LAB Ultra Analytic (英国 ELGA 社製) に搭載されている水質モニターでTOCが1ppbを指したのを確認した後に採取した水をすぐに用いた。「純水 TOC 50ppb」で示したのは、純水装置 PURELAB Option-R (英国 ELGA 社製) から採取した水を用いた。TOCが1ppbまで低減された超純水では全く見られないゴーストピークが純水からは検出された (Figure 2)。

純水中の残存TOCは明らかにHPLCおよびLC/MS分析におけるバックグラウンドに影響を与えている。そのクロマトグラフ上の差異についてもTOC値と相関が指摘されている[14,15]。

同様にGC/MSを用いて残存VOCを比較した。Figure 3はTOCが2ppb未満の超純水装置 PURELAB Ultra Analyticの超純水を、Figure 4はTOCが20ppb程度は残存している純水

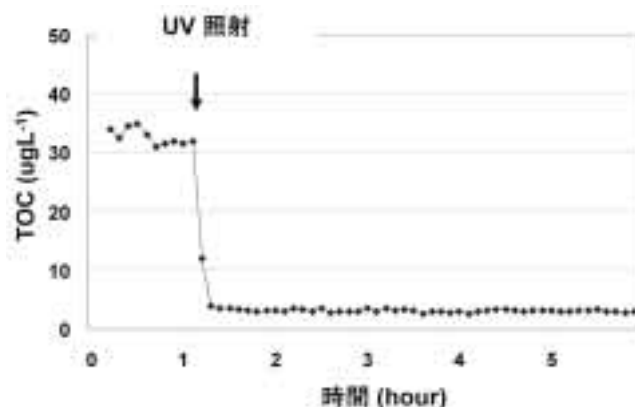


Figure 1. Effect of organic matters reduction by 185nmUV oxidation.

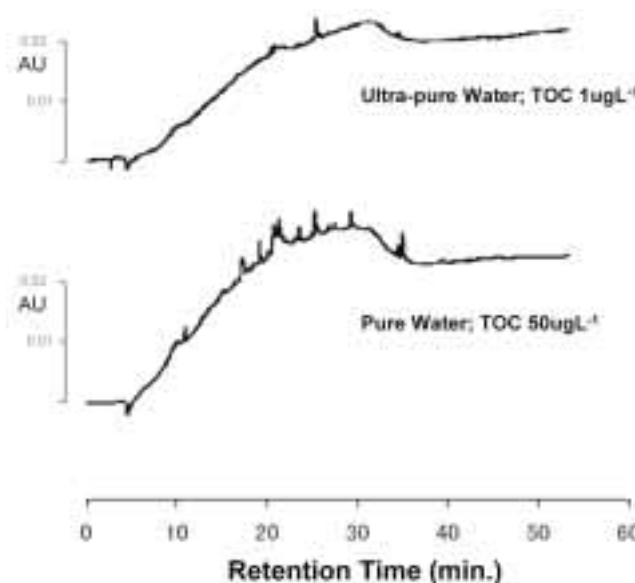


Figure 2. Contamination peak of HPLC from pure water.

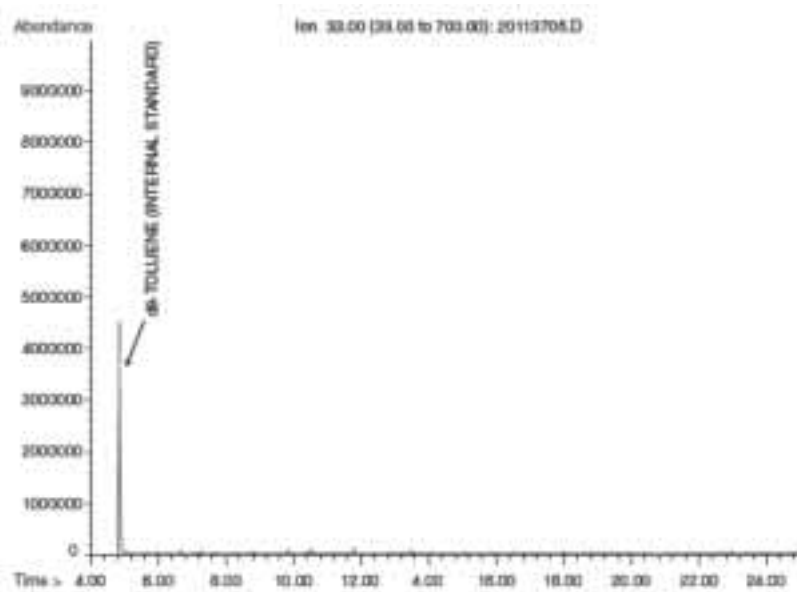


Figure 3. Analysis of SVOCs by GC-MS. Chromatogram of Ultrapure water (ELGA's PURELAB Ultra Analytic).

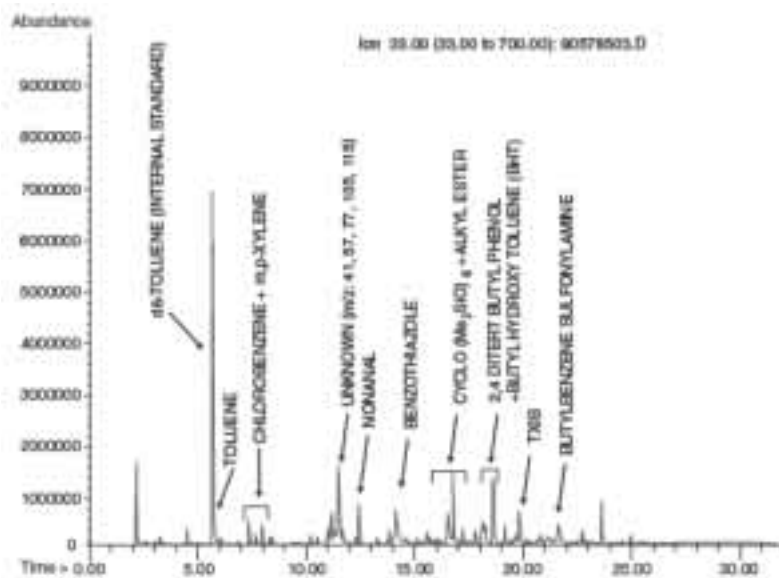


Figure 4. Analysis of SVOCs by GC-MS. Chromatogram of pure water (ELGA's PURELAB Pulse).

装置 PURELAB Pulse のクロマトグラムである。超純水装置からは VOC は全て定量下限値 (25ppt) 未満であるのに対し、純水装置からは最大で30ppt 程度の濃度の VOC 成分が検出されている。純水中の残存 TOC は明らかに GC/MS 分析におけるバックグラウンドに影響を与えている。

2.2 超純水装置の残存有機物量の違いからくる影響

本報告ではさらに微量有機物分析用超純水装置と一般的な分析用超純水装置の到達水質の比較を行った。

微量有機物分析用超純水装置 PURELAB Ultra Analytic と一般分析用超純水装置 PURELAB flex 3 (英国 ELGA 社製)

は、どちらも小型卓上の超純水装置で、その超純水の製造能力はともに 2L/分の高流量タイプである。但し有機物除去能力を示す採水水質の TOC 値の仕様は Ultra Analytic が 2 ppb 以下、flex 3 が 5 ppb 以下となっている。どちらもほぼ同等の性能の波長185nmUV ランプを内蔵しており、処理時の UV 照射時間も同じである。そのためこの性能の違いは主に内蔵の超純水カートリッジ (活性炭とイオン交換樹脂の混床) の容量の差に起因すると考えられる。実際に Ultra Analytic は約 2 L、flex 3 は約 0.5L と 4 倍程度の差がある。

実際に採水した超純水の TOC を時間を追って測定した。どちらも仕様を十分に満たしてはいるが、明らかに TOC 値

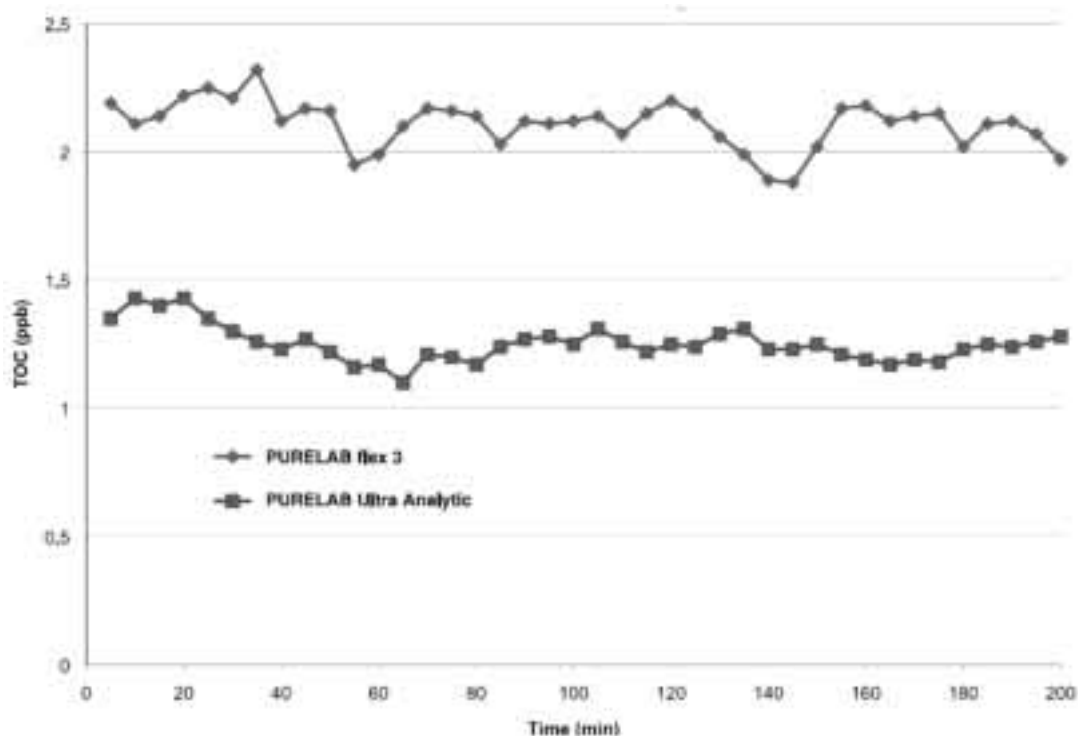


Figure 5. TOC levels in PURELAB Ultra Analytic and PURELAB flex 3.

に違いがみられた (Figure 5)。

これらから微量有機物分析用超純水装置の選定にあたっては、仕様が同じ TOC 値を示していたとしても、採水流量とカートリッジ充填量を比較、検討し、できるだけ有機物の削減効果の高い装置を選定する必要がある。

3. 超純水装置の設計上の問題点

超純水装置は超純水の汚染源となり得る。装置の配管など接液部は超純水に曝されるため、溶出による汚染が生じる。また超純水の水質計の表示が実際の採水水質と異なる場合がある。

この問題は超純水装置の使用に際して、表面化せず見過ごされてしまっている。そこで注意を喚起するために、あらためて提示することとした。

3.1 採水口カートリッジからの溶出による水質低下

分析用超純水装置に精密ろ過、限外ろ過などのフィルター類や、活性炭、C18などの充填材を封入したカートリッジを採水口に装着して使用する場合がある (Figure 6)。これではカートリッジが水質維持可能な循環ラインから外れるため、カートリッジからの溶出などにより水質低下を起す可能性がある。

そこで微量有機物分析用の超純水装置の採水口に活性炭カートリッジを取付け、その装着がどのような影響を与えるか、装着時間による水質比較を行った。

今回実験に用いた微量有機物分析用超純水装置 PURELAB

Ultra Analytic は水質測定後の水質変化を生じさせないために採水口にカートリッジを装着しないのが標準であるが、今回は活性炭カートリッジを取り付けて、装着後コンディショニングを施したのち 5 L 程度の排水直後に採水、装着後 2 日後に採水、装着後 3 日後に採水したものを UV 検出と CORONA CAD で比較した。超純水装置の TOC は全ての操作時 2 ppb を示した。また比抵抗値も $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ を示し変化が認められないのを確認して採水した。

UV 検出では大きな差異は認められなかったが、CAD では溶出物のピークが装着直後に比較し、2 日目、3 日目と経過するにともない、上昇した (Figure 7)。

これを防ぐために採水時に初流を排水することで水質劣化水の使用を防ぐ必要がある。初流排水を行う場合 HPLC のバックグラウンドの安定であれば 1 L 程度の排水が必要であるとの報告もある [3]。しかし最近の分析機器、分析技術の進歩により、実際にどの程度の排水であればそのまま使用可能かどうかは、その分析ごとに評価することが必要であろう。

また採水口のカートリッジは、それ自身が汚染源となっていることにも注意が必要である。たとえばバイオ系のラボでは一般的な、限外ろ過フィルターがバックされたカートリッジでは、使用開始直後に TOC が高くなる傾向がある。また製品によりその溶出にも差がある (Figure 8)。装着しなければならない場合はあらかじめ水質の評価を行うことが望ましい。合わせて採水時に十分な排水が必要である。どの程度の排水が必要かは、その水をどのような用途に用いるかで異

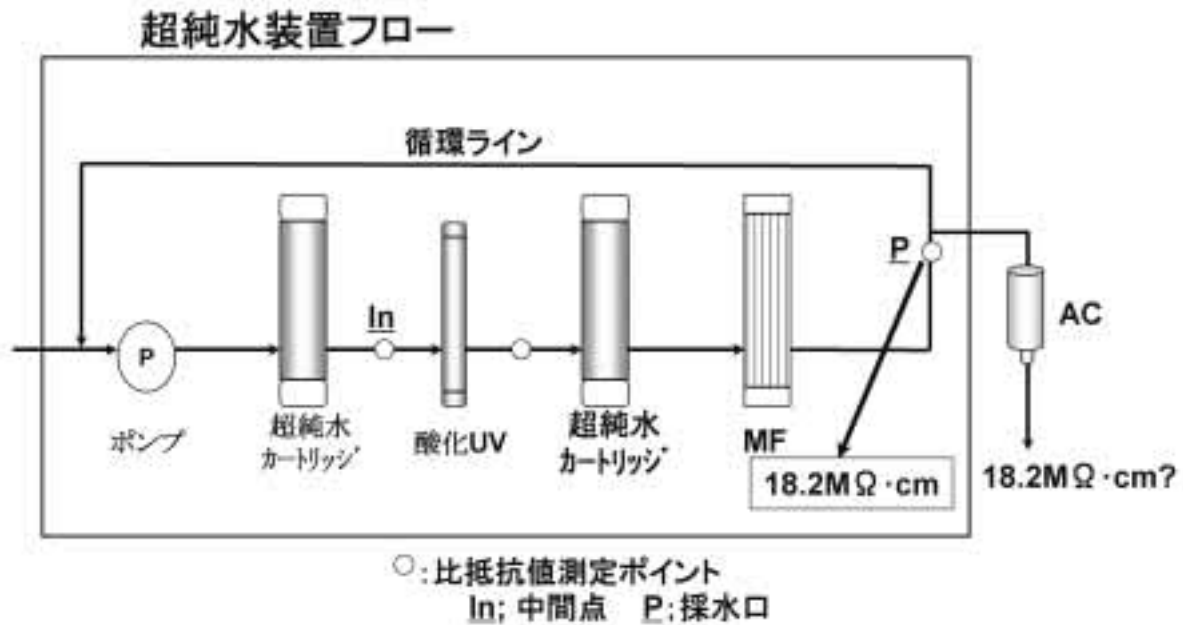


Figure 6. Ultra-pure water system's flow and model of ion extract from AC cartridge.



Figure 7. Extraction Peak from AC Cartridge by CORONA CAD.

なるが、Figure 8 で示した100ppb を超える有機物が溶出しているカートリッジの場合、10ppb 以下にTOCを低減するためには100L以上の排水が必要であることが分かる。

また前述した活性炭カートリッジでは、特に初期装着時にイオンの溶出が起き易い。原子吸光分析やイオンクロマトあるいはICPなどを用いたイオン分析を行う場合には注意が必要である。

このように採用する採水口カートリッジを装着しなければならない場合は、カートリッジの溶出傾向などの特性を知り、分析内容によつての適切なカートリッジの選定と使い分けが求められる。

採水口カートリッジを用いず、超純水装置の循環ライン内に全ての水処理構成部品を納める設計の装置を選択した場合にはこの問題は生じない。

3.2 採水口カートリッジ透過後の水質が不明

採水口装着カートリッジからの汚染が問題なのは水質低下をモニターできないことにある。超純水装置の水質計は本体にあるため、実際に採水している超純水の水質がカートリッジ通過後に変化しても、水質表示に反映されないことに注意しなければならない。水質が低下しても、装置の水質表示に変化は現れないのである (Figure 6)。

先ほどの限外ろ過カートリッジを装着した場合、採水された超純水のTOCが100ppbを超えて上昇しようと、本体もしくは採水ユニット上の表示は5ppbを示しているかもしれないのである。

以上のことから採水口カートリッジの装着に際しては、その汚染状況を水質表示に頼らずに判断し、カートリッジの適切な交換が求められるため、細心の注意が必要である。

微量分析用の超純水装置には採水口カートリッジを用いず、超純水装置の循環ライン内に全ての水処理構成部品を納めて、採水口で水質モニタリングすることが望ましい。

3.3 TOC モニタリング方式の違いによる水質表示の問題

微量有機物分析用超純水装置にはTOCのモニタリングが不可欠である。実際に微量有機物分析用として市販されている超純水装置にはどのメーカーのものであろうと、ほぼ全ての機種にTOCモニターが採用されている。

超純水装置に採用されているTOCモニタリングは2種類の方式がある。超純水装置内にTOC計を搭載し、そこに超純水を取り込み、TOC計内のUVランプでバッチ式に残存有機物のTOCを計測するタイプと、超純水装置の有機物酸化用UVランプを利用してオンラインでリアルタイムにTOC計測を行なうタイプである。

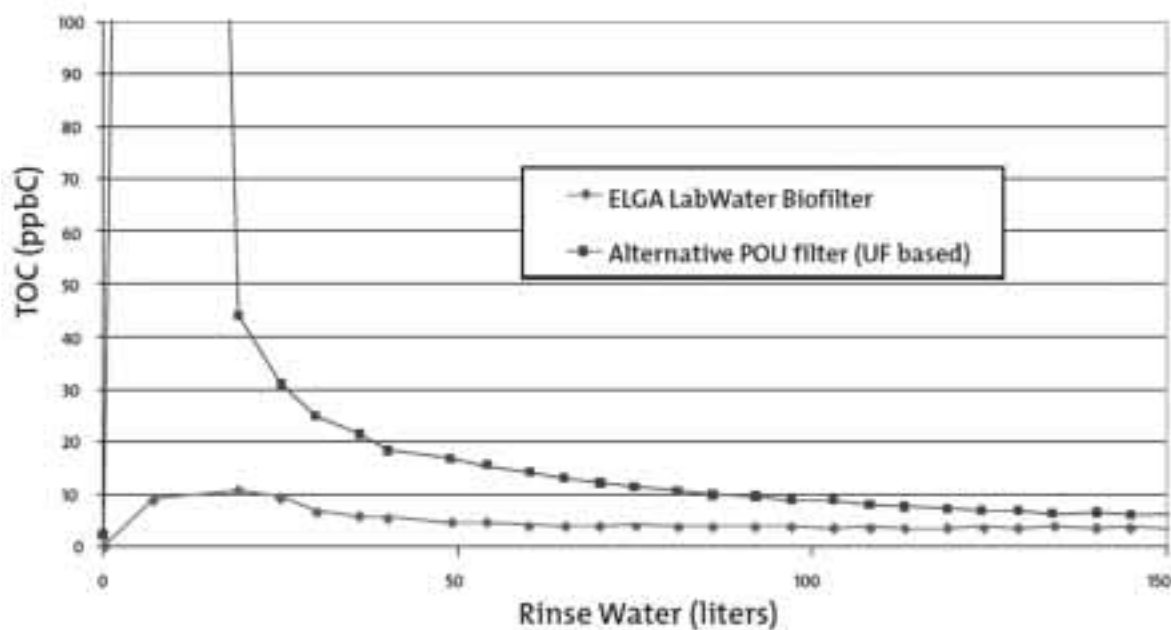


Figure 8. Comparison of TOC levels in point-of-use cartridges for biological applications.

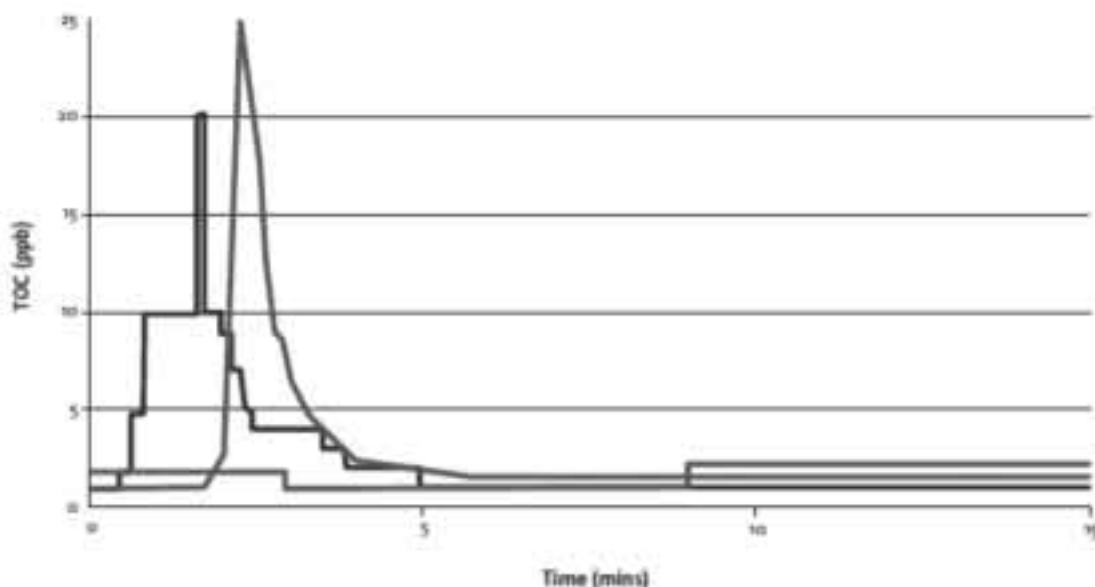


Figure 9. Comparison of TOC measurements real-time or not.

一般に前者のほうが TOC の測定精度は高いとされている。しかしながら前者では TOC 値をリアルタイムに計測することは出来ない。残存有機物の濃度にもよるが 5～10 分程度の計測時間を必要とする。そのタイムラグによって、採水した超純水の水質と表示水質が異なる恐れが出てくる。計測中に水質が低下し TOC 値が上昇してもその変化を捉えることは出来ない。

TOC の高い超純水を誤って使用する例を Figure 9 に示す。滑らかな変化のラインが実際の超純水の水質の経時変化

を示したものである。超純水装置から超純水を連続採水する場合によく生じる、一時的な残存有機物濃度の上昇と速やかな低下という水質変動の例である。実際の水質変動に先立って段階的に上下するラインがリアルタイムの TOC モニタリングの水質表示値である。実際の水質変動とほぼ同様の動きを示している。これに対してほとんど変化の見られないラインがバッチ式の TOC モニタリングの水質表示値である。実際の採水水質と表示値が乖離し、水質変動を捉えることができていないのがわかる。バッチ式では測定器内に水を取り込

み、5分程度の測定時間が必要なためにタイムラグが生じる。この状況では TOC 値の高い水を誤って使用する恐れがある。また TOC 値が高いことを捉えられたとしても、採水の5分後に TOC 値が高いと表示された場合、水質が劣化していた水を既に分析に供した可能性が示唆され、分析の信頼性に疑問が生じる。

バッチ式の TOC モニタリングの場合には、超純水装置のコンディションを安定させて水質が安定していることを常に確認しなければならない。

このように採用されている TOC モニタリングの特徴を理解して超純水の採水を行なわなければならない。

4. 超純水の使用時における汚染

超純水は物質を非常に良く溶解するため汚染されやすい。そのため、微量分析に問題が生じた際にその原因が水の汚染によるものであることも多い。実際に使用方法に問題が多いことは以前より指摘されている[3]。使用時における様々な汚染要因とその対処については鳥山、黒木らにより総説として報告されている[4,6,8]。

本報では新たに入手した超純水使用時の汚染事例について報告する。

4.1 超純水の保管による水質変化

超純水装置から採水した直後の超純水と、ガラス容器に満たして空気に触れずに1週間密封保管していた超純水、およ

び容器に受けて3日間そのままにしておいた超純水の3つの水質比較を LC/MS 分析にて行った。

TIC を Figure 10 示す。バックグラウンドの高い方から順に、3日間開放容器内にあった超純水、8日間密封ガラス容器内にあった超純水、そして最も低い数値が採水直後の超純水である。空気に触れずに密封した場合は8日間と長時間の保管ではあったが、バックグラウンドの上昇は最小限に抑えられている。このことから雰囲気からの汚染が大きいことが推察される。

超純水はできるだけ使用直前の採水が望ましいが、外部での分析のため容器で保管が必要な場合などは、有機物分析用として用いる超純水であればガラス容器を用い、空気に触れさせないように容器を水で満たして密封保管することで最小限の汚染に抑えることができる。もちろん接液するふたの汚染にも注意が必要である。

また、この事象については、容器の洗浄方法として「JIS K 0551, 超純水の TOC 試験方法」にも反映されており、洗浄後の汚染を防ぐために超純水の密封保管が推奨されている。微量有機物分析用の容器は最終リンス後に乾燥保管をするのではなく、超純水を満たしたうえで密封保管し、使用直前に再度超純水にてリンスすることで適切な清浄度を保つことができるとしている[16]。

4.2 超純水装置の採水口にチューブを装着した場合の汚染

超純水装置からの採水が不便な場合に、採水口にチューブ

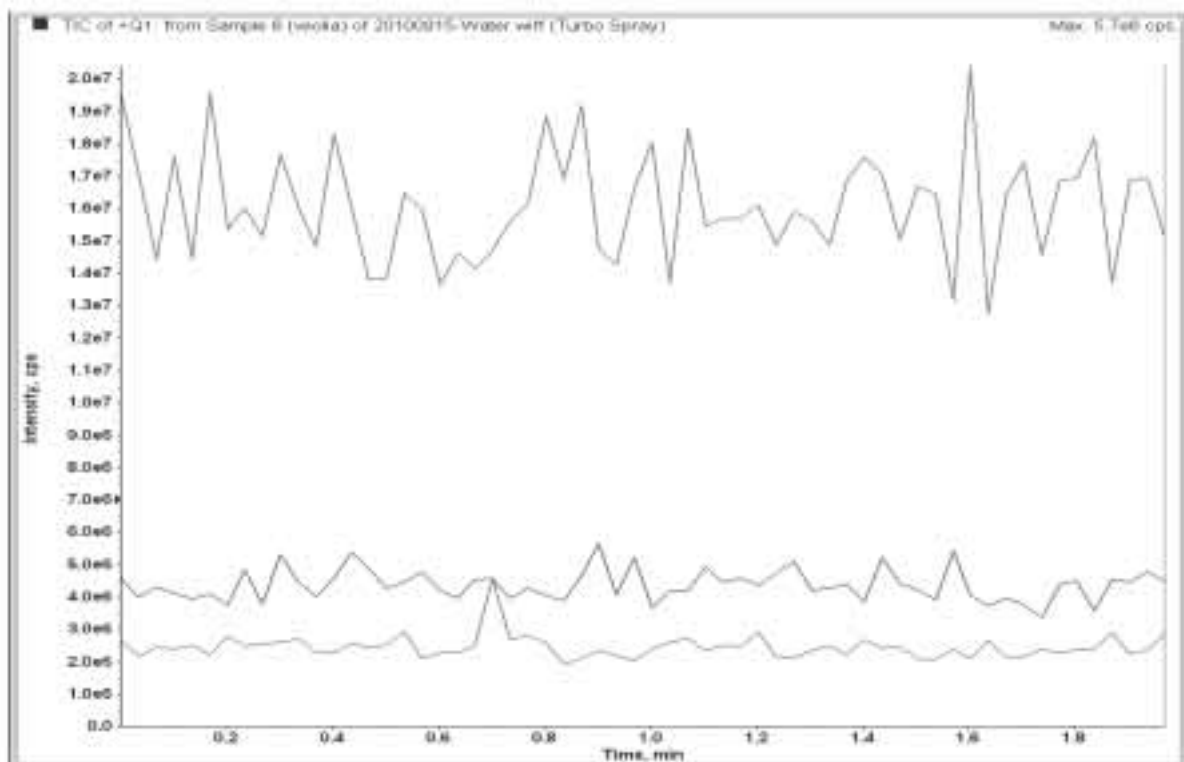


Figure 10. Analysis of organism's extraction by LC-MS. TIC of Ultrapure water.

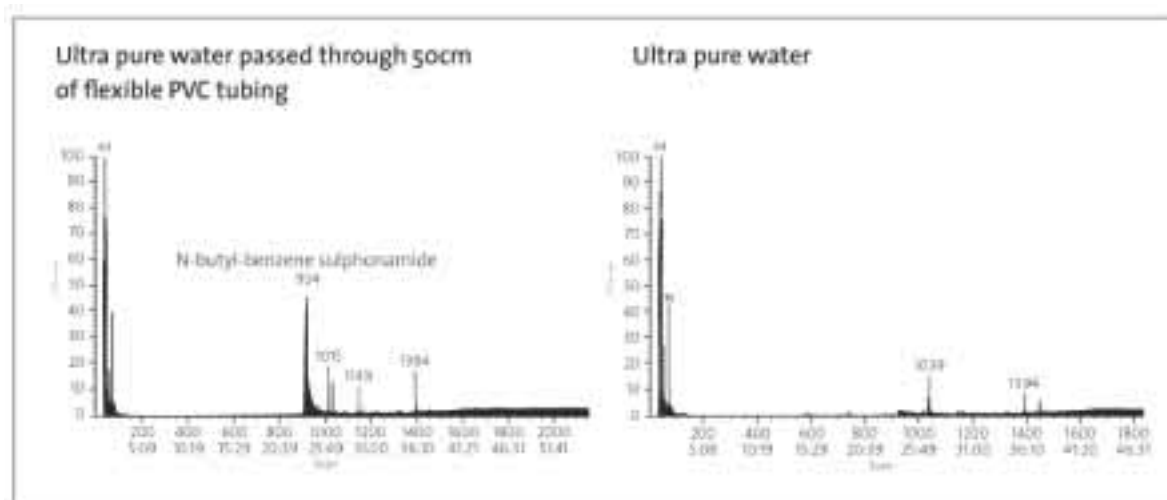


Figure 11. Analysis of organism's extraction by GC-MS. Chromatogram of Ultrapure water (with PVC tube).

を装着し使い勝手を良くしている例を見かけることがある。接液時間はほんの数秒であり、水質劣化を招くとは考えにくいかもしれない。そこで実際に超純水装置から直接採水した場合と50cmのポリ塩化ビニル製のチューブを装着した場合とで水質の比較をGC/MSで行った。

チューブ未装着の場合には特に目立つピークは検出されていないが、チューブを装着した場合は可塑剤のN-butyl-benzene sulphonamideが検出された (Figure 11)。微量有機物分析に用いる場合、チューブの装着は避けるべきである。

汚染要因は分析の操作に数多く潜んでおり、管理、注意を怠ると分析の精度に大きな影響を与えかねないことを十分留意する必要がある。

5. まとめ

微量有機物分析用水の選択には、微量有機物分析用に最適化された超純水装置、あるいは目的とする分析に最適なグレードのボトル水を選択し、使用しなければならない。超純水装置から超純水を得る場合には採水水質をリアルタイムでモニタリングし、常に目的とする分析に適した水質の超純水であることを把握して、使用する必要がある。合わせて超純水装置や容器の管理、採水方法、使用方法が分析精度に大きな影響を与えていることを留意しなければならない。

超純水および超純水装置の適切な理解と取り扱いにより、さらなる分析の信頼性を向上につながる。今後も超純水装置メーカーとして積極的に技術情報の提供を行っていきたい。

謝辞

LC/MSを用いた超純水の保管による水質変化の事例にお

いて、株式会社エービー・サイエックス様にご助言、データのご提供をいただきました。

引用文献

- [1] 黒木祥文; Paul Whitehead. 第73回分析化学討論会講演要旨集, 2012, 120.
- [2] 島田哲治; 川口 修; 岩森智之; 黒木祥文. 第16回環境化学討論会講演要旨集, 2007, 92.
- [3] 黒木祥文. 工業用水, 2003, 541, 24-30.
- [4] 黒木祥文. Chromatography, 2006, 27, 125-129.
- [5] 堀切 智; 藤田直樹; 小林英樹; 黒木祥文; 榎並敏行. 第54回質量分析総合討論会講演要旨集, 2006, 458-459.
- [6] 黒木祥文. 分析化学, 2010, 59, 85-93.
- [7] 福島景子; 高橋あかね; 黒木祥文; 橋口九州男; 千田正昭. 第71回分析化学討論会講演要旨集, 2010, 52.
- [8] 鳥山由紀子. ぶんせき, 2010, 442-446.
- [9] 黒木祥文. ぶんせき, 2011, 77-83.
- [10] 石井直恵; 黒木祥文. 工業用水, 2000, 505, 33-42.
- [11] 黒木祥文. Chromatography supplement, 2009, 1-4.
- [12] JIS K 0557 用水・排水の試験に用いる水, 1998.
- [13] オルガノ株式会社超純水編集委員会; オルガノ: 超純水, 1991, 390.
- [14] HPLC 研究懇談会運営委員会; 筑波出版会: 液クロ龍の巻, 2002, 70-71.
- [15] HPLC 研究懇談会運営委員会; 筑波出版会: 液クロ龍の巻, 2002, 137-138.
- [16] JIS K 0551 超純水の TOC 試験方法, 1994.