

## 超純水を高感度分析に用いる際の注意点

超純水装置の問題

黒木 祥文

## 1 はじめに

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。高感度な機器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。超純水の精製過程では、水中の不純物を除去するために多くの処理が施されている。一般的に超純水装置は水道水などを一次処理した蒸留水、逆浸透水などを原水として、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。さらに微量有機物分析に対応するために 185 nm 以下の短波長の紫外線の照射が可能な UV ランプを採用している。この UV 照射の効果により超純水中に残存する有機物濃度は TOC 1~3 ppb 程度にまで低減されている。

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、使用方法によって水質劣化が生じることは多くの報告例があるが、今回は、特に超純水装置に起因する水質劣化について言及する。

超純水装置にはどうしても避けることのできない問題がある。ひとつは超純水装置自体が超純水の汚染源となってしまうことである。超純水装置の接液部分は、当然超純水に曝されるため、超純水の強い抽出力により、部材の表面から溶出が生じ、汚染源となる。不純物の除去のために用いるフィルターや超純水カートリッジであっても溶出（汚染）は起こる。

もうひとつは超純水装置のモニターが示す値が実際の採水水質と異なる場合があることである。モニター上では高感度分析に問題なく使用できる水質であることが示されているにもかかわらず、実際には残存物質のために分析に影響を与えてしまっていることがある。しかしモニターが異常値を示さなければ、その原因が超純水の水質劣化によるものだと気付けない。

これら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ことが多い。今回、注意を喚起するために、あらためて報告したい。

## 2 採水口フィルターからの溶出による水質劣化

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（図 1）。これらのカートリッジは採水口フィルターや POU（point of use）フィルターなどと呼ばれている。（以下、採水口フィルター）

これら採水口フィルターは水質の維持が可能な超純水装置内の循環ラインから外れ、採水直前に使用されるため、フィルター自体からの溶出は直ちに採水した超純水の水質低下につながる。図 1 の超純水装置では採水口フィルターに活性炭（AC）カートリッジを使用している。一般的に活性炭は有機物の吸着除去のために用いられるが、超純水装置の採水口フィルターとして使用した場合、比抵抗値は  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  より低下している場合がある。これは活性炭が、Na イオンなどがリッチな環境下で製造されるため、特に使用初期にはイオンの溶出がみられるからである。このように採水口フィルターか

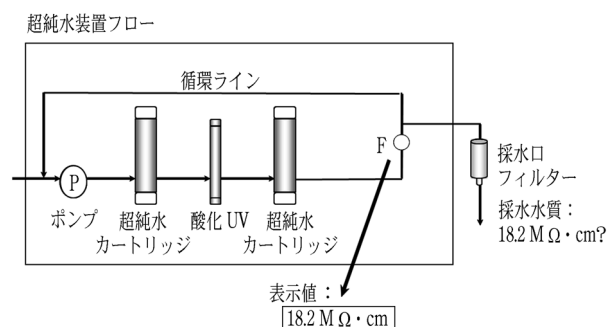


図 1 採水口フィルターを装着した超純水装置のフロー図  
超純水カートリッジ：イオン交換樹脂、活性炭が充填され、イオン、有機物除去を担う。  
酸化 UV：波長 185 nm 以下の紫外線。有機物を効果的に分解除去する。  
F：最終水質測定ポイント。採水口フィルターの使用により採水水質と異なる値を示す場合がある。  
採水口フィルター：精密ろ過膜（MF）や限外濾過膜（UF）、あるいは活性炭や C18（有機物などの除去を担う。）が充填されたカートリッジが用いられている。

らは除去対象物以外の物質が溶出する可能性がある。

そこで、4種類の採水口フィルターを装着した場合と採水口にフィルターを付けなかった場合での採水水質をHPLCにて比較した。フィルターを装着した場合には、しなかった場合にはないピークが検出され、バックグラウンドも高かった。明らかに採水口フィルターを使用しないほうが、水質が良い(図2)。

さらに注意すべき点は、新しいフィルターに交換した直後にはTOCが著しく高くなることである。フィルターの充填剤によりその初期溶出にも差があるが、一般的にどの採水口フィルターでも装着初期にはTOC 1000 ppb以上の残存有機物が含まれた水が採水されており、その低減には100 L以上の排水が必要であった(図3)。

このように採水口フィルターを装着しなければならない場合は、フィルターからの溶出傾向など、その特性を知り、分析内容によって、適切なフィルター選定だけで

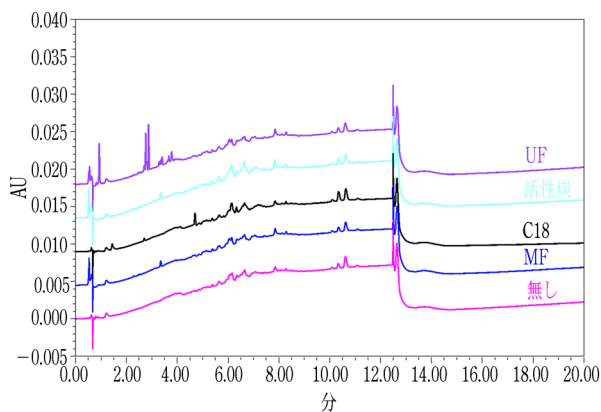


図2 4種類の採水口フィルター装着時の超純水水質比較例  
Conditions, Column: Develosil FlexFire AQ C18, 1.6  $\mu\text{m}$  (2.0 $\times$ 100 mm) ; System: Waters ACQUITY UPLC H-Class PLUS; Mobile phase: A) Water-B) Acetonitrile; Detection: UV 210 nm; injection volume 10.0  $\mu\text{L}$ .

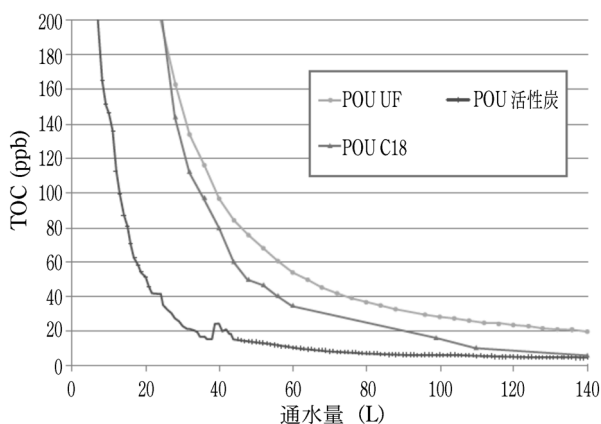


図3 採水口フィルター交換直後の有機物溶出比較例  
POU: Point of Use の略。採水口を指す。  
POU UF: 限外濾過膜を装着した採水口フィルター。  
POU 活性炭: 活性炭を充填した採水口フィルター。  
POU C18: C18を充填した採水口フィルター。

はなく、使用開始時の注意として十分な量の排水が求められる。いくつかの採水口フィルターの取扱説明書には交換直後に超純水を20 L採水(排水)するように記載されていたが、筆者としては新しい採水口フィルターを装着した場合には、200 L程度の初期排水を行うことを推奨する。

### 3 採水口フィルター通過で生じる水質変化はわからない

採水口フィルターを使用することが問題なのは、超純水が採水時に水質低下を起こすことだけではない。超純水装置の水質センサーは本体にあるため、実際に採水している超純水の水質が採水口フィルター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(図2)。

図3で示したフィルター交換後の採水水質の例で言えば、採水された超純水のTOCが1000 ppbを超えて上昇しようと、本体もしくは採水ディスペンサーのディスプレイには水質の変化は見られない。100 L排水しても5 ppbまで低減できておらず、安定していないことがわかる。しかし超純水の水質表示はずっと5 ppb以下を示していた。

もし、この間に採水した超純水を用いて高感度分析を行っていたら、その高濃度の残存有機物が分析に影響を与えていた可能性が非常に高い。

もちろん採水口フィルターを用いなければ水質変化や水質表示の問題は生じないので、可能であれば採水口フィルターを使用しない方が良い。

### 4 TOCモニターの値は過去に採水した水の値を示す

微量有機物分析に超純水を使用する際には超純水装置のTOCのモニタリングが不可欠である。超純水装置に採用されているTOCモニタリングには2種類の方式がある。超純水装置内にTOC計を搭載し、その計測器内でバッチ式にTOCを計測するタイプ(バッチ方式あるいは完全酸化分解方式と呼ぶ場合もある)と、超純水装置の水処理用のUVランプを利用して連続的にTOCを計測するタイプ(リアルタイム方式と呼ばれる)がある(図4)。

どちらの測定方式も超純水装置内のUVランプと電気伝導度検出器を用いた「湿式酸化導電率測定法」によるTOC測定方法であるので、その測定値に大きな差異は生じないが、一般的に前者のほうがTOCの測定レンジが広く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が出来ない。機種によっても異なるが10分程度の計測時間を必要とする。その場合、表示されている水質は長い時は10分

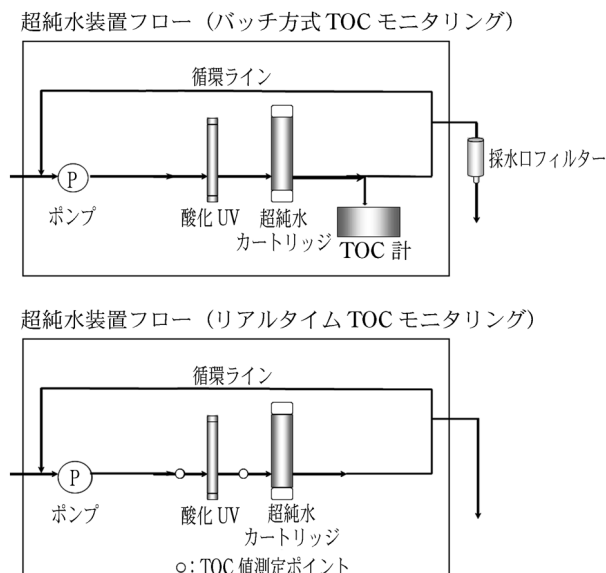


図4 超純水装置内の TOC モニターの方式の違い  
 バッチ方式（完全酸化分解方式という場合もある）：装置内に TOC 測定器を内蔵し、そこに超純水を取り込んでバッチ的に TOC を測定する。バッチで酸化分解させ測定するため 1000 ppb までの高濃度でも精度が高いが、測定に時間を要する。  
 リアルタイム方式：装置内の UV ランプを利用し、超純水精製の循環ラインで TOC を測定する。20 ppb を超える濃度での測定精度はバッチ方式に劣るが、リアルタイムでの測定が可能。

前に採水した超純水の水質ということになる。また当然ながら水質表示は 1 計測終了ごとにしか更新されない。その表示のタイムラグにより、採水した超純水の水質と表示水質に差が生じる恐れがある。当然採水中に水質が低下し TOC 値が上昇してもその変化を捉えることは出来ないし、TOC 表示も変わらないままである。

TOC の高い超純水を誤って使用する可能性のある例を図 5 に示す。一般的に超純水装置は採水していない場合でも装置内の超純水の水質維持のために循環運転を行っている。しかし超純水装置に供給する純水を貯留するタンクでは長時間の貯留により水質の劣化が生じることがある。またラボに純水が配管されていて、その配管に超純水装置を接続して使用する場合、トラブルにより純水の水質が著しく劣化した状態で供給されることがある。

この状況下では図に示すように装置内の 4~5 L の水質の高い超純水を採水し終わった直後に有機物の除去を十分にできないまま残存有機物濃度が非常に高い水を採水することになる。

実際に採水した超純水の水質変動に沿う形で段階的に上下するラインがリアルタイムの TOC モニターの水質表示値である。実際の採水水質とほぼ同様の動きを示している。これに対してバッチ方式の表示値には変化が見られない。そしてバッチによる TOC 測定が終了した、

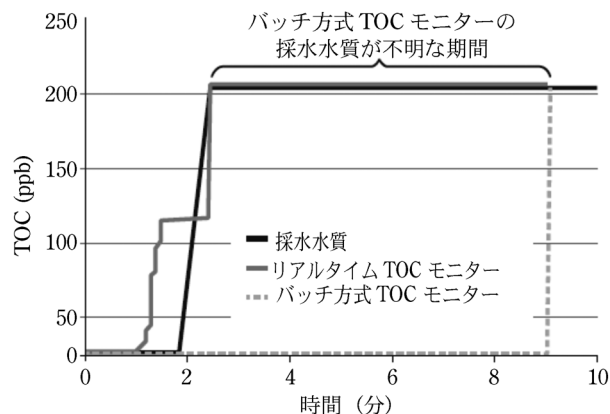


図5 TOC モニターの方式の違いによる表示値のタイムラグ比較  
 超純水装置内の高純度に維持された超純水を採水した後、非常に劣化した純水を処理しきれずに残存有機物が高いまま採水されてしまった際に生じる TOC 変化を示している。バッチ方式（完全酸化分解方式）では大きくタイムラグが生じ、実際の採水水質と表示値が 5 分以上乖離していることがわかる。

採水開始時から 9 分後に、実際の TOC 測定値が反映されて表示値が更新され、急に TOC が上昇したように見える。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。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。この時使用した超純水を用いた分析の信頼性には疑問が生じかねない。

また通常、超純水システムの TOC 変動は図 5 に示すほど急激ではないものの、使用状況によっては 1~10 ppb 程度を変動している。特に装置導入時には TOC は安定しない場合が多いので、使用には注意が必要である。しかしバッチ式の TOC モニターではこの不安定な水質変動は捉えることができないので、分析に適さない水質の超純水を採水してしまう。採水時に装置の循環ポンプが停止している場合は、装置内の超純水を 10 分程度は循環させて、水質が本当に安定しているかを確認してから採水する方が良い。リアルタイム方式であればこのような状況を回避して常に水質変動をモニタリングできる。

現在使用している超純水装置に TOC モニターが装備されているのであれば、モニタリング方式の確認を行い、それに合わせた水質確認と採水作業を行うことが望ましい。

## 5 まとめ

本来超純水装置から得られる超純水は非常に高純度であるし、残存有機物も市販の LCMS 用超純水に比較しても低濃度である。にもかかわらず、残存有機物の変動を確認することができないために、有機物量が高くなった超純水を使用し、分析に支障が出てしまっている場合

がある。このようなことがくり返されると超純水装置から採水した超純水では高感度分析に適さないと判断されて、LCMS用など高感度分析用超純水を購入して使用するという状況を生じさせているのではないかと。超純水装置メーカーとして非常に残念な状況である。

高感度な分析用に超純水装置を使用する場合には採水口フィルターや水質モニターの問題を認識したうえで水質変化を把握して使用しなければならない。そうすれば超純水装置から採水した超純水をそのまま高感度分析に用いることができるし、分析の信頼性の向上につながる。

#### 文 献

1) 黒木祥文：分析化学, **59**, 85, (2010).

2) 黒木祥文：ぶんせき, **2011**, 77.

3) 黒木祥文, 山本喬久：分析化学, **68**, 259, (2019).

4) 黒木祥文：食品衛生学雑誌, J-1, **61**, 4, (2020)

5) 黒木祥文（共著）：“医薬品/化粧品/食品分野におけるHPLC・GC分析テクニク”, p. 91 (2020), (技術情報協会).



黒木祥文 (Yoshifumi KUROKI)  
ヴェオリア・ジェネッツ株式会社エルガ・ラボウォーター事業部 (〒108-0022 東京都港区海岸3-20-20)。《現在の研究テーマ》純水・超純水装置の応用開発。《趣味》読書, 映画鑑賞。  
E-mail : yoshifumi.kuroki@veolia.com

会社ホームページ URL :

<https://www.elgalabwater.com/>

関連製品ページ URL :

<https://www.elgalabwater.com/purelab-chorus-1>

#### 原 稿 募 集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象：以下のような分析機器、分析手法に関する紹介・解説記事

- 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術,
- 2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術,
- 3) 分析機器および分析手法の応用例,
- 4) 分析に必要な試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説,
- 5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項,
- 6) その他, 分析機器の性能を十分に引き出すために有用な

情報など

新規性：本記事の内容に関しては、新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく、既存の装置や技術に関わるもので構いません。また、社会的要求が高いテーマや関連技術については、データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。

お問い合わせ先：

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]