

プレクリーンバイアルを用いた TOC 測定

医薬品製造業や半導体製造業などの多くの産業分野では、超純水や洗浄溶液など TOC 濃度の低いサンプルを分析することがあります。水質や装置の清浄度が設けられた基準を満たしていることを確認するため、TOC 値を定期的に管理することが必要です。

採水時は清浄なサンプルでも、それ以降は、水と接触する物質や大気から有機物や二酸化炭素が溶け込み、汚染が進みます。このため測定値が実際よりも高くなり、再分析が必要となることがあります。したがって、TOC 濃度の低い試料を取り扱う場合には、サンプルの汚染に対する対策が最も重要です。

M. Tanaka



図1 保証書付きプレクリーンバイアル「TOC計用 CQバイアル」

■ サンプル容器の不純物

TOC 測定では、超純水や使用する試薬や周囲環境に加えて、試料容器やガラス器具からのコンタミによる影響が見られることがあります。これらは突発的に起こり、多くの場合で再現性もなく明確な原因もわかりません。USP<643>において、容器には「有機残留物を入念に洗浄した」ガラス器具を規定しているのはこのためです。USP<1051>には、熱硝酸やクロム酸-硫酸混合物による洗浄方法などいくつかの方法が記載されています。リン酸三ナトリウムと合成洗剤による洗浄は安全な代替法ですが、長時間のすすぎが必要となります。

洗浄方法を定める場合は、その手順が適切で効果的であることを証明することが重要ですが、そのために多くの時間や労力が必要です。さらに、洗浄後に TOC 汚染が起こらないようにガラス器具を保管する方法を検証することも必要です。

■ 保証書付きプレクリーンバイアル

確実な高感度測定をサポートする保証書付きプレクリーンバイアル「TOC計用 CQバイアル」を紹介します。

CQバイアルは洗浄済みで、開封後そのまま使用できます。バイアルの洗浄、乾燥、保管といった作業における手間や時間を削減し、作業者のミスやレベルのばらつきによる品質リスクを低減します。

表1 プレクリーンバイアルの仕様

製品名	TOC計用 CQバイアル
部品番号	227-34039-01
内容物	40 mL バイアル×72 本、品質保証書
対応機種	TOC計用のオートサンブラ (40 mLのバイアルを使用するもの)



図2 CQバイアルと品質保証書

CQバイアルは、厳密な手順にしたがって製造・洗浄されています。その後、1個1個に防塵キャップが取り付けられ、埃などが出にくいプラスチック製の箱に梱包されています。製品にはロット番号がついており、バイアル内への溶出が 10 µgC/L (炭素濃度が 10 µg/L) 以下であることを宣言する品質保証書が付属しています。

CQバイアルは使用場所で開封して、そのままサンプルを充填することができます。事前の洗浄は必要ありません。超純水や未知試料のほか、校正用標準液やコントロール試料にも CQバイアルを使用すると、ワークフローの全般に渡ってエラーを低減し、品質を高めることができます。本稿では、CQバイアルと使用後に洗浄した再利用バイアルを使用して超純水を測定したデータを紹介합니다。

■ 測定方法

検量線

TOC計は、20、100、200 µgC/L (=ppb) のフタル酸水素カリウム標準液を使用して校正しました。検量線を図3に示します。標準液を調製するために用いた超純水中の炭素不純物の影響を取り除くために、検量線は原点を通るように平行移動しています。

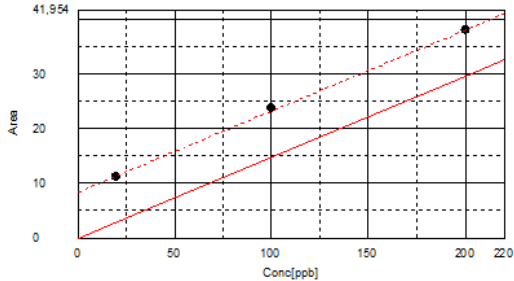


図3 20-100-200 µgC/L (=ppb) 3点検量線

測定条件

測定条件を表2に示します。

表2 測定条件

分析計	: 湿式 TOC-V _{WP}
測定項目	: NPOC (=酸性化通気処理による TOC)
測定方法	: 紫外線酸化分解 - NDIR 法
酸化剤	: 1.5 mL
注入量	: 3000 µL
通気時間	: 3分

5回のブランク水（超純水）の測定値の標準偏差σと検量線の傾きSから、次式により今回の測定方法の検出限界(DL)を算出しました。

$$DL = \frac{3.3 \times \sigma}{S} \Rightarrow DL = \frac{3.3 \times 0.09794}{0.1491} = 2.168 \mu\text{gC/L}^{*1}$$

*1 検出限界は、注入量を大きくすることによりさらに低い値になりません。

■ 測定結果

大型のガラス容器(B)に超純水を採水してブランク水としました。バイアル(V)ガラス容器からブランク水を取り分け、セプタム付きキャップで密閉しました(図4)。両サンプルをTOC-V_{WP}でNPOC測定しました。最初にガラス容器から、次にバイアルから純水を測定しました。

ブランク水の測定値(B)をバイアルの測定値(V)から差し引いて、バイアルからの溶出によるTOC値を求めました。この手順を、CQバイアルで3回、再利用バイアル(実験室の洗浄機で洗浄したもの)で3回、合計6回繰り返しました。バイアルはサンプルによる共洗いを行いませんでした。測定結果を表3に示します。

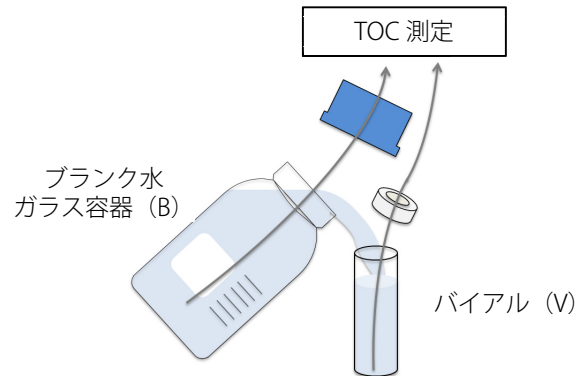


図4 サンプル測定手順

表3 測定結果

サンプル名	ブランク (B) [µgC/L]	バイアル (V) [µgC/L]	溶出 (V-B) [µgC/L]
CQバイアル1	28.68	35.29	6.61
CQバイアル2	27.05	35.38	8.33
CQバイアル3	25.86	32.23	6.37
再利用バイアル1	25.23	134.2	108.97
再利用バイアル2	27.25	94.43	67.18
再利用バイアル3	26.69	133.0	106.31

バイアルからの汚染によるTOC値であるV-Bは、CQバイアルではいずれも10 µgC/L以下でしたが、再利用バイアルは60~110 µgC/Lとなりました。再利用バイアルはバイアル内部に付着した不純物の溶出によりサンプルのTOC値が高くなったことがわかります。

■ まとめ

CQバイアルを使用すれば、バイアル内部からサンプルへの不純物の溶出をできるかぎり抑えられ、より確実な高感度測定を行うことができます。

またバイアルの洗浄、乾燥、保管といった作業が不要で、時間や場所を節約できるだけでなく、作業者のミスやレベルのばらつきによる品質リスクを低減することもできます。