

默克純水報 H₂O 教室



親愛的純水用戶：

您好。

上一期我們討論「純水對於 MALDI-TOF 質譜儀分析實驗的影響」，說明 MALDI-TOF 分析實驗對超純水品質的要求。本期的內容將回歸純水原理層面，探討兩項實驗用水的水質指標：比阻抗值 (resistivity) 與 pH 值。希望可以讓您更明白如何確認您實驗用水是否符合品質的要求。

再次感謝您的閱讀，也希望此篇文章對您的實驗有很大的幫助！

默克密理博事業體
純水技術處 敬上



第六期

「實驗用水的水質指標 - 比阻抗值 (resistivity) 與 pH 值」¹ 2012. 8. 6

18.2 MΩ.cm 超純水的迷思

“實驗室的超純水系統 (Milli-Q) 顯示 18.2 MΩ.cm，這數字究竟表示什麼？它與 0.055 μS/cm 之間又是什麼關係？”為什麼用導電度計測量超純水很難測到 18.2 MΩ.cm？這是什麼原因？

首先，我們需要先說明一下電導率 (conductivity) 是什麼。“電導率是利用具有固定直流電壓的陰電極放置在待測水中，測試其電流大小，因為電流大小與水中離子濃度成正比關係，離子越少則電流越小，反之則越大。”單位通常使用 μS/cm (Conductivity，電導率)，“μ”是 10⁻⁶，“S”是 Siemens 的字首，與 Mho (電導率單位) 相同。有趣的是，電導率為 0 的純水 (25 °C) 是不存在的，因為理論上是無法完全去掉水中所有的離子的。尤其是考慮到下列平衡式。



水中除了無法完全去除的 [H⁺] 和 [OH⁻] 之外，如果沒有任何其他離子時，電導率是 0.055 μS/cm (這個值是根據離子的濃度、移動率 (mobility)、溫度以及其它因素計算出的，計算基礎建立在 [H⁺] = 1×10⁻⁷ M，[OH⁻] = 1×10⁻⁷ M 上，因此，25°C 時，不可能生產出低於 0.055 μS/cm 的純水，而這個 0.055 μS/cm 就是大家熟知的 18.2 MΩ.cm 的倒數。

$$1/0.055 = 18.2 \text{ 或 } 1/18.2 = 0.055$$

其實，“μS/cm”這個單位與大家常用的“MΩ.cm”是互為倒數關係，也就是說“μS/cm”與“MΩ.cm”根本就是指同一件事情，如果有了一組數據，只要靠單純的數學運算，就可以做“μS/cm”和“MΩ.cm”之間的互換。通常在純水業界的習慣上，μS/cm 多用在污水、自來水、RO 水等的水質表示 (水中離子濃度較高)，而 MΩ.cm 似乎只用在超純水 (Milli-Q) 的水質顯示上。通常，我們用 18.2 Megohm.cm 表示超純水的純淨程度達到了極限 (鹽類總量在 1 ppb 以下)，在這種情下，留在水中並可以導電的陰陽離子，也只剩下 1×10⁻⁷ M 的 [H⁺] 和 [OH⁻] 了。這時，二氧化碳→碳酸所帶來的酸鹼變化就非常有趣了。首先，空氣中二氧化碳的濃度雖然只有 0.038% (380 ppm)，卻能與水產生化學變化，反應如下：



雖然碳酸是一種弱酸 (K_{a1} = 4.3×10⁻⁷)，但由於超純水中已無任何主導型的相對強酸、強鹼、共軛酸、共軛鹼，碳酸就成為了唯一的主導型弱酸，也是唯一 [H⁺] 離子的來源 (忽略掉 H₂O 的解離)。K_{a1} = [H⁺] [HCO₃⁻] / [H₂CO₃] = 4.3×10⁻⁷ 如有需要，我們可以在實驗室裡模擬出二氧化碳→碳酸→碳酸根離子的狀況。當超純水開始暴露在空氣下時，二氧化碳的溶解，就無可避免

的持續下去。這時，我們可以用比阻抗值的變化來監視這個過程。

1. 電導率會持續升高 (或比阻抗值持續下降)。通常，在一小時之內，電導率會由 0.055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (18.2 Megohm.cm) 升高到 0.25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上 (4 Megohm.cm 以下)。在此過程中，水中總離子濃度提高了 4.5 倍以上。
2. 從這個不可逆現象看來，超純水是要現取現用的，任何方式的儲存和久放，除了會有容器造成的污染外，開放環境下 (open air) 的灰塵/揮發性有機物/微生物等污染及二氧化碳的溶入會造成電導率上升和 pH 值下降，這是無法避免的。

圖 1 超純水暴露時間與比阻抗值的關係

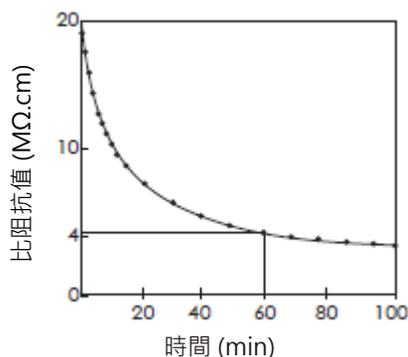


表 1 以水中不同濃度的 NaCl 溶液的不同濃度作為電導率和比阻抗值之間的單位換算 (25°C)

NaCl (ppb)	電導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	比電阻值 ($\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)
0	0.055	18.20
1	0.057	17.6
5	0.066	15.2
10	0.076	13.1
20	0.098	10.2
50	0.16	6.15
100	0.27	3.70
300	0.70	1.43
500	1.13	0.88
1000	2.21	0.45
5000	10.8	0.093
20000	42.7	0.023

因空氣中二氧化碳溶於超純水而造成水質的劣化

1. 從碳酸中解離出的氫離子濃度 $[\text{H}^+] = 2 \times 10^{-7}$ 或 $\text{pH} = 5.7$
2. 因氫離子及碳酸根離子增加，造成比阻抗值最終會下降至 4.5 左右。

超純水的 pH 值難道真的無法測量嗎？

理論上，超純水的 pH 值應是 7，但是在實際實驗過程中卻往往會測出錯誤的數值。一般而言，用 pH meter 的玻璃電極測定溶液之 pH 值時，溶液的電導率必須滿足 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 最低離子濃度背景值 (The least ionic strength) 的需求，而 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的電導率相當於至少 47.4 mg/l (0.8 mM) 的 NaCl 水溶液。但是用任何方法純化過的純水離子濃度都小於 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，溶液中沒有足夠的離子濃度，不能夠滿足 pH meter 的測量要求，導致測定值不規律，無法得出正確的數值。

圖 2 是使用低導電率專用的 pH meter 來測量超純水，三次的 pH 值結果。方法是，一邊緩慢的讓超純水溢出測量容器，一邊進行測量。在開始的 5 分鐘所測定的 pH 值為 7 左右，但隨著 5 分鐘超純水停止溢出後，測量值明顯變的不規則。這個現象說明，第一，前面得出的 pH 不穩定；第二，由於碳酸的溶解而使溶液偏向於酸性；第三，玻璃電極內部的參考電極溶液透過鹽橋會洩漏了一小部分的 KCl 至溶液中，這也是影響實驗結果。若是配製試劑而需做 pH 調整時，為得到準確的 pH 值，最好讓試劑溶解之後再做配製。

此外，即使是僅使用一次的 pH 緩衝液，有些可能會由於長時間保存而產生微結晶，或因曝

氣 (CO₂) 造成 pH 值相應變化，所以最好使用在有效期內，用過即丟的標準緩衝液。另需注意，由於超純水的電導率 (離子濃度) 極低，所以不適合使用一般玻璃電極的 pH 檢測儀來測量 pH 值。

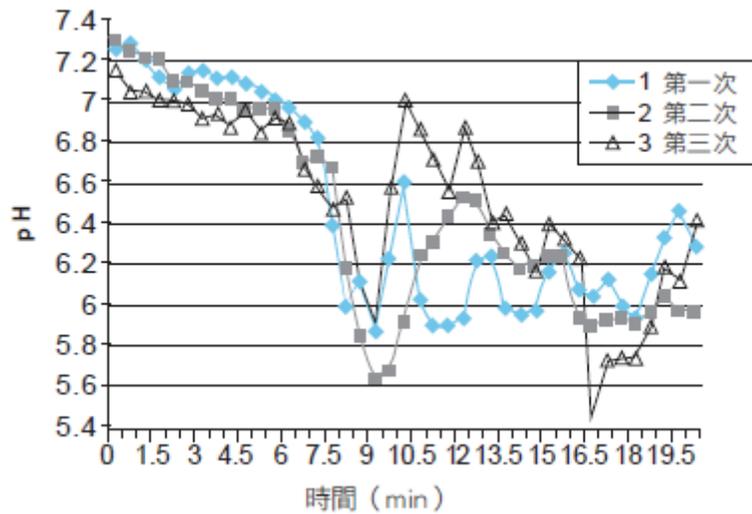


圖 2 超純水 pH 值的測定

1 資料來源: 超純水及其實驗室應用 · Merck Millipore · P. 14-15, 17



默克密理博事業體

純水技術處

www.merck-millipore.com

Merck Millipore is a division of 