(1964).

9) 本多敏雄：炭素，4，19 (1966).

☆

Rapid determination of micro-amounts of oxalate ion using two-step flow-coulometry.

Sorin KIHARA, Tadashi YAMAMOTO, Kenji MOTOJIMA* and Taitiro FUJINAGA** (*Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken; **Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto-shi)

A rapid method for determination of micro amounts of oxalate ion has been developed by using two-step flow-coulometry. Carbon fiber is used for working electrodes. Supporting electrolyte solution (0.5 M sulfuric acid) is flowed through the flow-coulometric column electrode and 5 to 10 μ l of sample solution containing 10^{-5} to 10^{-1} M oxalate ion is injected. Since reduction or oxidation of diverse ions occurs at the first-step column electrode, of which working electrode potential is adjusted to +1.20 V *vs.* Ag-AgCl, the interference in the determination of oxalate ion is eliminated. Then the sample solution is flowed into the second-step column electrode, where oxalate ion is oxidized. At +1.60 V *vs.* Ag-AgCl, oxalate ion decomposes to carbon dioxide and hydrogen ion with two-electron oxidation reaction. In the range of 0.2~5.0 M sulfuric acid electrolyte, the reaction occurs quantitatively. The flow rate of electrolyte is sufficient between 1 and 15 ml/min. The quantity

of electricity at the second-step column electrode gives the amount of oxalate ion. Time required for the determination is within 20 sec. One tenth to 10 n moles of oxalate ion has been determined within an error of 4%, and 1 μ mole within 2%. Cerium, chromium, iron and uranium do not interfere with the determination of oxalate ion. Although aluminum and thorium form stable complex ion and precipitate, respectively, their interference can be eliminated by increasing the sulfuric acid concentration from 0.5 to 2.5 M. Other carboxylic acids such as citric, formic, glycolic and tartaric acid are not oxidized at +1.60 V *vs.* Ag-AgCl. The interference from hydrogen peroxide can be eliminated by the addition of vanadyl ion.

Decomposition of oxalate ion by light has been studied by using the proposed method. When the concentration of oxalate ion is lowered, the effect of light becomes more pronounced. In the presence of metal ions which have more than two stable oxidation states in aqueous solution. e.g., iron and uranium, oxalate ion decomposes more quickly. Electrode reactions of other organic acids (glyoxalic acid, formic acid, tartaric acid, etc.) have been also studied.

The two-step flow-coulometric method for the determination of oxalate ion has the following advantages over the spectrophotometric and titrimetric methods: small sample size, speediness, high precision, and possibility of remote controlled analysis.

(Received Oct. 11, 1971)

プラスチック容器中の無機介在粒子

黒 羽 敏 明*

(1971 年 10 月 22 日受理)

高純度物質，分析用試薬などの容器として用いられるプラスチック容器について，含まれる介在粒子の大きさ，数量，分布，組成を研究した．主としてテフロン試薬びんについて検討したが，介在粒子の大きさは数 μ から 200 μ 程度で多くは 50 μ 以下であった．これらの粒子は全体に分布し特に顕著な偏在は見られなかった．粒子の主成分として鉄，チタン，マグネシウム，カルシウム，ケイ素が認められた．粒子の数は，テフロン試薬びんでは $7\sim 20\times 10^3$ 個/cm³，ポリエチレン試薬びんでは， 9×10^2 個/cm³，ポリプロピレン試薬びんでは 7×10^2 個/cm³ であった．介在粒子を代表する成分として鉄を定量した結果，テフロン試薬びんでは 18 ppm，原材料のペレットでは 0.5 ppm 以下の鉄が検出された．

1 緒 言

近年，純物質が多く研究者によって研究され，しだ

いにその重要性が認識されてきた．高純度物質の製造，分析と並んで容器の問題は純物質を論ずる場合無視することはできない．これらは相互に関連しあうもので，いずれが欠けても純物質を得ることは不可能である．

各種試薬用容器としてポリエチレンがすでにコマーシ

* 古河電気工業株式会社中央研究所：東京都品川区二葉 2 丁目

ャルベースにのって広く利用されているが、耐薬品性の観点から完全なものとはいえず、その使用には限界がある。これに対してテフロンを持つすぐれた性質は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンあるいは他のプラスチックにまさるものであり、耐薬品性、耐熱性を兼ね備えたものとして現在のところ数あるプラスチック中最高のものである。

純物質の貯蔵用あるいは運搬用容器としてこのすぐれた性質を有するテフロンを利用すべく意図されるのは当然であるが、利用に際して容器の純度が問題となる。もちろんテフロンそのものは高純度試薬あるいは純物質に対する汚染の要因とはならないが、テフロン中に介在する微小な金属粉あるいは無機酸化物が問題になる。無機物汚染が皆無のテフロン容器が供給されるのが理想であるが、現在入手できる製品にはこれを期待することがむずかしいといわれている¹⁾。すなわちテフロン容器中には、大は約 200 μ 程度、小は数 μ の大きさの金属粉あるいはかなりの量の無機酸化物が見いだされる²⁾。

本報はテフロン容器中に含まれるこれらの金属粉あるいは無機酸化物（以後これらを介在粒子と呼ぶ）について数量、成分、分布などをマイクロ스코プ、レーザーマイクロプローブを利用して明らかにしたものである。

2 装 置

マイクロSCOプ：Leitz 社製、偏光・反射・透過測定用、 $\times 50$ 、 $\times 150$ で測定した。

レーザーマイクロプローブ：Spex 社製、分光器は Spex 1800, f/6.3, 回折格子 1200 本/mm。

3 実 験

3.1 数 量

A 社製のテフロン、ポリエチレンおよびポリプロピレン試薬びんと、これに用いた原料ペレットについてほぼ 5 μ 以上の介在粒子の数量をマイクロSCOプによって測定した。結果を Table I に示した。

Table I Number of particles in pellets and bottles

Sample	Thickness (mm)	Number/cm ²	Number/cm ³
Teflon	{pellet 0.41	128, 146	3.3 $\times 10^3$
	{bottle 1.21	868, 841	7.1 $\times 10^3$
Polyethylene (Conventional)	{pellet 0.88	23, 28	2.9 $\times 10^2$
	{bottle 1.08	98, 103	9.3 $\times 10^2$
Polyethylene (Linear)	{pellet 0.61	12, 9	1.7 $\times 10^2$
	{bottle 0.76	45, 48	6.1 $\times 10^2$
Polypropylene	{pellet 0.85	9, 6	9 $\times 10$
	{bottle 0.50	37, 33	7.0 $\times 10^2$

The number of particles in pellets was counted after hot-pressing.

また同様に、B 社製の厚さの異なる 4 種類のテフロンシートと試薬びんについて測定した結果を Table II に示した。

Table II Number of particles in Teflon sheets and bottle

Sample	Thickness (mm)	Number/cm ²	Number/cm ²
Sheet A	0.05	52, 50	10.2 $\times 10^3$
" B	0.13	167, 162	13.1 $\times 10^3$
" C	0.25	252, 219	9.4 $\times 10^3$
" D	0.50	853, 904	17.5 $\times 10^3$
Bottle	0.63	1244, 1404	20.8 $\times 10^3$

Table I から明らかなように、原料ペレット、試薬びんともテフロン製品は、他のポリエチレン、ポリプロピレン製品に比べて多数の介在粒子が認められた。また同種材料間では、原料ペレットに対して試薬びん中に多数の介在粒子が存在し、量的には約 5 倍程度になっていることが認められた。これは試薬びん加工工程で汚染が著しいこと、すなわち加工時の温度と粘度、それに伴う加工機の材質などが影響していることを示唆するもので、加工温度の高いテフロン中により多くの介在粒子が存在していることは、この間の事情をよく表わしている。また介在粒子の大小関係を見ると、ペレットではいずれも 5~10 μ 程度であるのに対して、試薬びんでは数十 μ のものが見られ、ときには 200 μ 程度のものが存在している。この大小関係からも加工中に汚染が起きていることがわかる。

Table II の結果は、いずれも 10⁴ 個/cm³ 程度の介在粒子が存在していることを示している。介在粒子の大きさは厚さに比例して大きくなり、特に試薬びんでは他のシートに比べて大きな介在粒子が認められた。

以上の結果は、従来あまり意識されていなかったプラスチック中の無機介在物が意外に多いことを示しており、分析に従事するものとして無視できない問題のように思われる。

3.2 分 布

主として黒色あるいは茶かっ色の介在粒子が容器全体に分布しているが、ここでは分布の状態を容器の内側から外側にかけて測定した。結果を Fig. 1 に示した。Fig. 1 の〔A〕は 10~50 μ の介在粒子について、〔B〕は 50 μ 以上の介在粒子についての分布を示したものである。原料ペレット中には 10 μ 以上の介在粒子がほとんど存在していないので、ここに示した 10 μ 以上の介在粒子は容器加工工程で混入したものとみなしてさしつ

Fig. 1 Distribution of particles in Teflon bottle from inside surface to outside surface

[A] Particle size : 10~50 μ , n : 378; [B] Particle size : 50 μ up, n : 149

かえないものと判断される。

Fig. 1 に見られるように、介在粒子は厚さ方向の全体に分布しているが、そのなかでも比較的内側に多く見られるようである。ことに内側から数十 μ の所、容器としては介在粒子の存在を最も忌避しなければならない部分に多くの介在粒子を認めた。介在粒子はいずれもテフロン膜でおおわれているが、これらのうちのいくつかは表面から突き出しているものもあり、汚染の要因として危険な状態にある。

3.3 形状

特に定まった形状は示さず種々の形状の介在粒子が存在しているが、全体として介在粒子は平面的であり、試験びんの厚さ方向に薄く存在している。1例を示すとPhoto. 1 のとおりである。

3.4 組成

テフロン中に多数の介在粒子が存在することを述べたが、ここでは介在粒子の組成をレーザーマイクロプローブによって分析した。

介在粒子はいずれもテフロン中に埋まっているため直接レーザーを当てることができないので、あらかじめ拡大鏡下で介在粒子を中心に切断しテフロン中より露出さ

Photo. 1 Particle in Teflon ($\times 150$)

せた。この際介在粒子は容易に二分されたことから金属そのままの微粒子ではなく酸化物になっているようである。このことは別の測定の際、白金板上に介在粒子を含むテフロンをとり加熱してテフロンを飛散させたときに、白金板上に残った介在粒子の形状、大きさが最初に認められたものより微細化してしまったことから推察された。

テフロン製試験びん（容量 200 ml）より、大きさ、形状、色の異なる介在粒子 30 個を選び上記の方法で介在粒子を露出させたのち、レーザーマイクロプローブにより分析した結果を Table III に示した。

Table III に見られるように、介在粒子の主成分は鉄およびその合金、チタン、アルミニウム、カルシウムである。カルシウムを除く他の成分は製造装置からの汚染と考えるのが妥当であり、カルシウムについては離型剤に使われているのではなかろうか。検出された元素がいずれも広く一般に存在していることは容器としての使用に際し注意しなければならない点である。

3.5 鉄の含有量

介在粒子に含まれる成分を代表して鉄の定量を試みた。試料を白金ボート上にとり、窒素ふんい気下500°Cで大部分のテフロンを揮散させたのち、空気中で燃焼灰化し残さを白金ボートごとビーカーに入れ硝酸と硫酸を用いて残さを分解した。白金ボートを取り除いて硫酸白煙を発生させほとんど乾固するまで濃縮したのち、*o*-フェナントロリン吸光光度法によって定量した。結果をTable IV に示した。

3.1 でも述べたが、試験びん中には、ペレットに比べ

Table III Qualitative analysis of particles in Teflon by the laser microprobe

Particle	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Ni	Si	Ti
1	tr	■	—	tr	—	■	—	+	+
2	tr	■	—	tr	+	■	+	+	■
3	—	+	—	—	—	+	—	tr	—
4	—	+	—	tr	tr	■	—	tr	—
5	—	■	—	tr	■	■	—	+	—
6	tr	■	—	+	■	■	tr	+	■
7	tr	+	—	—	—	tr	—	—	—
8	■	■	—	tr	■	■	—	■	■
9	—	■	—	—	■	■	—	tr	—
10	—	■	—	tr	+	■	tr	+	—
11	+	■	—	+	■	+	—	■	tr
12	tr	■	■	+	■	+	■	■	■
13	—	■	—	+	tr	+	+	tr	—
14	■	■	—	+	■	+	—	+	—
15	—	■	—	tr	+	■	—	■	—
16	■	■	■	tr	■	■	tr	■	■
17	■	■	■	tr	■	■	—	■	■
18	+	■	—	tr	+	■	—	+	■
19	—	+	—	+	tr	+	—	+	—
20	—	■	—	tr	tr	■	—	+	■
21	+	■	■	■	■	+	■	■	—
22	—	■	—	—	+	■	—	tr	—
23	—	■	—	tr	+	+	—	+	—
24	—	+	—	—	■	+	—	+	—
25	—	■	—	tr	+	■	—	+	—
26	—	+	—	—	tr	+	—	+	—
27	—	+	—	—	tr	+	—	+	—
28	—	+	—	—	tr	tr	—	+	—
29	+	■	—	—	■	■	tr	■	—
30	—	■	■	■	■	+	■	+	—

Intensity of spectral lines : (strong) ■ > ■ > ■ > ■ > + > tr (weak)

Table IV Contents of iron in Teflon

	Sample taken (g)	Iron found (μg)	Iron (ppm)
Bottle (A Co.)	5.75	103	18
Pellet (A Co.)	5.25	<2.5	<0.5
" (C Co.)	5.64	7.5	1.3

て多量の鉄が検出された。Table IV の結果では、テフロン試薬びん中に 18 ppm の鉄が検出されたが、テフロンとポリエチレンでは比重に差（テフロンはポリエチレンの約 2.4 倍）があるので、容積あたりでポリエチレン（通常鉄 0.5 ppm 以下）と比較して約 100 倍の鉄が含まれていることになる。

文 献

- 1) D. E. Robertson : *Anal. Chem.*, **40**, 1067 (1968).
- 2) E. C. Kuehner, D. H. Freeman (M. Zief, Ed.): "Purification of Inorganic and Organic Materials", p. 297 (1969), (Marcel Dekker, Inc., New York).

☆

Inorganic particles in plastic containers.

Toshiaki KUROHA (The Central Research Laboratory, The Furukawa Electric Co., Ltd., Shinagawa-ku, Tokyo)

In the case of research of ultrapure materials, manufacturing, analysis and containers are most important. It is impossible to produce pure materials without any one of these items. Polyethylene has been widely used for containers of ultrapure materials on a commercial basis. However, it is not so stable with strong acids. Teflon is the best one of many plastics protected from reagent as strong acids or alkalis and also against temperature. It is natural that Teflon, having these good properties, is considered to be good containers. However, the particles in Teflon being contained as metallic and oxide compounds of inorganic materials become a problem. Therefore, this investigation was carried out to confirm numbers, size, distribution and constituents of particles in plastics, especially in Teflon, with microscope and laser micro probe.

Particles in the Teflon bottles were from less than several microns to about 200 microns and many were less than 50 microns in diameter. Over about 5 microns particles which were detected with microscope were found in bottles about four or five times more than in pellets. Quantity of particles in plastics were $7 \sim 20 \times 10^3/\text{cm}^3$ in Teflon, $9 \times 10^3/\text{cm}^3$ in polyethylene and $7 \times 10^2/\text{cm}^3$ in polypropylene bottles. As a result of this fact, it is known that the contamination was occurred remarkably during the process of molding from pellets to bottles. All particles distributed throughout and embedded in the Teflon bottles, in some cases the covering layer was very thin and the particles produced a rough inner surface in the bottles, and their state contaminates easily the storage materials. Particles in the Teflon bottles were analyzed and found that iron, titanium, magnesium, calcium and silicon as the major constituents, and nickel, chromium, copper and manganese as the minor constituents using the laser micro probe. Their colors were black, dark brown, white and others. The contents of iron, one of the typical element contained in the particles, were determined by 1-10 phenanthroline method and were 18 ppm in Teflon bottle and <0.5 ppm in original Teflon pellet.

(Received Oct. 22, 1971)

☆

☆