プラスチック容器の洗浄法

黒 羽 敏 明*

(1971 年 10 月 22 日受理)

プラスチック容器中に含まれる介在粒子の除去法を検討した。介在粒子を除去するうえで最も重要な因子は浸出液がプラスチック中に拡散すること、介在粒子と反応することである。

テフロン中への拡散量は、硝酸が約 0.1%、塩酸が約 0.02~0.03% で水はほとんど拡散しなかった。しかし硝酸浸出処理を受けたあとでは、塩酸および水とも 0.05% 程度拡散した。ポリエチレンの場合は、塩酸で約 0.1%、水は約 0.05% 拡散したが、硝酸はポリエチレンを一部分解してしまった。

原子炉で照射したテフロン試験片について、鉄をトレーサーとして浸出効果を求めたが、大きな粒子(200 μ)を取り除くには 5 日間程度の浸出処理が必要であった。

テフロンの場合は、硝酸-塩酸の混酸と硝酸の併用が、ポリエチレンの場合は塩酸が介在粒子の除去に対して効果的であった。

1 緒 言

一般に微量分析を行なう場合、容器・器具からの汚染あるいは標準溶液などの貯蔵用容器表面への吸着による変化などに注意が払われている。また分析目的によって器具の選定が行なわれ、たとえばバイレックス、ホウケイ酸ガラス、石英、磁器、白金、ポリエチレン、テフロンなどが使い分けられている。使用に際しては適当な洗浄法が施されているが、おもなものは古くから用いられているクロム酸洗浄液、濃硫酸-硝酸 (1:1) 混合液などであり、最近では EDTA、ジチゾンなどの有機試薬も使われている^{1)~3)}。ガラス、石英、磁器などの無機質容器の場合は表面汚染だけに限られるので上記の方法が有効であるが、プラスチック容器の場合は介在物が問題となる⁴⁾。特に、分析用試薬、純物質、特に強酸類を長期間貯蔵する容器では表面汚染の除去のみではじゅうぶんな手段とはならない。無機試薬、無機酸の貯蔵あるいは無機分析の場合、プラスチック容器が汚染の面からはすぐれているが、ポリエチレンでは耐熱性、強酸特に酸化性のものに弱い欠点がある。これに対してテフロンは耐熱性にもすぐれた耐薬品性も他のプラスチックに比べてすぐれている。しかし、テフロンには無機物を成分とする介在粒子がかなりの量含まれていることから、容易に使用することはできない⁵⁾。

本報はテフロン容器中の介在粒子を洗浄除去すること

を目的として酸による浸出を試み、介在粒子の変化を検討した。

2 実 験

2.1 酸による浸出 I (予備実験)

介在粒子の組成⁶⁾ (鉄および鉄合金、チタン、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ケイ素など) を考慮して、塩酸、硝酸、フッ化水素酸の 3 種類を浸出液として用いた。

すなわち、(1) 硝酸、(2) 塩酸、(3) 硝酸-塩酸 (3+1)、(4) 硝酸-フッ化水素酸 (3+1) の各浸出液中にテフロン試験片を入れ、(1)、(2) および (3) の浸出液は沸騰下での浸出試験を行ない、(4) は 100°C で浸出を行なった。適当な時間ごとに試験片を取り出し介在粒子の変化をマイクロ스코プで観察した。(1)、(2) および (3) の浸出試験は 3 日間行なったが、(4) は 8 時間で中止した (ポリエチレン容器を加工して、その中に浸出液と試験片を入れ全体を沸騰水に浸したが、容器が変形したため 8 時間以上の試験ができなかった)。

浸出試験の結果、次のことが判明した。介在粒子の組成から考えて塩酸のほうが硝酸より分解効果がよいと予想されたが、結果は硝酸のほうが効果的に介在粒子に作用した。硝酸単独と硝酸-塩酸混合液の間にははっきりとした有意差は認められなかった。

介在粒子の分解は三つの段階に区分することができた。すなわち第 1 の段階は、テフロン中への浸出液の拡散のみが進行し介在粒子の分解が起こらない誘導期間、

* 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

第2段階は、浸出液と介在粒子の反応が始まり分解が進むが、分解によるガスの発生あるいは分解液などによる圧力の増加が介在粒子の存在する場所内にとどまりうる期間、第3段階は、第2段階の進行により、その圧力増加からテフロン内部に（介在粒子を中心として）亀裂が生じ、これが枝葉状（tree の発生）に成長する期間である。この間の状態を Photo. 1 に示した。

生じ、これが枝葉状（tree の発生）に成長する期間である。この間の状態を Photo. 1 に示した。

これらの期間を通じ黒色または茶かっ色の介在粒子は徐々に分解され、分解液は最初濃い黄色あるいは茶かっ色を呈するが、浸出の進行にともない徐々に色を減ずる。介在粒子の大きさ、表面からの距離、組成によって異なるが、予備実験では一部の介在粒子が未分解のまま残存したり、着色液が残存している。拡散のみで取り除くためには、さらに長期間の浸出が必要である。

2.2 浸出液の吸脱着

浸出液がテフロン中に浸透することが介在粒子を分解する条件であり、一方分解した液を除去するには拡散のみでは効率がわるく、真空処理による強制脱着が考えられる。したがって、浸出液のテフロン中への吸着と真空による脱着の挙動を検討した。

試料としてテフロンとポリエチレンを用い、吸着量の実験は2.1の方法に従い硝酸、塩酸、蒸留水について行なった。脱着量の実験は吸着後の試料を真空装置に入れ蒸気加熱下で行なった。吸脱着量の測定は重量測定で評価した。

Fig. 1 は吸着量を示し、Fig. 2 は硝酸による72時間の浸出試験を経た試料について真空脱着と各浸出液による吸着を交互に連続して行なった結果を示した。

Fig. 1 から明らかなように、浸出液の種類により吸着量が異なることが知れた。テフロンでは硝酸の場合は約0.10%、塩酸の場合には硝酸の場合の約1/4の吸着が

Photo. 1 Leaching of a contaminant from the Teflon container with 3 : 1 HNO_3 : HCl ($\times 150$)

(a) Start; (b) 1 day; (c) 3 days

Fig. 1 Absorption curve

Solid line : Teflon ; Dotted line : Polyethylene ;
 ○ HNO_3 ; ● HCl ; × H_2O

Fig. 2 Absorption and desorption of water and acid on Teflon

a: No treatment; b: 72 hrs. HNO₃ leaching; c: 1 hr. vacuum; d: 1 hr. HNO₃ leaching; e: 1 hr. vacuum; f: 1 hr. HNO₃ leaching; g: 1 hr. vacuum; h: 1 hr. H₂O leaching; i: 1 hr. vacuum; j: 1 hr. H₂O leaching; k: 1 hr. vacuum; l: 1 hr. HCl leaching; m: 1 hr. vacuum; n: 1 hr. HCl leaching; o: 1 hr. vacuum; p: 1 hr. HNO₃ leaching

認められた。蒸留水はほとんど吸着しなかった。この結果は2.1の実験で硝酸浸出液が塩酸浸出液より介在粒子の分解に効果があることを述べたが、吸着量の差が原因と考えればよく対応している。吸着量と時間の関係はテフロンの場合1時間で、ポリエチレンでは2時間で飽和に達した。ポリエチレンの場合吸着量はテフロンより多く塩酸、蒸留水とも3倍程度の値が得られた。硝酸中では、ポリエチレンが一部分解するため（非晶質部分が分解）測定できなかった。Fig. 1よりポリエチレン容器の場合は介在粒子の除去に塩酸が効果的であると判断される。

Fig. 2は、真空処理を施すことでテフロン中に拡散した浸出液が完全に脱着していることが示された。この結果より、介在粒子の分解液を除去する場合に単なる拡散だけによるよりも真空処理を併用することが除去効果を促進するものであると考えられる。

また一度硝酸浸出を受けたテフロンでは、塩酸および蒸留水の吸着量が未処理 (Fig. 1) のものより増加しているが、硝酸の場合の0.10%までは吸着せず約0.05%であり、比重 (硝酸 1.42, 塩酸 1.19) を考慮しても吸

着容量に差がある。しかしながら、硝酸処理によりテフロン中になんらかの変化が起きたことは確実である。この実験結果は、介在粒子を酸の浸出液で処理し分解させたのち蒸留水で処理することにより、分解液あるいはテフロン中に拡散した酸成分を除去できることを示した点で意義がある。

2.3 酸による浸出 II

2.1, 2.2の実験をもとに浸出試験による介在粒子の除去効果を定量的には握するため、一つは介在粒子の分解から徐々に変化する分解液の濃度変化を肉眼判定 (マイクロスコープに光度測定装置を取り付けて測定を試みたが、複雑な透過光・散乱光あるいは試料表面の平滑さの違いなどにより再現性のある結果が得られなかった) で評価し、他は原子炉で照射したサンプルを用い浸出液中への介在粒子成分の動きを追った。

2.3.1 浸出液の評価

浸出液として硝酸および硝酸-塩酸混合液を用いて、それぞれ30個の介在粒子の除去効果を調べた。同一テフロン試薬びんから60個の介在粒子を選び、このうち半数の30個を含む試験片を硝酸溶液で、残りを硝酸-塩酸混合液で浸出し、2日後、3日後の介在粒子の状態を観察した。3日後から4日までの1日間は全試料とも硝酸で処理し、さらに4日後から8日までの4日間は毎日蒸留水を新しく入れ替えた沸騰水で処理した。

Table Iの結果を総合的に判断すると、硝酸-塩酸混合液のほうが硝酸単独の場合よりも介在粒子の分解に対して活性であることが示された {Table I中 (+) 一つにつき1を、 α を0.5とした積算値と比較した}。いずれの場合も数個の介在粒子が分解を受けずに最後まで残存したが、これらの組成をレーザーマイクロプローブで調べたところ、主として鉄、ニッケルおよびクロムを含むステンレス系のものと、鉄およびチタンを含むものに集約された。しかし、これらの組成のものがすべて分解を受けないのではなく、同じ組成と思われるものでも容易に分解するものもある。介在粒子の生成履歴あるいは酸化の状態などが作用して差が生じたものと考えられる。

2.3.2 介在粒子成分の浸出液中への挙動

介在粒子中の代表成分である鉄について浸出試験による浸出液中への挙動を検討した。
テフロン試料および標準用鉄試料をカプセルに入れ、原子炉で $5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2/\text{sec}$ の条件で2時間照射したのち3日間の冷却期間をとり、これを試験に用いた。すなわち、テフロン試料については前記した方法により硝

Table I Change of particles by leaching

Sample	2 days	3 days	4 days	8 days	Sample	2 days	3 days	4 days	8 days
A- 1	≡	≡	≡	+	B- 1	≡	tr	—	—
2	≡	≡	tr	—	2	≡	≡	tr	—
3	≡	≡	≡	≡	3	≡	≡	tr	tr
4	≡	≡	+	—	4	≡	≡	tr	—
5	≡	≡	+	tr	5	≡	+	—	—
6	≡	+	tr	tr	6	≡	+	—	—
7	≡	≡	+	—	7	≡	≡	tr	—
8	≡	≡	tr	—	8	≡	≡	tr	—
9	≡	≡	≡	≡	9	+	tr	—	—
10	≡	≡	≡	≡	10	+	tr	—	—
11	≡	≡	tr	—	11	≡	≡	—	—
12	+	+	tr	—	12	≡	+	tr	—
13	≡	≡	tr	tr	13	≡	+	tr	—
14	≡	≡	+	tr	14	≡	+	tr	—
15	≡	≡	≡	≡	15	≡	≡	≡	+
16	≡	≡	+	+	16	≡	≡	≡	≡
17	≡	≡	+	+	17	≡	≡	tr	—
18	≡	≡	tr	—	18	≡	≡	tr	tr
19	≡	≡	+	+	19	≡	≡	tr	tr
20	≡	+	tr	—	20	≡	≡	tr	tr
21	≡	≡	+	tr	21	≡	≡	≡	≡
22	≡	≡	+	tr	22	≡	≡	≡	+
23	≡	≡	≡	≡	23	≡	≡	≡	≡
24	≡	≡	+	tr	24	+	tr	—	—
25	≡	≡	+	tr	25	≡	+	+	—
26	≡	≡	≡	+	26	≡	+	tr	—
27	≡	+	+	tr	27	≡	≡	+	tr
28	≡	≡	≡	+	28	+	+	tr	—
29	≡	≡	+	tr	29	≡	≡	≡	≡
30	≡	≡	≡	≡	30	≡	≡	≡	≡

Sample A was immersed in nitric acid, and sample B was immersed in a three-to-one mixture of nitric acid and hydrochloric acid for 3 days. Both were then treated with nitric acid for 1 day and washed with boiling water for 4 days; ≡ Particle undissolved; ≡ A part of particle dissolved; ≡ Particle completely dissolved but the color of solution was deep; + The color of solution was pale; tr: The color of solution was just recognized; — Nothing was recognized.

酸-塩酸 100 ml を用いて浸出試験を行ない、1 日、2 日、3 日、4 日および 7 日後にそれぞれ 5 ml ずつの浸出液を分取した。一方、標準用鉄試料は硝酸-塩酸 100 ml に溶解し標準濃度溶液とした。それぞれの浸出液および標準用鉄溶液を γ 線スペクトロメーター {400 チャンネル, NaI(Tl) 検出器} で測定したのち標準濃度鉄溶液から鉄量を求め浸出時間に対する鉄の浸出量を求めた。結果を Fig. 3 に示した。

Fig. 3 は介在粒子中の鉄が混酸による浸出によりテフロン中から浸出液中に動いていることが明らかに示され、2.3.1 のマイクロ스코プによる観察結果を定量的に証明した。4 日間の浸出で約 90% (7 日間の値を 100 とした場合) の鉄が浸出されたが、2.3.1 の実験と考えあわせた場合 4~5 日の浸出を行なうべきであると判断された。

2.4 容器清浄法

以上の検討結果をもとに、容器の清浄法を次のとおり

Fig. 3 Removal of iron from Teflon

行なうこととした。

蒸留水で洗浄したテフロン容器を硝酸-塩酸 (3 : 1)

混合液中に浸したのち、2日間煮沸を続けて浸出を行なう。浸出液を硝酸に変えて、さらに3日間煮沸浸出を行なう。酸浸出を終えた容器を蒸留水で洗浄したのち、毎日新しく蒸留水を交換して3日間煮沸処理を行なう。水分を除いたのち、容器を真空中で処理しテフロン中に残存している水分を除去する（注 できれば真空処理を沸騰水処理と併用することが望ましい）。

文 献

- 1) R. J. Henry, E. C. Smith : *Science*, **104**, 426 (1946).
- 2) E. B. Butler, W. H. Johnston : *ibid.*, **120**, 543 (1954).
- 3) E. P. Laug : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **6**, 111 (1934).
- 4) R. E. Thiers (D. Glick, Ed.) : "Method of Biochemical Analysis", Vol. 5, p. 273 (1957), (Interscience, New York).
- 5) E. Haberli : *Z. Anal. Chem.*, **160**, 15 (1958).
- 6) D. W. Margerum, R. K. Steinhaus : *Anal. Chem.*, **37**, 222 (1965).
- 7) R. E. Thiers (J. H. Yoe, H. J. Koch, Eds.) : "Trace Analysis", p. 637 (1957), (Wiley, New York).
- 8) D. H. Freeman, W. L. Zielinski, Eds. : "National Bureau of Standards Technical Note 549", p. 60 (1971).
- 9) 黒羽敏明 : 本誌, **21**, 502 (1972).

☆

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

Cleaning method for the containers which contained inorganic particles was investigated by rigorous chemical leaching. The important condition for removing the particles from plastics is that the leaching solution diffuses into the plastics and it reacts with the particles.

About 0.1 percent of nitric acid and about 0.02~0.03 percent of hydrochloric acid were absorbed in

Teflon but water was scarcely absorbed in it. However, after dealing by nitric acid leaching, the absorption of hydrochloric acid and water in Teflon increased up to 0.05 percent. In the case of polyethylene, about 0.1 percent of hydrochloric acid and about 0.05 percent of water were absorbed but nitric acid reacted with it and decomposed it.

Pieces of Teflon sample were placed in each leaching solution (1: nitric acid, 2: hydrochloric acid, 3: three-to-one mixture of concentrated nitric acid and hydrochloric acid) under boiling, and after every an adequate period, the samples were taken out and the change of the particles was observed under a microscope. This experiment showed that nitric acid was more active to the particles than hydrochloric acid. The degree of the dissolution of the particles by the leaching solutions decreased in an order, nitric acid, mixture of nitric acid, hydrochloric acid and hydrochloric acid. Some of the particles were not dissolved by any acids. However, the quantity of such particles was rather small, especially by the dissolution with the mixture of nitric acid and hydrochloric acid.

The dissolution of particles can be divided into three steps, the first is the diffusion (introduction) step, where the solution reaches the particles, the second is the reaction step, where the crack between particles and plastic is occupied by the dissolved solution, and the final is the growth of branch pattern step where the dissolved solution diffuses into plastic and a branch pattern grows slowly and steady. A leaching period up to five days was necessary in order to remove large particles (200 microns). The recommended procedure is as follows.

Teflon bottles, washed by water are immersed in a three-to-one mixture of concentrated nitric acid and hydrochloric acid for two days and then immersed in concentrated nitric acid for three days. (The presence of hydrochloric acid may be favorable in order to dissolve some metal oxide particles.) The leached Teflon bottles are then immersed in boiling water for three days (the water is changed every day) and are finally dried under vacuum.

(Received Oct. 22, 1971)

☆

☆