

Ethylene Dibromide ガス分析法の検討

森 武 雄

横浜植物防疫所調査課

Evaluation of the Method of Determination of Ethylene Dibromide Gas Concentration

By

Takeo MORI

Research Division, Yokohama Plant Protection Station

ethylene dibromide (以下 EDB と略す) は現在土壌くん蒸剤として使用されているが、今後、生果実、球根などの検疫くん蒸にも使用されるものと予想されるので、そのガス分析法を確立しておく必要がある。

EDB ガス分析法として、代表的には SINCLAIR & CRANDALL の monoethanolamine (以下 MAA と略す) による全 Br 分析法があり、さらに迅速簡単な方法として KENNETT により NaOH ethyl alcohol 溶液による 1 当量の Br 分析法が報告されている。そこでこの両分析法について若干の検討を試みるとともに干渉計型メチルブロマイドガス検定器の応用についても検討してみた。

I. monoethanolamine による ethylene dibromide ガス分析法の検討

有機 halogene 化物の分解に MAA はきわめて有効であり、methyl bromide は室温において 15 分間で完全に分解するといわれる (STENGER ら, 1939)。

SINCLAIR & CRANDALL は、EDB ガス混合空気をガス採集管にとり、MAA 3 cc を注入して密閉し、90°C の Oven に 30 分間置きガスを完全に吸収分解せしめた後、分離した Br' を VOLHARD 法で分折した。この実験では SINCLAIR らの方法を追試するとともに、MAA と MAA methyl alcohol 溶液の室温における EDB 分解速度およびガス分析への応用について検討した。

1. monoethanolamine による ethylene dibromide の分析

任意量の EDB (純度不明) を秤量管にとり、MAA 2 cc を加え振盪攪拌して、(i) 秤量管を密閉して 90°C の乾燥機に 30 分間、(ii) 秤量管の蓋を取り 90°C の乾燥機に 30 分間、(iii) 秤量管を密閉し室温 (25°C 前後) 1 昼夜、(iv) 秤量管の蓋を取り室温に 1 昼夜置いた後、内容物を水で三角フラスコに移し、分離した Br' を VOLHARD 法で分析した。

第 1 表のごとく、4 方法とも一致した分析値を示し、

第 1 表 monoethanolamine による ethylene dibromide の分析

90°C, 30 分, 蓋密閉			90°C, 30 分, 蓋開放			室温, 1 昼夜, 蓋密閉			室温, 1 昼夜, 蓋開放		
秤取量 (mg)	分析値 (mg)	%	秤取量 (mg)	分析値 (mg)	%	秤取量 (mg)	分析値 (mg)	%	秤取量 (mg)	分析値 (mg)	%
827.4	799.6	96.6	842.4	802.0	95.2	818.3	792.3	96.8	412.6	396.0	96.0
405.3	391.1	96.5	401.4	381.4	95.0	377.3	361.6	95.8	27.0	25.8	95.6
211.6	202.1	95.5	216.4	207.0	95.7	199.0	191.3	96.1			
平均 96.2			平均 95.3			平均 96.2			平均 95.8		

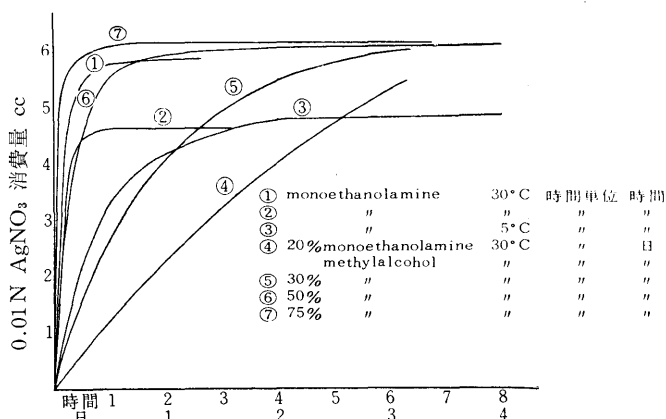
総平均 95.9

MAA に溶解した EDB は密閉する必要のないこと、室温でも 1 昼夜処理すれば完全に分解することが判明した。また、分析値の平均は秤取量の 95.9% であった。

2. 室温における monoethanolamine および monoethanolamine methyl alcohol 溶液の ethylen dibromide 分解速度

秤量管に任意量の EDB をとり、分解剤をやや多量に加え振盪攪拌した後所定温度におき、一定時間ごとに試料を一定量あて分取し VOLHARD 法で分析した。

第 1 図に示すごとく、MAA は 30°C では 1~2 時間、5°C では 6 時間前後で分解を完了した。30°C における MAA methyl alcohol 溶液の場合は、75% (容積、以下同様) 溶液で 1 昼夜以内、50% 溶液では 2 昼夜以内、30% および 20% 溶液では 3 昼夜もしくはそれ以上を要するものと思われる。



第 1 図 monoethanolamine および monoethanolamine methyl alcohol 溶液の ethylen dibromide 分解速度

3. monoethanolamine および monoethanolamine methyl alcohol 溶液による ethylen dibromide ガスの分析

約 26 l 容くん蒸瓶に EDB (純度 95.9%) を撒布

第 2 表 monoethanolamine および monoethanolamine methyl alcohol 溶液による ethylen dibromide ガスの分析

a. くん蒸瓶 (容積 26,670 cc) 中に EDB (純度 95.9%) 1.0393 g を撒布して 1 昼夜放置後測定

測定順序	処 理 方 法	理 論 濃 度 (mg/l)	分 析 値 (mg/l)	分析値 理論濃度 × 100
1	室 温, 1 昼 夜	37.4	26.8	71.7
2	室温, 1 昼夜後 90°C, 30 分	36.4	26.4	72.5
3	90°C, 30 分	35.7	25.6	71.7

b. くん蒸瓶同上, 磁製蒸発皿に EDB 1.0498 g を入れ電熱器上で加温気化せしめた, 気化 50 分後測定

1	室 温, 1 昼 夜	37.9	23.3	61.5
2	90°C, 30 分	37.5	21.6	57.6
3	室 温, 1 昼 夜	37.2	19.8	53.2
4	90°C, 30 分	37.1	20.0	53.9

c. くん蒸瓶容積 25,860 cc, EDB 0.7374 g 方法 a に同じ

1	75% MAA, 30°C, 1 昼夜	27.4	20.2	73.7
2	同 上	26.6	19.3	72.6
3	50% MAA, 30°C, 2 昼夜	26.5	20.1	75.8
4	MAA, 90°C, 30 分	26.4	19.9	75.4

d. くん蒸瓶と方法は c に同じ, EDB 0.5298 g

1	75% MAA, 30°C, 1 昼夜	19.7	13.2	67.0
2	50% MAA, 30°C, 1 昼夜	18.7	12.7	67.9
3	MAA, 90°C, 30 分	18.2	12.4	68.1
4	同 上	17.8	11.6	65.2

して自然に気化せしめるか、あるいは磁製蒸発皿に入れて電熱器上で加温気化せしめた後攪拌し、容積既知の濾過瓶(約 600 cc)またはガス採集管(100~600 cc)を真空にして可検空気を採取し、MAA 2 cc または 50%, 75% MAA methyl alcohol 溶液 5~10 cc を注入し、MAA の場合は容器を若干加温し、廻転して MAA を器壁に全面的に展張せしめ、第 2 表の処理をおこない、MAA methyl alcohol 溶液の場合は良く振盪してガスを吸収せしめ、30°C で 1~2 昼夜処理し、内容物を 300 cc 三角フラスコに洗い移し Volhard 法で分析した。

第 2 表に示すごとく分析値はすべて理論濃度の 50~70% に止まったが、いずれの分解方法もほぼ一致した値を示した。100% の分析値が得られなかった原因は、焰色反応が認められず、また分析値は気化直後は時間の経過とともに漸減しているが 1 昼夜放置後は安定していることからみて、分析方法の不備ではなく、くん蒸容器のごむ栓、電熱器その他のガス吸着の影響とみられる。

以上の結果から、EDB ガスは MAA による 90°C, 30 分、または室温、1 昼夜の処理、75% MAA methyl alcohol による 30°C, 1 昼夜、50% MAA methyl alcohol による 30°C, 2 昼夜の処理で分析することができる。

II. NaOH ethyl alcohol 溶液による ethylen dibromide ガス分析法の検討

methyl bromide ガス分析には普通 KOH の methyl または ethyl alcohol 溶液を用い methyl bromide を加水分解して生成した Br⁻ を Volhard 法で定量している。しかし EDB にこの方法を用いた場合は加水分解が完全に行われず、分解温度、時間を増大しても好結果を与えない。

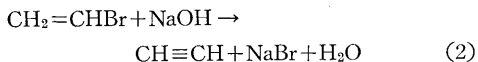
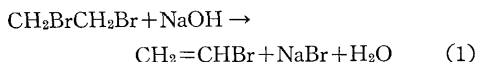
KENNETT は EDB を 0.067 NaOH ethyl alcohol 溶液で煮沸すると速かに Br 1 当量を完量的に遊離して vinyl bromide になるが、これ以上の分解はきわめて遅いことから、次のような分析法を報告した。既知容積の容器に可検空気を採取し、ethyl alcohol 50 cc を注入して振盪しガスを吸収させた後、三角フラスコに移し、なお 20 cc の ethyl alcohol で洗う。1 N NaOH 5 cc を加え逆流冷却器を附して 15 分間煮沸し、放冷後硝酸を加えて反応を止め、遊離した 1 当量の Br⁻ を Volhard 法で定量する。この分析方法是 MAA による分析法に較べ Oven を必要とせず、迅速簡単に分析

できる利点があるので、分解速度、ガス分析法について若干の検討を試みた。

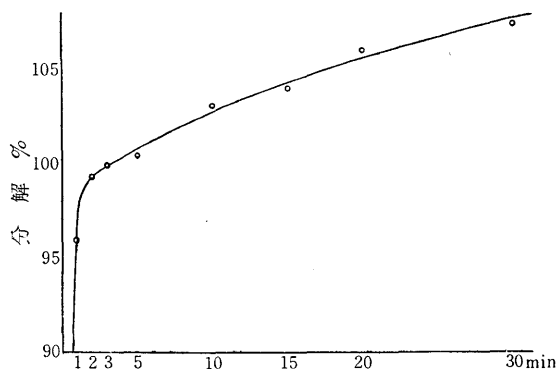
1. 0.067 N NaOH ethyl alcohol の ethylen dibromide 分解速度

任意量(30 mg 前後)の EDB(純度 95.9%)を秤量管にとり、0.067 N NaOH 99% ethyl alcohol 15 cc を加えて溶解させた後 300 cc 三角フラスコに移し、なお 60 cc で秤量管を洗滌し同じく三角フラスコに移した。三角フラスコに逆流冷却器を附し、湯浴上で一定時間煮沸した後、硝酸 2.5 cc を加えて反応を止め、Volhard 法により分析し、Br 1 当量を分離したものと EDB に換算した。

第 3 表および第 2 図に示すごとく 0.067 N NaOH 99% ethyl alcohol を用いた場合、EDB から 1 当量の Br の分離はきわめて速かで、1 分の煮沸で既に 95.9% を示すが、以後の分解速度は緩慢で 60 分でも 112.6% に過ぎない。そして第 2 図に示すごとく 2 分前後に曲線の折点が見られ、Br 1 当量の分離が完了しているようであるが、2 分の分析値は 99.3% で MAA による分析値 95.9% より若干高くなっている。NaOH による EDB の分解は代表的には下式のようなものと思われる。



(1) の分解はきわめて速かに進行し 2 分前後で完了するが、(2) の分解は緩慢に進行するものと思われる。しかしながら (1) の分解が完了するまでには (2) の分解が若干進行しているので分析値が高くなったもの



第 2 図 0.067 N NaOH 99% ethyl alcohol の ethylene dibromide 分解速度

第3表 0.067N NaOH 99% ethyl alcohol による ethylene dibromide 分解速度

煮 沸 時 間	E D B 秤 取 量 (mg)	分 析 値 (mg)	分 解 (%)	純度 95.9% とし た場合の分解 (%)
30 秒	38.1	33.0	87.4	91.1
1 分	24.8	23.7	95.6	99.7
	32.2	31.0	96.3	100.4
	32.3	31.0	96.0	100.1
	36.6	35.1	95.9	100.0
			(平均) 95.9	(平均) 100.0
2 分	29.2	29.3	100.3	104.6
	32.0	31.6	98.8	103.0
	37.2	36.8	98.9	103.1
			(平均) 99.3	(平均) 103.5
3 分	5.1	5.04	99.0	103.2
	14.2	14.2	100.0	104.3
	28.3	28.3	100.0	104.3
	34.8	34.6	99.4	103.6
	40.7	40.8	100.2	104.5
	54.4	54.9	100.9	105.2
			(平均) 99.9	(平均) 104.2
5 分	27.4	27.5	100.2	104.5
	30.0	30.1	100.3	104.6
	30.6	30.8	100.7	105.0
			(平均) 100.4	(平均) 104.7
10 分	33.7	35.0	103.9	108.3
	35.4	36.2	102.3	106.7
			(平均) 103.1	107.5
15 分	27.6	28.6	103.6	108.0
	34.1	35.6	104.4	108.9
			(平均) 104.0	108.4
20 分	40.4	42.8	105.9	110.4
	41.6	44.1	106.0	110.5
			(平均) 106.0	(平均) 110.5
30 分	30.3	32.8	108.3	112.9
	42.2	44.9	106.4	110.9
			(平均) 107.4	(平均) 112.0
60 分	32.3	36.0	111.5	116.3
	38.3	43.4	113.6	118.5
			(平均) 112.6	(平均) 117.4

第4表 0.067N NaOH 95% ethyl alcohol による ethylene dibromide 分解速度

煮 沸 時 間	E D B 秤 取 量 (mg)	分 析 値 (mg)	分 解 (%)	純度 95.9% とし た場合の分解(%)
3 分	32.3	32.3	100.0	104.3
	34.9	35.2	100.9	105.2
			(平均) 100.5	(平均) 104.8
15 分	31.2	32.6	104.5	109.0
	34.0	35.2	103.5	107.9
			(平均) 104.0	(平均) 108.4

第5表 0.067 N NaOH 93.3% ethyl alcohol (ethyl alcohol 70 cc+1 N NaOH 5 cc) による ethylene dibromide 分解速度

煮 沸 時 間	E D B 秤 取 量 (mg)	分 析 値 (mg)	分 解 (%)	純度 95.9% とし た場合の分解(%)
3 分	38.0	37.5	98.7	102.9
	38.2	38.0	99.5	103.8
			(平均) 99.1	(平均) 103.3
15 分	26.4	27.6	104.5	109.0
	28.3	29.0	102.5	106.9
			(平均) 103.5	(平均) 107.9

第6表 0.067N NaOH 99% ethyl alcohol による ethylene dibromide 分解速度—
逆流冷却器を附けない場合

煮 沸 時 間	E D B 秤 取 量 (mg)	分 析 値 (mg)	分 解 (%)	純度 95.9% とし た場合の分解(%)
1 分	32.2	30.9	96.0	100.1
2 分	37.7	37.2	98.7	102.9
3 分	13.5	13.5	100.0	104.3
	35.8	35.7	99.7	104.0
	36.1	36.4	100.8	105.1
	56.8	56.9	100.2	104.5
			(平均) 100.2	(平均) 104.5
5 分	29.0	28.7	99.0	103.2

と思われる。そしてこの分解速度は第4、5表のごとく、0.067N NaOH 95% ethyl alcohol を用いた場合も、KENNETT のおこなったように ethyl alcohol 70 cc に EDB を溶かし、1N NaOH 5 cc を加えて (93.3% ethyl alcohol 溶液となる) 分解した場合も同様であり、KENNETT の用いた 15 分の煮沸時間では (2) の分解の影響が相当大きく現われる。

次に、逆流冷却器を附けずに煮沸した場合は第6表のごとく、5分以内の煮沸時間では分析値に影響がな

かった。

以上の結果から、0.067 N NaOH ethyl alcohol で EDB を分析する場合は、分解時間からみて煮沸時間 3 分が適当であり、(2) の分解の影響を除くため、分析値に係数、0.96 を乗ずればよい。逆流冷却器を用いる必要はない。

2. 0.067N NaOH ethyl alcohol および mono-ethanolamine による ethylene dibromide ガス分析値の比較

第7表 0.067N NaOH 99% ethyl alcohol および monoethanolamine による ethylene dibromide ガスの分析

a. 容積 11,160 cc のくん蒸瓶に EDB 158.2 mg を撒布して完全に気化せしめ、投薬 30 分後に測定

測定順序	分析方法	理論濃度 (mg/l)	分析値 (mg/l)	分析値 理論濃度 $\times 100$
1	MAA	14.2	12.8	90.1
2	NaOH	13.9	12.3	88.5
3	MAA	13.6	11.6	85.3
4	NaOH	13.4	11.2	83.6

b. 方法同上, EDB 478.8 mg

1	MAA	42.9	37.1	86.5
2	NaOH	41.9	35.8	85.4
3	MAA	40.9	34.2	83.6
4	NaOH	39.9	33.0	82.7

c. 方法同上, EDB 243.2 mg

1	NaOH	21.8	19.3	88.5
2	MAA	20.7	18.2	87.9
3	NaOH	19.6	17.6	89.8
4	MAA	18.6	16.1	86.6
5	MAA	17.6	9.5	54.0
6	NaOH	17.2	9.3	54.1
7	MAA	16.3	8.8	54.0
8	NaOH	15.9	8.5	53.5

註 測定順序 5~8 は投薬 1 昼夜後測定

d. 容積 270 l のくん蒸箱に任意量の EDB を撒布し 2 昼夜後測定

実験 No.	項目		NaOH 分析値 MAA 分析値 $\times 100$
	分	析 法	
	MAA	NaOH	
1	13.8	13.4	97.1
2	20.9	20.9	100.0
3	22.1	21.9	99.1

10 立方尺くん蒸箱および 10 l 試薬瓶で作成したくん蒸瓶中で EDB を気化せしめ、100~600 cc 容ガス採集管に可検空気を採取し、両方法で交互に分析して分析値を比較した。MAA による分析では SINCLAIR の 90°C, 30 分の分解方法を用い、0.067 N NaOH ethyl alcohol の場合はガス採集管に分解液 10 cc を注入し振盪してガスを吸収せしめた後 300 cc 三角フラスコに移し、なお 10 cc 宛 3 回注入洗滌して三角フラスコに移し、さらに 35 cc を加えて全量を 75 cc とし湯浴上で 3 分間煮沸した後硝酸 2.5 cc を加えて反応を止め、放冷後分離した Br を VOLHARD 法で分析

して EDB に換算した値に係数、0.96 を乗じて分析値とした。

第7表に示すように気化せしめた後直ちに測定した値は、容器のガス起着の影響を受けて時間の経過とともに漸減し、厳密には比較できなかったが、両方法ともほぼ同じ分析値を示した。またガス起着の影響を除くため投薬 1~2 日後に測定した場合は一致した分析値を示した。

0.067N NaOH ethyl alcohol による EDB ガス分析法は、理論的には厳密なものではないが、実用的には使用できるものと思われる。

また、MAA 法に較べ迅速且つ簡単に分析できる点有利である。

III. 干渉計型メチルブロマイドガス検定器の ethylene dibromide ガス濃度測定への応用

EDB ガスの屈折率を知れば理論的には干渉計型メチルブロマイドガス検定器を用いて EDB ガス濃度の測定が可能である。現在、屈折率がわからないので、同器による測定値と化学分析値を比較し適当な係数を定める目的で、第7表dのくん蒸箱を用いて測定した時に、干渉計型メチルブロマイドガス検定器による測定おも実施した。その結果は第8表のごとくで、化学分析値と計器の読みはほぼ等しかった。しかし、EDB ガスは吸着性が強く、除湿剤 (soda lime)、計器に使用されているごむなどに強く吸着され測定が非常に困難である。第8表の測定値は、補助吸気管を除いて測定した値であるが、平衡値を得るためにスプレーを70回以上押さねばならなかった。従って正確なものとはいえない。次に、計器内部の吸気管も除き除湿剤なしで測定したが吸着の影響を除くことができなかった。同器を EDB ガス濃度測定に使用するためには、計器を吸着性のない材料で作作り、なお、吸着性のない適当な除湿剤を用いることが必要である。

第8表 干渉計型メチルブロマイドガス検定器による ethylene dibromide ガス測定値

実験 No.	測定 化学分析値 (mg/l)	検定器の読み (mg/l)
1	13.6	13.7
2	22.0	23.3

IV. 摘 要

monoethanolamine, および NaOH ethyl alcohol 溶液による ethylene dibromide ガス分析法および干渉計型メチルブロマイドガス検定器の同ガス濃度測定への応用について検討した。

1. monoethanolamine の ethylene dibromide 分解に要する時間は 30°C で 1~2 時間, 5°C で 6 時間前後であり, 75% monoethanolamine methyl alcohol 溶液, 50% 同溶液の 30°C における ethylene dibromide 分解時間はそれぞれ 1 昼夜以内および 2 昼夜以内であった。

ethylene dibromide ガスは monoethanolamine による 90°C, 30 分または室温 1 昼夜 75% monoethanolamine methyl alcohol 溶液による 30°C, 1 昼夜, 50% 同溶液による 30°C, 2 昼夜の処理で完全に吸収分解され, VOLHARD 法により分析することができる。

2. ethylene dibromide を 0.067 N NaOH ethyl alcohol 溶液に溶解して煮沸した場合, 1 当量の Br の分離はほぼ 2 分で完了したが以後の分解は緩慢であった。

同溶液により ethylene dibromide ガスを分析するには, 同溶液 75 cc にガスを吸収せしめ, 3 分間煮沸して分離した 1 当量の Br' を VOLHARD 法により分析し, 分析値に 0.96 の係数を乗じて過剰分解量を補正すればよい。

3. 干渉計型メチルブロマイドガス検定器を ethylene dibromide ガス濃度測定に使用するためには, 同器の製作材料および除湿剤としてガス吸着性のないものを用いねばならない。

V. 文 献

- Kennett, B.H. (1954) Determination of ethylene dibromide and ethylenchlorobromide in air. Jour. Agr. Food Chem. 2: 691.
- Sinclair, W.B. & P.R. Crandall (1952) Determination of ethylenedibromide in liquid and gas phases by the use of monoethanolamine. Jour. Econ. Ent. 45 (1): 80.
- Stenger, W.A., Shrader, S.A. & Beshgetoor, A.W. (1939) Analytical methods for methylbromide. Ind. Eng. Chem. Anal. 11: 121-4.

Summary

1. The decomposition of ethylene dibromide by monoethanolamine took 1 to 2 hours at 30°C, and nearly 6 hours at 5°C.

In case of 75°C and 50% solution of monoethanolamine in methanol, it took less than 24 hours and 2 days respectively at 30°C.

Ethylenedibromide in the air can be completely absorbed as well as decomposed by either of the following treatments.

- 1) monoethanolamine: 30 min./90°C, 24 hrs./room temperature

- 2) 75% solution of monoethanolamine in methanol 24 hrs./30°C
- 3) 50% solution of monoethanolamine in methanol 48 hrs./30°C

The liberated bromine is titrated by the Volhard method.

2. When dissolved and boiled in 0.067N ethanolic sodium hydroxide, ethylenedibromide lost one equivalent of bromine in about two minutes, but further dehalogenation proceeded very slowly.

Ethylenedibromide in the air is decomposed by absorbing in 75 cc of the afore mentioned solution

and boiling for three minutes, then, one equivalent of bromine liberated is estimated by the Volhard method.

The obtained value including the excessive decomposition is corrected by multiplying it by the coefficient 0.96.

3. In case of using the interferometer type methylbromide gas analyser for the determination of ethylene dibromide gas concentration, the interferometer must be made of the less gas adsorbing material together with the use of the less gas adsorbing desiccating agent.