

各種ガス測定管におけるくん蒸剤の収着と脱着

楯谷昭夫・川本 登・池上雍春*・星野貴博

横浜植物防疫所調査課

臭化メチルガス濃度の測定は、くん蒸効果および許容濃度の確認のため行なわれるが、ガス採取に用いる測定管にガスが収着したり、そのガスが脱着することによって、測定結果に影響を与えることが考えられる。この状態は測定管の材質、くん蒸濃度、時間および使用回数等によって異なるものと思われる。

本実験は臭化メチルの収脱着に関する実験を行なったものである。

実 験 方 法

実験は2つにわけ、第1実験はくん蒸終了時に相当するガス濃度を調製し、第2実験は許容濃度に近い低いガス濃度を調製し、それぞれ第1表に示した測定管により試験を行なった。なお、供試した各種測定管の規格は第1表のとおりである。

第1表 供試した測定管の規格

材 質	外径	内径
塩化ビニール	6.0mm	4.0mm
アメゴム	6.0	4.0
黒 ゴ ム	8.0	6.0
シリコン	4.0	3.0
テフロン	4.0	3.0
酢酸ビニール	8.0	5.0
ポリエチレン	4.0	3.0
銅	6.0	3.5

第1実験

各種測定管のくん蒸後の脱着量を調査するため長さ2.5mの塩化ビニール、シリコン、テフロン、ポリエチレンの各測定管を臭化メチル20.0mg/lに調製したくん蒸瓶に入れ、各管内に充分ガスを循環させ、24時間のくん蒸を行なった。開放後、直ちに測定管を瓶から取り出し、干渉計型ガス検定器による測定結果が0になるまで、管内に大気を充分流し、その後所定時間放置し、管内壁から脱着するガス濃度を測定した。

ついで、長さ5mの塩化ビニール、アメゴム、シリコンの3種の測定管を用いてくん蒸時間の長短によるおののガスの収脱着の変化を調べた。これは、くん蒸時間が長ければ測定管内壁によるガス収着が進み、次のくん蒸での収着は少ない、くん蒸時間が短かければ収着があまり進行していないので、次のくん蒸による収着量も多いことが予想される。これを確かめるため、くん蒸箱に50 mg/lの高濃度ガスを調製し、各測定管をそれぞれ0, 8, 16, 24, 48時間の5段階でくん蒸した。ついで別のくん蒸箱に調製した約10 mg/lのガスを干渉計型ガス検定器で測定し、対照区と比較検討した。なお対照区はくん蒸箱から検定器の測定に必要な最小限の短かいゴム管を接続して測定した方法で、いわゆるガス測定管の接続を行っていない。

測定管は一度の測定で廃棄されることなく、何回も使用されるので、使用回数が収着および脱着に関係し、測定値に影響を与えるものと思われる。これを確かめるため、前述の方法で、くん蒸した後、大気中に放置し、24時間後に測定に使用した場合と、さらに24時間放置してから使用した場合について比較を行なった。なお、試験は3回反復（3本を供試）とし、1本について3回反復測定した。

第2実験

くん蒸びんに低濃度の臭化メチルガス（35, 200および225ppm）を調整し、長さ2mと10mの塩化ビニール、シリコンの測定管にスプレーで10回（約400 ml）循環させ、その直後、北川式検知管で濃度の測定を行なった。なお対照区は測定管を接続せず、直接びん内濃度を測定した。

ついでアメゴム、黒ゴム、酢酸ビニール、銅を用いて200ppmのガス濃度について、同様の方法で調査した。測定管の長さは、材料の関係から一定にすることができなかった。なお収着率の計算は次式によった。

$$\text{収着率} = \frac{(\text{対照区測定値}) - (\text{採取管測定値})}{(\text{対照区測定値})} \times 100$$

結果および考察

* 現在 名古屋植物防疫所国内課

第1実験

第2表に示すとおり、塩化ビニール、テフロン、ポリエチレンともかなり多くの臭化メチルの脱着がみられたが、シリコンからは脱着が認められなかった。第3表の分散分析の結果によれば、測定管材質、くん蒸時間、使用回数の要因において1%水準で有意差がみられた。また検定器による測定誤差、同一測定管内の測定誤差は有意でなかった。

第2表 各種ガス測定管からの臭化メチル脱着量とくん蒸後経過時間

材 質	開放後の経過時間(hr)				
	0.5	1	2	3	6
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	ppm
塩化ビニール	1.3	0.7	0.3	0.1	480
シリコン	0	0	0	0	0
テフロン	0.1	0.1	0.1	0.1	200
ポリエチレン	1.2	0.7	0.2	0.1	200

(注) シリコンおよび各材質の6時間は北川検知管による測定値

第3表 高濃度くん蒸におけるガス濃度測定管の材質、くん蒸時間使用回数等の分散分析表

要 因	分散比	確率
材 質	779.28	<0.01
く ん 蒸 時 間	34.15	<0.01
使 用 回 数	9.41	<0.01
測 定 回 数	1.14	>0.05
反 復	0.49	>0.05

測定管の材質による測定値の差異については、対照区に対して塩化ビニール99.9%、アメゴム95.7%、シリコン77.8%となり、塩化ビニールと対照区とでは有意差が認められず、アメゴム、シリコンと対照区とではそれぞれ5%水準で有意差が認められた。この原因については、塩化ビニールは吸着されたガスが時間の経過とともに脱着するが、測定時に新しいガスが通過することによって再び吸着が行なわれ、収脱着のバランスが保たれたため、対照区と有意差を生じなかったものと思われる。これに対し、シリコンでは脱着がなく、収着が激しいため、対照区の78%となった。なお未使用のシリコンについての結果では、対照区に対し66%であった。

高濃度くん蒸におけるくん蒸時間の長短による測定値の差異は第4表のとおりである。高濃度ガスでくん蒸された測定管による測定値は管内壁より脱着するガスによって未使用の測定管の測定値より高くなっている。しかし、くん蒸時間の長短と測定値との間には一定の関係を見い出すことはできなかった。なおシリコンでは高濃度、長時間くん蒸を行なっても対照区より低かった。こ

第4表 高濃度(50 mg/l)くん蒸における経過時間と測定指数の関係

くん蒸時間(hr)	0	4	8	16	24	48
測定指数	100.0	110.3	107.5	100.9	105.2	108.2

測定指数は0時間くん蒸測定値(=100)に対する値の結果、シリコンでは臭化メチルの収着が進み、脱着は起こっていないことを示している。

測定管の使用回数では、放置時間が0時間の時の測定値を100とすれば、24時間放置後の測定値は105.3、さらに24時間放置して測定した場合は103.9に相当し、後者の方が測定値が低くなっている。これは48時間では脱着が進んだ結果、新しいガスの通過によって再収着が行なわれたためと思われる。

これらの結果から、収着の差異をもたらし最大の要因は測定管材質の種類であることが明らかである。したがって、くん蒸における残留ガス濃度測定には、塩化ビニール管を測定管として用いることが適当であると考えられる。

第2実験

低濃度ガスにおける各種測定管の収着率は第5表のとおりである。収着率は管の長さが、長くなるほど増大しているが、塩化ビニールでは35ppmのガス濃度の場合、長さ2mで28.6%、10mでは42.9%の収着率を示した。シリコンではさらに収着率が高く、長さ2mで85.7%、10mでは91.4%の値を示した。したがって許容濃度程度の低濃度ガスを測定する場合は、シリコンは不適当であるといえる。

第5表 低濃度くん蒸における測定管の材質・長さとの収着率の関係

長さ	ガス濃度	塩化ビニール	シリコン
2 m	35ppm	28.6%	85.7%
	200	25.0	82.5
10m	35	42.9	91.4
	225	42.2	95.1

第6表 低濃度くん蒸における各種測定管の収着率

材 質	長さ	収着率
ア メ ゴ ム	2.0m	70.0%
黒 ゴ ム	1.4	75.0
酢酸ビニール	5.8	70.0
銅	3.3	0.0

第6表は他の材質による測定管について調査した結果で、銅管では収着が全く認められなかった。

以上の結果から、許容濃度の確認には銅管が最適で、ついで塩化ビニール管であると思われる。