

Trimethylamine の定量法に就いて

Mayer 法の検討*

藤井 実・富田 輝雄

On the Determination of Trimethylamine,
a Modified Method of the Mayer's.

By

Minoru FUJII and Teruo TOMIDA

The authors have re-examined the Mayer method and modified the conditions of reaction in it.

Procedure: Having added 0.75ml of the Mayer reagent to the solution containing trimethylamine (TMA), control the pH of the solution to 6 with phosphate-buffer and fill up the solution to 10ml with distilled water, and you will see yellow crystal precipitated in it.

Filter the precipitate, wash it four or five times and decompose it with concentrated sulphate.

$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4\text{-N.}$, which has been caused from TMA-N., is titrated by means of iodimetry.

The minimum and maximum limits determining nitrogen are 1 to 9 mg as TMN-N. for 0.75ml of the Mayer reagent in 10ml of reaction solution. By this modified method of ours more than 95% of TMA-N. can be determined.

Trimethylamine (以下TMAと略す)の定量法に就いては Dyer に依るピクリン酸法¹⁾がよく使用されているようである。此の方法に関して橋本, 岡市²⁾等が詳細な検討を行った。氏等が指摘するように Dyer法はTMAのトルオール層への移行に伴う諸条件が煩雑で且つ相当の熟練を要するもののように思われる。著者等はかねて Mayer³⁾法によりTMAを測定していた。此の方法は 45gの HgI_2 と33gのKIを100ml中の溶液中に含む試薬をTMAを含む試料に添加して生ずる黄色沈澱 ($(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HI}\cdot\text{HgI}_2$) を硫酸分解して其の窒素含量からTMAを算出する方法である。併しその実施条件等に関する報文を見ることが出来なかつたので此の試薬の使用条件を種々検討した結果一定の条件下に於いて此の試薬はTMAの定量に使用出来ることを知つたので報告をする。

※ 水産講習所研究業績 第261号, 1959年2月16日 受理

実験の部

1) 試薬及び試料

試薬 (Mayer's Reagent...MR) : 沃化第二水銀45g, 沃化加里33g を水にとかして100mlとしたもの。

試料 : TMA・塩酸塩の結晶 (石津製品) を使用した約1%溶液。

2) 反応液のpHが沈澱に及ぼす影響

MRがTMAと黄色沈澱を生成する場合反応液のpHが如何なる影響をあたえるかを検討した。TMA溶液を適当に稀釈してその一定量を中型試験管に入れ之に3N-HClを添加して夫々pHを4, 5, 6及び7に調製した後MR試薬1mlを添加し更に蒸留水を添加して反応液の全液量を10mlとしてよく攪拌すると黄色の沈澱を呈する。室温にしばらく放置後沈澱を濾別し之を夫々反応液のpHと同じように調製した同一濃度のMR試薬で洗滌し, 然る後沈澱を硫酸分解に附して其の窒素量を測定した。実験結果の1例を示すと第1表の通りである。

Table 1. Influence of pH of reaction solution on quantity of yellow crystal from trimethylamine (TMA)with Mayer's reagent.

| pH | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| TMA-N (mg) | 1.231 | 1.231 | 1.388 | 1.331 |

第1表の実験結果から pH6の結果が最も高く pH7の場合が之に次いでおり, pH4及び5ではやや劣る結果となった。そして pH6における測定値は試料の全分解窒素量の95%であった。ここで注意すべきは試薬TMA—塩酸塩は非常に潮解性が著しく, 従って容易に $\text{NH}_3\text{—N}$ に一部移行するようで今全分解して得た窒素量は必ずしも全部 TMA—N ではないと考えられるのである。従って実際の測定結果のパーセンティは95%以上の TMA—N を測定し得たといえる。いづれにしてもpH6の場合TMA—N量は最大値を示したので爾後の実験では反応液のpHは総てpH6で行うことにする。

3) MR試薬の濃度が沈澱に及ぼす影響

MR試薬の添加量を増加した場合, かえって沈澱の生成量は減少を示した。之は過度のMRの添加により一旦生成された沈澱生成物がMRと醋塩のような化合物を生じ之が可溶性となって溶解し去るのではないかと考えられた。そこでMR試薬の濃度の限界を知るためその添加量を順次増加し, その際生ずる沈澱の窒素量を測定した。第2表はその結果を示す。

Table 2. Effect of concentration of Mayer's reagent on quantity of yellow crystal from trimethylamine with that reagent.

| Precipitant (ml) | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 1.00 | 1.50 | 2.00 | 2.50 | 3.00 | 4.00 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------------|
| TMA-N ($\text{mg} \times 10^2$) | 68 | 186 | 188 | 186 | 151 | 150 | 151 | 93 | non precipitation |

第2表の結果は, MR試薬の1ml以上の添加によりTMA—Nは逆に減少することを示し4mlの添加の場合遂に沈澱は消滅した。此の現象は上記の推定を裏書きするものと考えられる。

ずれにせよ RM 試薬の使用には一定の濃度範囲が存在するようで、此の実験の条件に於いては 0.5~1.0ml の範囲で最高の一定値を示したので爾後の MR 試薬は 0.75ml 添加することにした。

4) MR 試薬 0.75ml に依る TMA-N の測定限度

TMA-N 含量を異にする夫々の溶液に MR 試 0.75ml を添加して生ずる沈澱を硫酸分解して第 3 (a, b) 表の如き結果を得た。

Table 3. Precipitation of yellow crystal according to various concentration of trimethylamine for 0.75ml of precipitant.

(a)

| 1% TMA (ml) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Nitrogen (mg) | 1.134 | 2.051 | 3.454 | 4.371 | 5.774 | 6.799 | 7.933 | 8.958 | 9.170 | 9.497 |
| N.(mg) / TMA/ml | 1.134 | 1.026 | 1.148 | 1.093 | 1.155 | 1.133 | 1.133 | 1.119 | 1.019 | 0.949 |

(b)

| TMA (ml) | 0.25 | 0.5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Nitrogen (mg) | trace | 0.120 | 0.910 | 2.690 | 4.250 | 5.660 | 7.170 | 8.180 |
| N.(mg) / TMA/ml | — | 0.240 | 0.910 | 1.345 | 1.417 | 1.415 | 1.434 | 1.363 |

上記 2 表の結果を見るに TMA 液の ml 数が 1 ml から増加して 9 ml までは TMA-N 溶液の濃度と測定値とはよく比例的関係を示しているが 10ml 以上になると逆に測定値は減少した。また TMA 液が 0.5ml のときその測定値は 1 ml の夫の 1/10 にも達せず、更に TMA 液が 0.25ml の場合には細微な黄色沈澱を生成するに過ぎなかった。而して、TMA 溶液 1 ml の TMA-N は 1.134mg であった。以上の結果から反応液中 TMA-N が 1 mg 以下の場合 MR による TMA の沈澱生成量は比例的関係を示さず、TMA-N の 1 mg 以上 9 mg 前後までは TMA の濃度と測定された TMA-N 量はよく比例的関係を示したが TMA-N が 10mg 以上溶存した場合もやはり 9 mg 前後の値を示した。即ち MR 試薬 0.75ml の捕捉し得る TMA-N の最大量は約 9 mg となる。

5) アンモニウム塩類の TMA の沈澱に及ぼす影響

TMA 溶液にアンモニウム塩類が混在する場合に MR 試薬に依る TMA の沈澱生成量に変化を生ずるか否かを試験した。アンモニウム塩として硫酸及び塩化アンモニウムを使用し其等の 10% 溶液を適量 TMA 溶液に混入した場合の TMA-N を定量した。TMA (1%) 溶液 1 ml, MR 試薬は 0.75ml を使用した。第 5 表及び第 6 表はその結果を示す。

Table 4. Influence of ammonium-sulphate to precipitation of yellow crystal from trimethylamine.

| Add. (NH ₄) ₂ SO ₄ (10g/100ml) (ml) | 0.25 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| TMA-N (mg) | 1.316 | 1.277 | 1.269 | 1.321 | 1.331 | 1.401 | 1.365 |

Table 5. Influence of ammonium-chloride to precipitation of yellow crystal from trimethylamine.

| Add. (NH ₄)Cl(10g/100ml) (ml) | 0.25 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3.0 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| TMA-N (mg) | 1.611 | 1.549 | 1.504 | 1.501 | 1.621 | 1.544 | 1.499 |

第4及び5表の結果硫酸及び塩化アンモニウムが反応液10ml中0.3g ((NH₄)₂SO₄-Nとして約64mg, NH₄Cl-N78mg)迄存在しても沈澱の生成量に何ら支障をあたえなかった。遊離NH₃-Nが共存する場合、反応液を一旦硫酸又は塩酸で酸性となしてアンモニウム塩を形成した後測定を行えば、上記2表の結果の示す通り何ら支障はない。

要 約

Mayer法による Trimethylamine-Nの定量法を検討した結果下記の実験条件によって簡単に且つ頗る良好な精度でTMA-Nを測定し得る。即ち反応液のpHを6となし之にMayer試薬0.75mlを添加し全液量を10mlとなし時々振盪し反応液をよく混合した後常温にしばらく放置する。沈澱を濾別し同じ濃度のMR-試薬液で充分洗滌の後硫酸分解して窒素量を測定する。但し得られたTMA-Nの値が1mg以下或は9mg以上の場合には試料の濃度を加減して測定値が1~9mgの範囲内にあるようにすべきである。此の方法により試料中のTMA-Nは95%以上の精度で定量することが出来る。(尙此の報文の大要は日本水産学会昭和32年の四国中国支部大会に於いて報告した)

文 献

- 1) 東大農芸化学教室:1952. 実験農芸化学:下巻. 朝倉書店, 628.
- 2) 橋本 芳郎・岡市友利:1957. 日水誌, **23**, 269~272.
- 3) GUGENHEIM M.:1940. Die Biogenen Amine. 62.