

キレート滴定法による金属の定量¹⁾

1. キレート滴定

金属イオン M が配位子 Y と反応して錯体 MY を生成する反応



$$K_{MY} = [MY] / [M] \cdot [Y] \quad (2)$$

における平衡定数 K_{MY} は特に安定度定数と呼ばれ、エチレンジアミン四酢酸 $C_{10}H_{16}N_2O_8$ (292.24、ethylenediaminetetraacetic acid、EDTA) のような多座配位子によって生成する金属錯体はキレート化合物と呼ばれている。このとき K_{MY} の値が非常に大きく、事実上(1)の反応が定量的に右に進むような Y と、当量点付近で変色する指示薬 In (金属指示薬) を用いて滴定すれば M が定量できる。

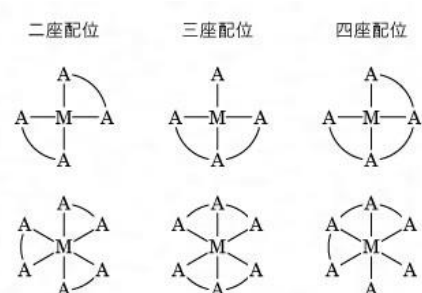


図1 キレート化合物の型



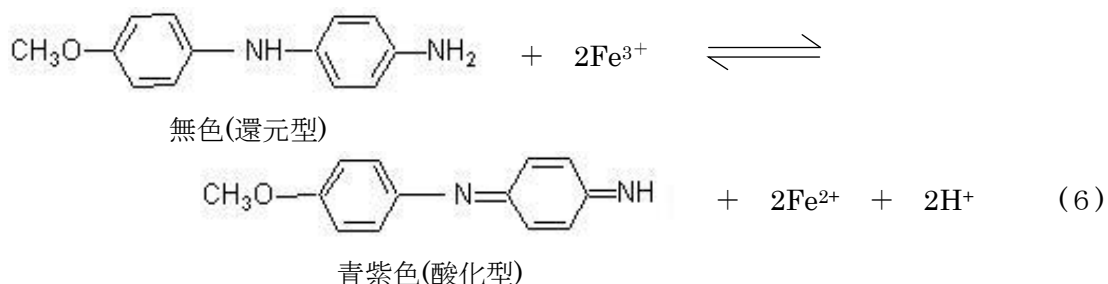
$$K_{MIn} = [MIn] / [M] \cdot [In] \quad (4)$$



すなわち、 $K_{MY} > K_{MIn}$ でかつ滴定溶液中で In と MIn との呈色の違いが明らかに識別できるとき、当量点付近で(1)の反応がほとんど完結し定量的に M が滴定された後、さらに Y が滴下され過剰になると(5)の反応により MIn が In となり、その変色により滴定の終点が判別できる。

2. 実験：バリアミンブルーB 指示薬によるモール塩中の鉄の定量

モール塩中の鉄(II)を過酸化水素水による前処理で鉄(III)に酸化した後、酸化還元指示薬バリアミンブルーB を用いて標準 EDTA 溶液で滴定するもので、反応の終点は次の反応による変色を利用する。



Fe^{3+} 滴定において pH1.7～3.0 で還元型のバリアミンブルーB 塩酸塩を加えると Fe^{3+} によって酸化され青紫色になると同時に、加えられた指示薬と当量の Fe^{2+} を生成する。滴定の終点付近で Fe^{3+} がほとんど全部 EDTA と結合すると同時に、指示薬により還元されていた Fe^{2+} は Fe^{3+} となって結合し、そのときの酸化型の色素は還元され無色になるので当量点が判定できる。

2.1 溶液調製

(1) 10%アンモニア水 NH_3 (=17.03)

25%アンモニア水を 20ml はかりとり、50ml メスフラスコを用いて純水で希釈する。

(2) 1 : 1 希塩酸 HCl (=36.46)

等体積の濃塩酸と純水を混合する。

(3) 20%酢酸ナトリウム CH_3COONa (=82.03)

酢酸ナトリウム 25g を 100ml の純水に溶かす。

(4) 0.01M EDTA · 2Na $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ (=372.24)

EDTA · 2Na 0.3722g を精秤し、100ml メスフラスコを用いて純水に溶かす。

2.2 市販特級モール塩による練習滴定

(1) 0.01M モール塩溶液の調整

特級モール塩 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (=392.14)の結晶 0.39g 付近を精秤し、100ml メスフラスコ中で純水に溶かす。これに一滴の濃塩酸を添加してから純水で全量を 100ml とし、ポリ瓶に保存する。

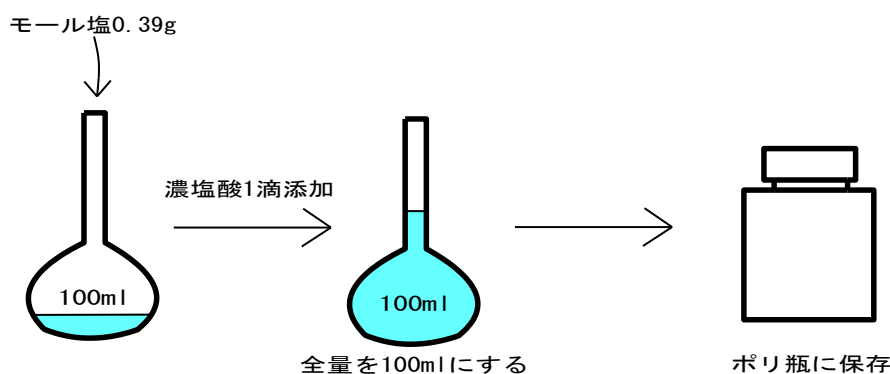


図2 0.01M モール塩溶液の調製

(2) 前処理：Fe²⁺から Fe³⁺への酸化

(1)の溶液 20ml を 100ml メスフラスコに取り、純水で 5 倍に希釈する。希釈した溶液 20ml をホールピペットで三角フラスコにとり、3%過酸化水素水約 0.1ml を添加し、よく振り混ぜてから過剰の過酸化水素水を分解するために 10 分程度加熱沸騰させる。加熱中、溶液の量が減少したらほぼ減少分に相当する純水を追加し、溶液が褐色に濁り始めたら、できるだけ少量の 1 : 1 希塩酸の添加で濁りを溶かし透明な溶液にする。

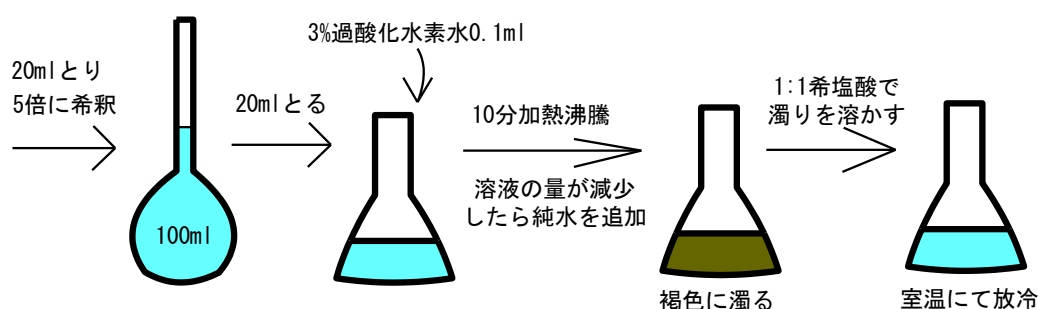


図3 前処理

※前処理における加熱沸騰時には突沸に注意。手袋を着用し、時々振り混ぜる。決して三角フラスコの口をのぞき込まない。

(3) Fe³⁺の滴定

前処理され室温に放冷された試料溶液に 10%アンモニア水を滴下してわずかに褐色の水酸化物を生成させる。次に 1 : 1 希塩酸数滴を加えてよく振り混ぜ、溶液を透明にしてから、20%酢酸ナトリウム溶液を滴下して酢酸鉄の赤色が現れるようにする。この状態になったら溶液が淡黄色になる程度に 1 : 1 希塩酸(1~2 滴程度)を添加すると最適 pH1.7~3.0(チモールブルー試験紙で確認)になっているはずである。これに、バリアミンブルー粉末指示薬 0.1g を加えて直ちに 0.01M EDTA 標準溶液をビュレットを用いて滴定する。滴定の終点は青紫から無色(鉄(III)の濃度が高いと淡黄色)に変色したところとする。

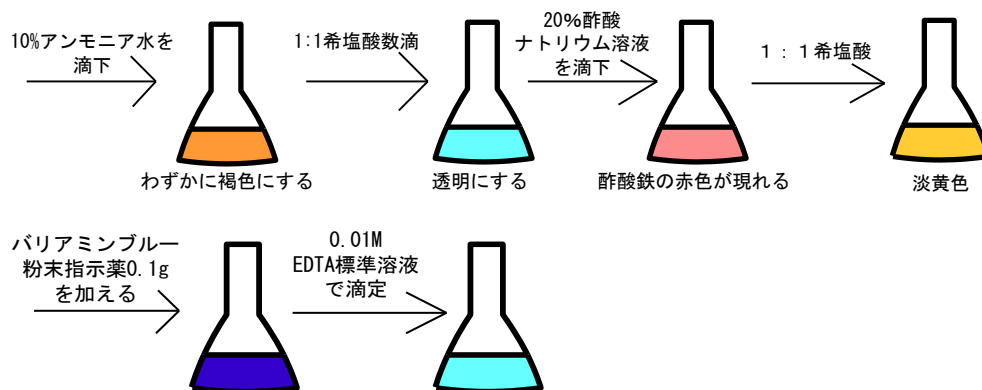


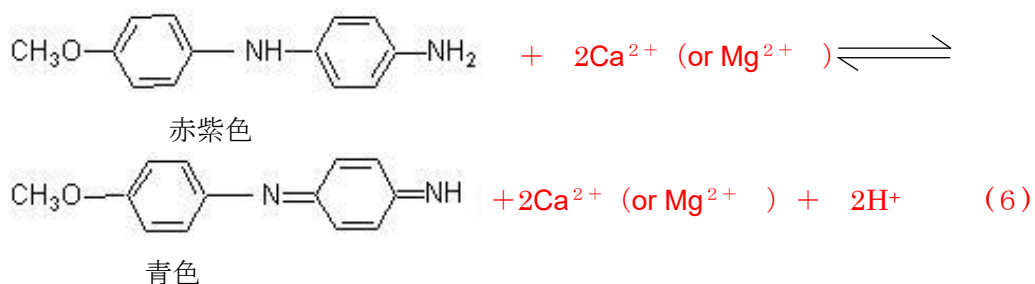
図4 キレート滴定

2.3 自作モール塩中の鉄の定量

各自合成したモール塩について 2.2 と同じ操作を行い、鉄の含有量、純度を求めよ。

3. BT 指示薬及び NN 指示薬による飲料水中の硬度滴定

水の硬度とは、水に溶けている Ca^{2+} および Mg^{2+} の量を CaCO_3 (ppm) に換算したものである。硬度には、全硬度 (Ca^{2+} と Mg^{2+})、Ca 硬度、および Mg 硬度がある。金属指示薬の BT 指示薬、及び NN 指示薬を用いて標準 EDTA 溶液で滴定するもので、反応の終点は次の反応による変色を利用する。なお、EDTA は水にほとんど溶けないため、キレート滴定では水に溶けやすい $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ を用いる。



3. 1 溶液調製

(4) 0.01M $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$ (=372.24)

$\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ 0.3722g を精秤し、100ml メスフラスコを用いて純水に溶かす。

(5) 5% 硫化ナトリウム溶液

硫化ナトリウム 2.5 g を 100ml の純粋に溶かす。

(6) pH10 緩衝溶液

塩化アンモニウム 7 g と 濃アンモニア水 57ml に純水を加え 100ml にする。

(8) pH12 緩衝溶液

NaOH 5 g を 100ml メスフラスコを用いて純粋に溶かす。

3. 2 水の硬度滴定

市販の硬水を試料溶液として、水の硬度滴定を行う。試料溶液を 50ml 測り、p H10 緩衝溶液を駒込ピペットで 5ml 加える。Na₂S 溶液を 2ml 加え、BT 指示薬を数滴加える。0.01M EDTA 標準溶液をビュレットを用いて滴定する。滴定の終点は赤紫から青色に変色したところとする。滴定値から全硬度の計算をする。

3. 3 Ca 硬度の測定と Mg 硬度の計算

市販の硬水を試料溶液として、水の硬度滴定を行う。試料溶液を 50ml 測り、p H12 緩衝溶液を駒込ピペットで 5ml 加える。Na₂S 溶液を 2ml 加え、NN 指示薬を数滴加える。0.01M EDTA 標準溶液をビュレットを用いて滴定する。滴定の終点は赤紫から青色に変色したところとする。滴定値から Ca 硬度の計算をする。またその値から Mg 硬度の計算も行う。

4. 考察

実験結果について滴定値のばらつき、理論値とのずれを前処理操作、pH 調整などに注目して検討せよ。

キレート滴定には直接滴定法と逆滴定法、選択滴定法の 3 つがある。それぞれの利点と問題点を挙げよ

5. 参考文献

- 1) 上野景平, 「キレート滴定法」, 南江堂