

6

キレート滴定法

キレート滴定法は、金属キレート錯体の生成反応を利用して、金属イオンを定量する方法である。たとえば、水道水など飲料水中に含まれるマグネシウムおよびカルシウムイオン濃度、すなわち、水の硬度は EDTA を用いるキレート滴定によって簡単に測定できる。EDTA の他にも多数のキレート滴定剤および指示薬が開発され、大部分の金属イオンが滴定法によって定量できるようになった。

*1 錯滴定ともいう。

第4章で扱った酸塩基滴定においては、水素イオン H^+ は(ブレンステッド)酸であり、 OH^- や NH_3 は(ブレンステッド)塩基であった。キレート滴定(chelatometric titration)などの錯化滴定*1においては、金属イオン M^{n+} はルイス酸であり、配位子はルイス塩基である。キレート滴定曲線は、滴定剤(ルイス塩基)の添加量に対して、 $pM (= -\log [M^{n+}])$ の値を縦軸にとり表示する。

単座配位子と金属イオン間の錯化滴定の例は多くない。塩化物イオンなど無機陰イオンが重金属イオンと錯形成することを利用した陰イオンの定量法がある。たとえば、水銀(II)イオンと塩化物イオン間の錯滴定、および銀(I)イオンによるシアン化物イオンの錯滴定(Liebig法)などである。

6-1 キレート滴定試薬

代表的なキレート滴定試薬には、EDTA のほかに、ニトリロ三酢酸 (NTA)、トリエチレンテトラミン (trien)*2 などがある(図 6.1)。いずれも金属イオンと安定な錯体を生成する多座配位子である。

*2 別名は *N,N'*-ジ(2-アミノエチル)エチレンジアミンであり、他の四座配位子 2,2',2''-トリアミノトリエチルアミン (tren) と混同してはならない。

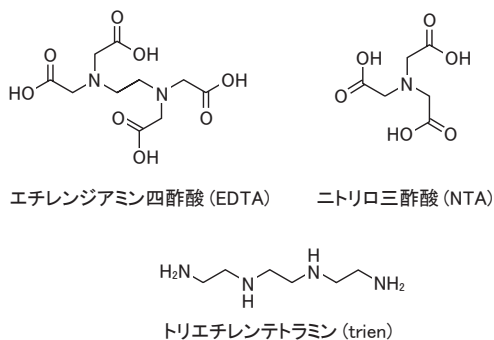


図 6.1 代表的なキレート滴定試薬

EDTA の錯生成反応については第 5 章で詳細に述べた。無電荷の EDTA (H_4Y) は水に対する溶解度が低いので、通常は、2 ナトリウム塩 ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$) を水に溶かして用いる。EDTA は表 6.1 に示すように多種の金属イオンと安定な水溶性キレート錯体 (MY) を生成する。

表 6.1 キレート生成定数 ($\log K$)

金属イオン	エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)	ニトリロ三酢酸 (NTA)	トリエチレンテトラミン (trien)
Fe^{3+}	25.1	15.9	
Hg^{2+}	21.8	14.6	25.3
Ga^{3+}	20.3	13.6	
Cu^{2+}	18.8	13.0	20.4
Ni^{2+}	18.6	11.5	14.0
Pb^{2+}	18.0	11.4	
Cd^{2+}	16.5	9.5	10.8
Zn^{2+}	16.5	10.7	12.1
Co^{2+}	16.3	10.4	
Co^{3+}	40.6	—	
Al^{3+}	16.1	9.5	
Ce^{3+}	16.0	10.8	
Mn^{2+}	14.0	7.4	4.9
Fe^{2+}	14.3	8.8	
Ca^{2+}	10.7	6.4	
Mg^{2+}	8.7	5.5	
Sr^{2+}	8.6	5.0	
Ba^{2+}	7.8	4.8	
Ag^+	7.3	5.2	
Li^+	2.8	2.5	
Na^+	1.7	2.2	
Cs^+	0.2	—	

EDTA による金属イオンの滴定では、生成定数 (K) よりも、むしろ pH に依存する条件付生成定数 (K') を用いるほうが便利である (第 5 章 5-3-2 節参照)。表 6.2 に示すように $\log K'$ は pH の低下と共に小さくなる。一般に $\log K'$ が 8 以上であれば、その金属イオンは滴定可能である。この表の左端側に表示されたアルカリ土類金属イオンと右端側の (遷移) 金属イオンを同じ pH について比較すると、 $\log K'$ には非常に大きな差がある。低い pH 3 において Fe^{3+} は十分に滴定可能であり、アルカリ土類金属イオンが共存していても Fe^{3+} を選択的に定量することができる。

表 6.2 EDTA キレート の条件付生成定数*1 (log K')

*1 表 6.2 の条件付生成定数 (log K') には、金属イオンの加水分解に関する副反応係数 $\alpha_{\text{M(OH)}}$ が組み込まれていないので、第5章の図 5.5 で示された値とは大きく異なる場合がある。

pH	金属イオン							
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Fe ³⁺
12	8.7	10.7	7.8	16.5	18.3	18.8	21.8	25.1
11	8.6	10.6	7.7	16.2	18.2	18.7	21.7	25.0
10	8.2	10.3	7.3	15.8	17.9	18.3	21.4	24.7
9	7.4	9.4	6.5	15.0	17.0	17.5	20.5	23.8
8	6.4	8.4	5.5	14.0	16.0	16.5	19.5	22.8
7	5.4	7.4	4.4	12.9	15.0	15.5	18.5	21.8
6	4.0	6.1	3.1	11.6	13.7	14.1	17.2	20.5
5	2.2	4.3	1.3	9.8	11.9	12.3	15.4	18.7
4	0.3	2.3	—	7.8	9.9	10.4	13.4	16.7
3	—	0.1	—	5.7	7.7	8.2	11.2	14.5

6-2 滴定曲線

pH 10.0 に緩衝された 0.010 M Ca²⁺ 溶液 50 mL を、0.010 M EDTA 溶液で滴定する。(a) 滴定前、(b) 25 mL、(c) 50 mL および (d) 75 mL 滴下した時の pCa (= -log [Ca²⁺]) を計算してみよう。

*2 全濃度 c_Y の取扱いにおいて、金属イオンとキレート結合している EDTA は除外されている。金属イオンと結合していない、すなわち、「フリー (未錯化の)」EDTA の全濃度 (または分析濃度) である。

CaY²⁻ の生成定数は $K = 5.0 \times 10^{10}$ であるが、pH 10.0 において、EDTA の全濃度 c_Y *2 中の Y⁴⁻ の存在割合 ($[Y^{4-}] = c_Y \alpha_{Y^{4-}}$) は $\alpha_{Y^{4-}} = 0.35$ である。したがって pH = 10 における条件付生成定数は $K' = 5.0 \times 10^{10} \times 0.35 = 1.8 \times 10^{10}$ (log K' = 10.25) となる。

(a) 滴定前

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$$

$$\text{pCa} = -\log [\text{Ca}^{2+}] = 2.0$$

(b) 25 mL 滴下

この時点では、滴定剤 EDTA に比べ Ca²⁺ は過剰に存在しており、K' の値も十分に大きいことから、反応は完結している。したがって未反応の [Ca²⁺] は

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0.010 \times 50 - 0.010 \times 25}{50 + 25} = 0.0033 \text{ M}$$

$$\text{pCa} = 2.48$$

(c) 50 mL 滴下

当量点では、Ca²⁺ は (化学量論的にすべて) CaY²⁻ になると考えられる。

$$[\text{CaY}^{2-}] = \frac{0.010 \times 50}{50 + 50} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

しかし、平衡反応によって CaY²⁻ がごくわずかに解離し、遊離の Ca²⁺ 濃度 (x) が生成 (存在) する。その濃度は、Ca²⁺ とは結合していない EDTA 濃度 (c_Y)

に等しい*。

$$K' = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]c_Y} = \frac{5.0 \times 10^{-3} - x}{x^2} \simeq \frac{5.0 \times 10^{-3}}{x^2} = 1.8 \times 10^{10}$$

上式から

$$[\text{Ca}^{2+}] = x = 5.27 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pCa} = 6.28$$

(d) 75 mL 滴下

過剰に加えられた滴定剤 EDTA 濃度 (c_Y) は

$$c_Y = \frac{0.010 \times 75 - 0.010 \times 50}{50 + 75} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

であり、また

$$[\text{CaY}^{2-}] = \frac{0.010 \times 50}{125} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

である。遊離の Ca^{2+} 濃度 (x) は、平衡反応により、すなわち CaY^{2-} のごくわずかな解離によって生じる。

$$K' = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]c_Y} = \frac{4.0 \times 10^{-3} - x}{x \times (2.0 \times 10^{-3})} \simeq \frac{4.0 \times 10^{-3}}{2.0 \times 10^{-3} x} = 1.8 \times 10^{10}$$

上式から

$$[\text{Ca}^{2+}] = x = 1.1 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pCa} = 9.96$$

以上のようにして計算した滴定曲線を図 6.2 に示す。pH 10 でキレート滴定すると、pCa は EDTA 溶液を 50 mL 滴下した当量点付近で急激に増大する。この急激な変化を利用すると、滴定の終点を検出できる。pH 12 では更に大

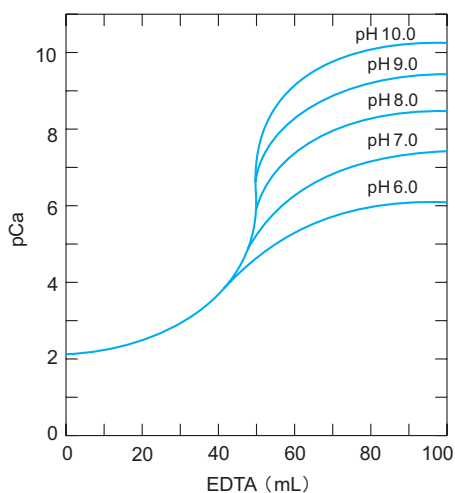


図 6.2 0.010 M EDTA による 0.010 M Ca^{2+} (50 mL) の滴定に及ぼす pH の影響

* $[\text{Ca}^{2+}] = c_Y = x$ と考える。

大きく変化するが、pH 8 以下では変化量が小さいので、(指示薬による) 終点の検出には適さない。

キレート滴定曲線に及ぼす錯生成定数 K の大きさの影響を図 6.3 に示す。当量点付近において pM は急激に変化するが、 K 値が 10^6 程度では、その変化は小さく滴定には適さない。 K が 10^8 より大きければ pM 変化は十分大きく、滴定に使うことができる。

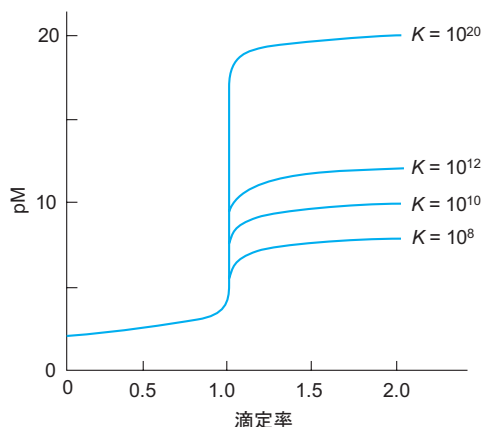
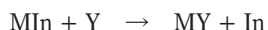


図 6.3 キレート滴定曲線に及ぼす錯生成定数の影響

6-3 金属指示薬による終点の決定

キレート滴定において当量点付近では、遊離(水和)金属イオンの濃度が急激に減少する。滴定の終点を決定する方法としてイオン選択性電極^{*1}を利用する方法もあるが、一般的には金属指示薬(metal indicator)を用いる。金属指示薬は、それ自体が強く着色したキレート試薬であり、金属イオンと反応して指示薬自身とは明確に異なる色を呈色する。指示薬は、滴定 pH において、EDTA などのキレート滴定剤よりずっと小さな生成定数を有するものでなければならない^{*2}。

金属イオン(M)の試料溶液に金属指示薬(In)を加えると、キレート錯体(MIn)が生成し、特異的な色に着色する。これにキレート滴定剤(Y)を滴下すると、Yは遊離のMと反応する。しかし当量点に近づくと、遊離のM濃度が急激に減少(pMの増大)するので、錯形成力の強いキレート滴定剤Yは指示薬錯体MInからもMを奪い、MYを生成する。このようにして金属イオンを失った金属指示薬(In)は、それ自体の色に戻る(呈色することになる)。



当量点付近で、MInはInに変化し^{*3}、この呈色変化により滴定終点が決定される。なお、通常キレート滴定の条件下において、金属イオンMおよ

*1 イオン選択性電極は、特定のイオン濃度(または活量)が電位差により測定できる電極である。pH測定用ガラス電極は一種のイオン選択性電極である(第12章参照)。

*2 $\log K'_{MIn} \ll \log K'_{MY}$ (当量点の pM に近い $\log K'_{MIn}$ 値を有する指示薬が選ばれる)。

*3 指示薬錯体および「フリー」な指示薬の着色強度が同程度であれば、 $[MIn] = [In]$ のとき最大の変色となる。

びEDTA 錯体 MY は、いずれも無色である。代表的な金属指示薬を表 6.3 に示す。

表 6.3 主な金属指示薬

金属指示薬 (略語)	酸解離定数	測定可能な金属	変色 (直接滴定)
エリオクロムブラック T (BT または EBT)	$pK_{a2} = 6.3$ $pK_{a3} = 11.6$	Mg, Ca, Mn(II), Zn, Cd, Pb, Hg(II), In	赤→青
カルマタイト	$pK_{a2} = 7.92$ $pK_{a3} = 12.50$	Mg, Zn, Pb, Cd	赤→青
1-ピリジルアゾ-2-ナフトール (PAN)	$pK_{a1} = 2.9$ $pK_{a2} = 11.6$	Cu, Cd, Ce, Zn, Bi, Ga, In, Tl, UO_2^{2+}	赤紫→黄

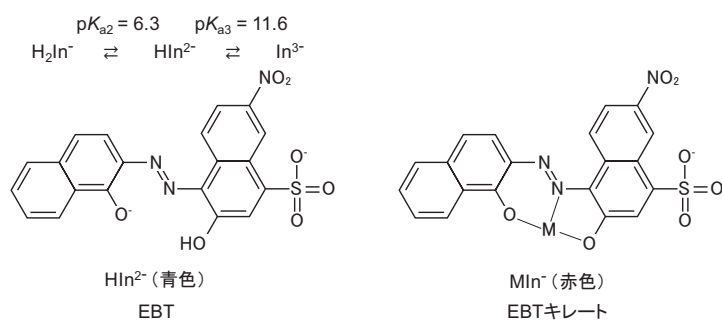


図 6.4 EBT とその金属キレート

例としてエリオクロムブラック T (BT または EBT) および金属キレートの構造を図 6.4 に示す。この指示薬は pH が 6 以下では H_2In^- (赤色)、7 ~ 11 では青 HIn^{2-} (青色)、12 以上では (橙色) として存在する。pH 7 ~ 11 で表 6.3 中の金属イオンと錯生成すると、(青色から) 赤色に変色する。その他の金属指示薬としてカルマタイトや PAN などがある*。

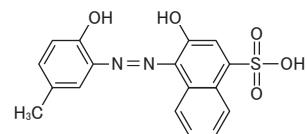
6-4 主な滴定法

EDTA に代表されるキレート試薬を用いて、金属イオンを滴定・定量する主な方法として、直接滴定法、逆滴定法、置換滴定法の 3 つを挙げることができる。

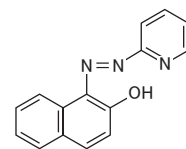
(1) 直接滴定法

キレート試薬の標準溶液を用いて、金属イオンの試料溶液を直接滴定し、その濃度を決定する方法である。図 6.2 または図 6.3 のような滴定曲線で示されるように、当量点では急激な金属イオンの濃度の変化が起こる。適当な金属指示薬により、溶液の色の変化から終点が決定される。

* カルマタイト (Calmagite)



PAN (1-ピリジルアゾ-2-ナフトール)



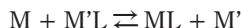
(2) 逆滴定法

逆滴定法 (back titration) は (a) 金属イオンとキレート試薬の反応速度が非常に遅い場合、(b) 高い pH で金属イオンの水酸化物沈殿が生じたり、(c) 定量しようとする金属イオンに対して適当な金属指示薬がない場合などに用いられる。ある金属イオン (M) の試料溶液にキレート試薬標準溶液を過剰に加え、余ったキレート試薬を別の金属イオン (M') の標準溶液で滴定する。

たとえば Al^{3+} は EDTA との錯生成速度が非常に遅いため、 Al^{3+} の試料溶液に過剰の EDTA 標準溶液を加え、沸騰するまで加熱し、反応を完結させる。冷却後に、過剰の EDTA を Zn 標準溶液で逆滴定する。この場合、金属指示薬にはキシレノールオレンジ (XO) を用いる。

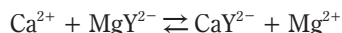
(3) 置換滴定法

置換滴定法 (displacement titration) は、逆滴定法で述べた (b) および (c) の場合に用いられる。すなわち、高い pH で金属イオンの水酸化物沈殿が生じたりする場合や (定量しようとする金属イオンに対して) 適当な金属指示薬がない場合などに適用される。定量しようとする金属イオン (M) に、他金属のキレート (M'L) を加える。



ML の安定度が M'L よりはるかに大きいとき、平衡反応は右方向へ進行し、M' イオンが遊離してくる。遊離した M' を滴定することにより、結果的に目的の金属イオン (M) を定量することができる。

置換滴定法の例としては、指示薬エリオクロムブラック T (EBT) を用いて Ca^{2+} を EDTA で滴定するとき Mg-EDTA (Na_2MgY) を少量添加する。EBT 指示薬は Ca^{2+} に対しては明瞭な変色を示さないが*1、当量点付近で次式のように



Mg^{2+} が遊離してくると、変色が明瞭になる。

*1 Ca^{2+} と指示薬 EBT の間の反応には、2つの問題点がある。
(1) 計算上、当量点のずっと手前で変色がおこる、(2) 変色は極めて徐々にしかおこらないことである。

演習問題

6-1 EDTA 溶液は、EDTA 二ナトリウム塩 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は H_4Y より溶解度が大きい) を水に溶かして調製する。1次標準物質*2 CaCO_3 の 0.6573 g を希塩酸 1.00 L に溶かした。これから 50.0 mL をとり、pH 10 に調整したのち、エリオクロムブラック T (BT) を金属指示薬として EDTA 溶液で滴定したところ、32.83 mL を要した。この EDTA 溶液の濃度を求めよ。 CaCO_3 の式量を 100.1 とする。

*2 容量分析の一次標準に用いる試薬については、「標準試薬」の規格があり、高い純度が要求されている。

6-2 pH 7.00 において、0.010 M Mg^{2+} と 0.010 M EDTA を含む溶液中の、

EDTA とは錯形成していないフリーの Mg^{2+} の濃度を求めよ。pH 7.00 での MgY^{2-} の条件付生成定数 ($\log K'$) は 5.4 (表 6.2) である。

6-3 Mg^{2+} , Ca^{2+} を含む試料水 50.0 mL を 0.010 M EDTA 溶液を用い pH 10 で滴定したところ 14.35 mL を要した。同じ試料水 50.0 mL を pH 13 とし て滴定したところ 2.31 mL を要した。

- (1) 同じ試料水を異なる pH (10 および 13) で滴定する理由を述べよ。
- (2) この試料水中の Mg^{2+} , Ca^{2+} の濃度を求めよ。
- (3) 水中の Mg^{2+} と Ca^{2+} の合計の濃度を炭酸カルシウムに換算した値 (mg/L) を、水の硬度と呼ぶ。この試料水の硬度を求めよ。