

キレート滴定の基礎 (I)

天 満 照 郎*

1 はしがき

キレート滴定法が創始されてから 20 年, 多くの金属の定量に利用され, その有用性は増大の一途をたどっている。EDTA のような優れたキレート化剤が安価に入手でき, 操作は従来の中和滴定と変わらず, しかも精度が良好であることなどが, 今日的发展を促したのである。

金属イオンとキレート化剤とが 1:1 のモル比で反応して, 水溶性の安定なキレート化合物をつくる, これがキレート滴定の根本である。溶液中でのキレート化合物の状態は, 平衡論で理解することができ, とくに安定度定数がキレート滴定法を理解し, かつ応用する場合の鍵となるので, 先ずキレート化合物の安定度定数について述べ, 以下順を追って滴定がうまくいくか否かの判定基準について言及していきたい。記述はできるだけ実例をもとにし, 実際にキレート滴定を行なう場合を考え, 理論だけに走らぬよう留意した。拙論がキレート滴定を理解する上に役立てば, 誠に幸わせである。

なお, 本稿では滴定終点の決定法として, 金属指示薬の使用による眼視法だけを説明したが, 機器を用いる方法は続編に詳述する予定である。

2 キレート化合物の安定度定数

金属イオンを M, キレート化剤を L, 両者が水溶液中で生成するキレート化合物を ML で表わすと, その平衡関係は次式で示される。ただし電荷を省略する。



平衡定数を K で表わせば,

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (2)$$

となる。ただし [] はモル濃度である。K は平衡定数であるが, この場合生成定数 (Formation constant) とよび, 非常に大きな数なので, その対数を用いると便利である。すなわち $\log K$ を安定度定数 (Stability constant) とよぶ。安定度定数の測定法

には, 電位差法, 吸光度法, ポーラログラフ法, その他数多くの方法がある。筆者はポーラログラフを用い, 交換平衡法によってキレート化合物の安定度定数を測定した¹⁾。電位差法による測定は, 原²⁾, A. Albert ら³⁾の著書に詳しい。主なキレート化剤と金属イオンから生成するキレート化合物の安定度定数を Table 1 に示す。

Table 1 Stability constants of metal-EDTA complexes

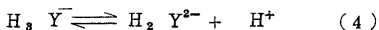
(20°C, $\mu=0.1$)

metal ion	$\log K_{MY}$	metal ion	$\log K_{MY}$
Al ³⁺	16.13	In ³⁺	24.9
Ba ²⁺	7.76	La ³⁺	15.50
Bi ³⁺	~28.	Mg ²⁺	8.67
Ca ²⁺	10.70	Mn ²⁺	13.79
Cd ²⁺	16.46	Ni ²⁺	18.62
Cu ²⁺	18.80	Pb ²⁺	18.04
Cr ³⁺	23.4	Sr ²⁺	8.63
Fe ²⁺	14.33	Th ⁴⁺	23.2
Fe ³⁺	25.1	Zn ²⁺	16.50
Hg ²⁺	21.80	Zr ⁴⁺	29.50

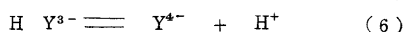
2.1 条件安定度定数

金属キレート化合物が (1) 式のように 1 段の平衡式で生成すれば話は簡単であるが, 実際は溶液の pH によってキレート化剤が幾段にも解離し, それに応じた種々のキレート化合物を生成する。ある pH における安定度定数を条件安定度定数 (Conditional stability constant) またはみかけの安定度定数とよび, 実際のキレート滴定においてきわめて重要な概念である。

キレート化剤として EDTA を例にとって説明する。EDTA は四塩基性酸であるから溶液中で次のように解離する。ただし EDTA を Y で表わす,



* 大蔵省関税中央分析所: 東京都千代田区霞ヶ関 3-2



それぞれの解理定数を k_1, k_2, k_3, k_4 とすれば、

$$k_1 = \frac{[\text{H}_3 \text{Y}][\text{H}]}{[\text{H}_4 \text{Y}]} \quad (7)$$

$$k_2 = \frac{[\text{H}_2 \text{Y}][\text{H}]}{[\text{H}_3 \text{Y}]} \quad (8)$$

$$k_3 = \frac{[\text{H} \text{Y}][\text{H}]}{[\text{H}_2 \text{Y}]} \quad (9)$$

$$k_4 = \frac{[\text{Y}][\text{H}]}{[\text{H} \text{Y}]} \quad (10)$$

となる。ただし電荷は省略する。それぞれのイオン安定数 (pk 値) は次のように測定されている。

$$\text{pk}_1 = -\log k_1 = 2.0 \quad (11)$$

$$\text{pk}_2 = -\log k_2 = 2.67 \quad (12)$$

$$\text{pk}_3 = -\log k_3 = 6.16 \quad (13)$$

$$\text{pk}_4 = -\log k_4 = 10.26 \quad (14)$$

条件安定度定数 ($\log K'$) と安定度定数 ($\log K$) との関係は次のようにして求めることができる。

金属イオンと結合していない EDTA の総濃度を C_Y で表わせば、

$$C_Y = [\text{Y} + \text{HY} + \text{H}_2 \text{Y} + \text{H}_3 \text{Y} + \text{H}_4 \text{Y}] \quad (15)$$

遊離の EDTA の濃度を $[\text{Y}]$ で表わし、

$$\alpha_H = [\text{Y}] / C_Y \quad (16)$$

とおけば、

$$K' = \frac{[\text{M} \cdot \text{Y}]}{C_Y \cdot [\text{M}]} = \frac{[\text{M} \cdot \text{Y}]}{[\text{M}] \cdot [\text{Y}] / \alpha_H} = K \cdot \alpha_H \quad (17)$$

ただし、

$$\frac{1}{\alpha_H} = 1 + \frac{k_4}{[\text{H}]} + \frac{k_3 \cdot k_4}{[\text{H}]^2} + \frac{k_2 \cdot k_3 \cdot k_4}{[\text{H}]^3} + \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4}{[\text{H}]^4} \quad (18)$$

(17) 式より、

$$\log K' = \log K + \log \alpha_H \quad (19)$$

α_H は $[\text{H}]$ の関数であるから、pH 値がわかれば (18) 式から計算によって求めることができる。 $\log \alpha_H$ と pH との関係を図示すれば Fig.2 となる。 Fig.2 を利用して容易に $\log K'$ を求めることができる。たとえば、pH6 における銅-EDTA の条件安定数 ($\log K'$) を求めてみると、Fig.2 から $\log \alpha_H = 7.7$

(19) 式より $\log K' = 18.8 - 7.7 = 11.1$ となる。一般に pH が低くなれば条件安定度定数は小さくなる。

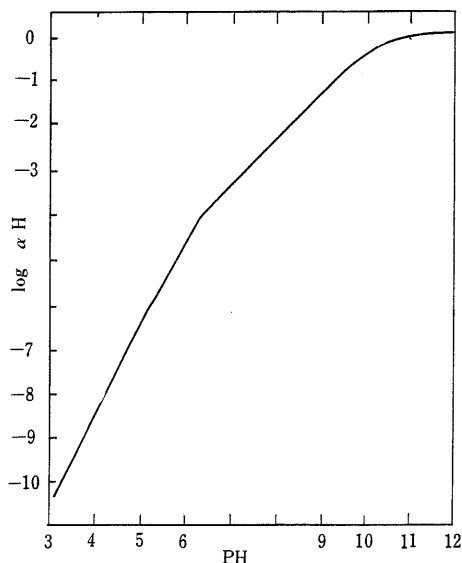


Fig 1

Logarithmic Diagram for the Variation of α_H for EDTA with pH.

2.2 滴定可能な pH 下限

次に銅イオンを EDTA で滴定し得る pH の下限を求めてみよう。そのまゝに滴定誤差 0.1% で滴定し得る条件安定度定数の下限を知る必要がある。0.01M の金属イオンを 0.01M の EDTA で滴定する場合、反応が 99.9% 行なわれ、0.1% 過剰に EDTA が加えられたとすれば、過剰の EDTA のモル数 C_Y は 10^{-5}M 、金属イオンのモル数 $[\text{M}]$ も 10^{-5}M 、キレートのモル数 $[\text{MY}]$ は 10^{-2}M であるから、

$$K' = \frac{[\text{MY}]}{C_Y \cdot [\text{M}]} = 10^8$$

すなわち $\log K' = 8$ となり この値が精度良きキレート滴定を行い得るための条件安定度定数の下限である。

(19) 式に $\log K' = 8$, $\log K = 18.8$ を入れると、 α_H は -10.8 となる。Fig.1 より $\alpha_H = -10.8$ のときの pH を求めると 3.3 となる。すなわち銅イオンを EDTA で滴定し得る pH の下限は 3.3 である。

安定度定数が大きいと pH の下限はより小さくなる。たとえば鉄 (III) イオンは EDTA と安定度定数の大きなキレートを生成するから、滴定可能な pH 下限は 1.0 である。

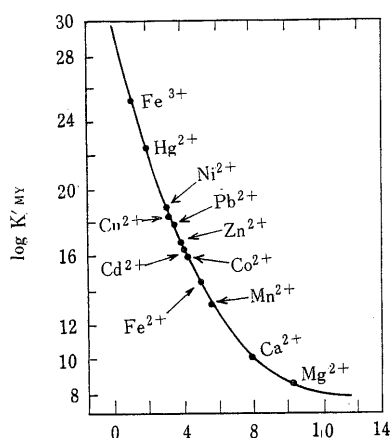


Fig 2

The minimum pH permissible for a metal EDTA titration Curve.

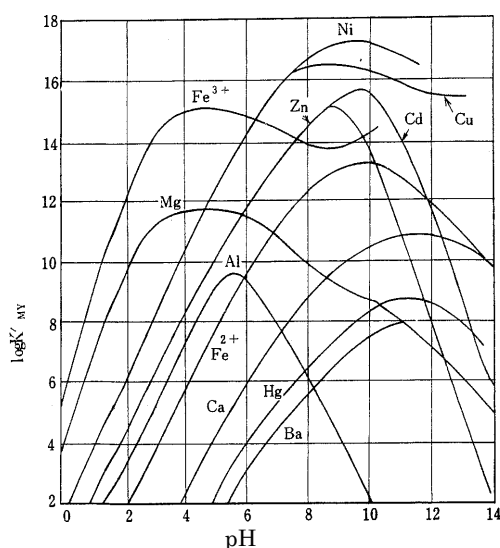


Fig 3

Conditional stability constants, K'_{MY} of various metal EDTA complexes as functions of pH.

これに反し安定度定数の低いマグネシウムの場合の pH 下限は 10.1 である。主な金属イオン EDTA 化合物の安定度定数 ($\log K$) と、滴定可能な pH 下限との関係を Fig.2 に示す。また Fig.3 には $\log K'$ と pH の関係を主要金属イオンについて示した。

Fig.3 はキレート滴定に際して、きわめて有益な判断材料を提供する。たとえば、R.Pribil は Fig.3 からヒントを得て、微量のカルシウムを次のようにしてポーラログラム法で定量することを試みた。カルシウムはポーラログラム波をつくらないので、亜鉛のポーラログラム波を利用する。つまり、微量のカルシウムを含む溶液に亜鉛・EDTA 化合物の一定量を加え、pH13.0 に上げると、Fig.3 に見られる如く、亜鉛・EDTA の $\log K'$ は 10.5 とかなり大きな値をもつ。ここで亜鉛とカルシウムの交換反応が速に行なわれ、カルシウムと当量の亜鉛が遊離してくる。この亜鉛をポーラログラムで定量することによって、それと当量に存在するカルシウムの量がわかる⁴⁾。

3 滴定曲線

EDTA が優れたキレート化剤であるという前提で話をすすめてきたが、キレート化剤の優劣を論じ、さらにキレート滴定の可否の判定や、条件の選定を行なうためには、滴定曲線によることが最も都合がよいので、実際にもとづいて滴定曲線を説明する。キレート滴定における滴定曲線は本質的には中和滴定のそれと類似している。

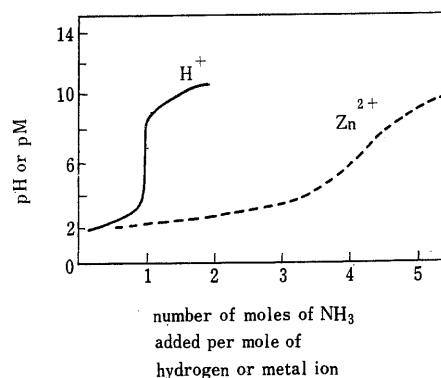


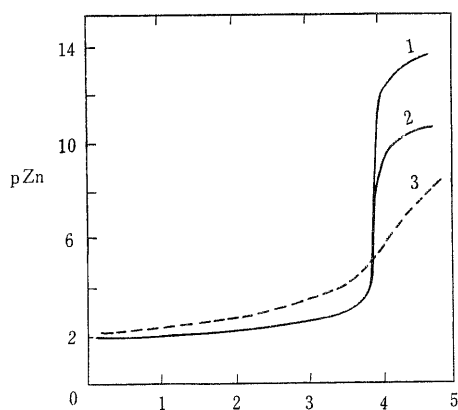
Fig 4

Titration of $10^{-2}M H^{+}$ and $10^{-2}M Zn^{2+}$ with NH_3 .

3.1 滴定剤の適否

(例1) アンモニアで (i) ヒドロニウム・イオン, (ii) 亜鉛イオンを滴定した場合, タテ軸に (i) pH, (ii) pZn をとり, ヨコ軸に滴定剤と被滴定溶液のモル比をとれば, Fig.4 のようになる。(i) ヒドロニウム・イオンはアンモニアで滴定可能であることは, 当量点における立ち上がり幅の大きさからわかる。ところが (ii) 亜鉛イオンの場合は, ダラダラした曲線であって, 立ち上がりが認められないから滴定終点の判定は不可能である。(i) 及び (ii) の安定度定数は, それぞれ 9.3 及び 9.1 であり, 非常に接近しているのに何故両者の滴定曲線に大きな差があるのか。

アンモニアは一坐配位子であるから配位数 1 のヒドロニウム・イオンと 1:1 で配位結合するが, 配位数 4 の亜鉛イオンとは 4:1 で結合する。(ii) の場合には 4 段に解離し, 各段階において生成する中間的錯体の logK がそれぞれ小さく, しかも互いに接近しているからである。すなわち, $\log K_1 = 2.18$, $\log K_2 = 2.25$, $\log K_3 = 2.31$, $\log K_4 = 1.96$



number of moles of titrant added per mole of metal ion.

- 1 Triaminotriethylamine (tren)
- 2 Ethylenediamine (en)
- 3 Ammonia

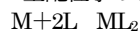
Fig 5

Titration of Zn^{2+} with ammonia, en and tren.

(例2) アンモニア, エチレンジアミン (en) 及びトリアミノトリエチルアミン (tren) による亜鉛イオンの滴定曲線を Fig.5 に示す。アンモニアは (例1) と同じだが, en と tren はモル比 4:1 において鋭い立ち上りをみせる。en と tren を比較すれば, 当量点における立ち上がり幅は tren のほうが大きい。つまり当量点における亜鉛イオンの減少が激しいから, tren のほうが滴定剤として優れていることになる。アンモニアは一坐配位子, en は二坐, tren は四坐配位子である。一般に配位子の座数が大きいほど滴定剤として優れている。これは別の面からも証明することができる。

一坐配位子からなる錯体 ML_2 と二坐配位子からなるキレート化合物 MY とは, ともに安定度定数が 10 であるとする。 $10^{-3}M$ 溶液中における両錯体の遊離金属イオン濃度を計算することによって, どちらの配位子が優れているかを判定することができる。

(i) 一坐配位子の場合



$$K = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$[L] = 2[M] \text{ であるから } \textcircled{注},$$

$$4[M]^3 = \frac{[ML_2]}{K} = \frac{10^{-8}}{10^{10}}$$

$$\therefore [M] = 3 \times 10^{-55}$$

注) 一般に, $M + nL \rightleftharpoons ML_n$ の平衡がなりたつとき, その平衡定数 (生成定数) K は

$$K = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

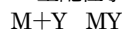
$[M] + [L] = \text{一定} = C$ という条件で実験したとすると, $[ML_n]$ が極大値をとるときには,

$$d[ML_n]/d[M] = 0 \text{ であるから}$$

$$d\left(\frac{K[M][L]^n}{d[M]}\right) = K([L]^n + n[M][L]^{n-1} \cdot \frac{d[L]}{d[M]}) = 0$$

$[M] + [L]$ は一定であるから, $d[L]/d[M] = -1$ によって上の式は, $[A]/[M] = n$ すなわち $[A] = n[M]$

(ii) 二坐配位子の場合



$$K = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

$$[M] = [Y]$$

$$\therefore [M]^2 = \frac{[MY]}{K} = \frac{10^{-5}}{10^{10}} \therefore [M] = 3 \times 10^{-7}$$

すなわち安定度定数は同じであっても, 一坐配位子よりも二坐配位子のほうが当量点における金属イオン濃度が小さいことは, pM 値が大きいことであるから, 滴定曲線の立ち上がり幅が大きくなる。

例外的に一坐配位子でありながら, 銀イオンに対する優れた錯滴定剤があることを付記しておこう。それはシアン・イオンである。銀のシオン錯体が非常に安定であること

を利用して、リービヒが銀の定量法を創始し、のちに Degnis が改良を施して、ヨウ化カリウムを指示薬として用いたいわゆる Degnis 法がこれである。

3.2 金属イオン・EDTA 滴定曲線

(例 3) 0.01M のカルシウム・イオンの水溶液 50ml を、0.01M の EDTA 溶液で滴定する場合の理論滴定曲線を描くこと、溶液の pH が 10.0 の場合。

(i) 当量点前、EDTA 溶液を 25ml 加えた点では、カルシウム・イオン濃度を $[Ca]$ で表わせば、

$$[Ca] = \frac{5.0 \times 0.01 - 2.5 \times 0.01}{7.5} = 1.0 \times 10^{-2.52}$$

$$\therefore pCa = 2.52$$

(ii) 当量点、EDTA 溶液 50ml 加えた点では、キレート解離に伴って生ずるカルシウム・イオン濃度は次式より求め得る。

$$K' = \frac{K}{\alpha_H} = \frac{[CaY]}{[Ca] [CH_4Y]} \quad (20)$$

$$[CaY] = \frac{5.0 \times 10^{-2}}{1.00} = 5.0 \times 10^{-3}$$

Table 1. より, $\log K = 10.70$

Fig.1 より, $\log \alpha_H = -0.46$

$$\therefore K' = 10^{10.24}$$

$[Ca] = CH_4Y$ であるから, $[Ca] = X$ とおけば、

$$(20) \text{ 式は、 } 1.0 \times 10^{10.24} = \frac{5.0 \times 10^{-3}}{X^2}$$

これより, $[Ca] = 10^{-6.27}$, $pCa = 6.27$ を得る。

(iii) 当量点後、すなわち EDTA 溶液 75ml 加えた点では、過剰の EDTA の濃度は、

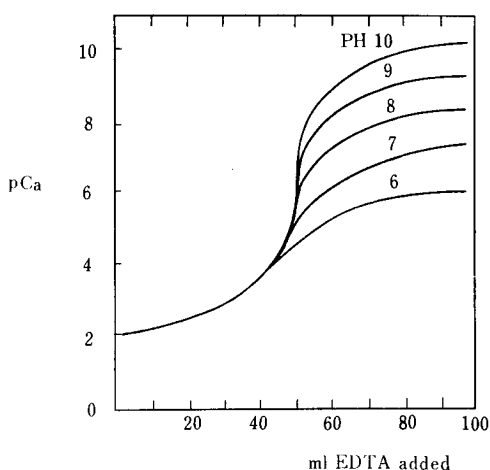
$$CH_4Y = \frac{7.5 \times 0.01 - 5.0 \times 0.01}{12.5} = 2.0 \times 10^{-3}$$

$$\text{また、 } [CaY] = \frac{5.0 \times 0.01}{12.5} = 4.0 \times 10^{-3}$$

$$\text{従つて (20) 式は、 } 1.0 \times 10^{10.24} = \frac{4.0 \times 10^{-3}}{X (2.0 \times 10^{-3})}$$

これより $[Ca] = 10^{-9.94}$, $pCa = 9.94$ を得る。

このような計算を、添加した EDTA 量について細かく行ない、タテ軸に pCa の値、ヨコ軸に EDTA 量 (ml) をとって作図すれば、pH10 におけるカルシウム・EDTA 理論滴定曲線となる。Fig6 には pH10 のほか、pH が 9, 8, 7, 6 における滴定曲線を示した。pH9 以下では当量点における立ち上りの幅が小さく、滴定が困難であることがわかる。



Effect of pH on the Titration of Ca^{+2} with EDTA.

3.3 補助錯化剤の影響

キレート化剤を金属イオン溶液に加えてゆけば、キレート化合物の生成に伴って、ヒドロニウム・イオンが増加し、溶液の pH は小さくなる。それゆえ一定の pH 条件で滴定するために緩衝溶液を加えておくのが普通である。ところが緩衝溶液はそれ自身錯化剤であることが多い。

また、亜鉛や銅イオンなどは高い pH で沈殿を生じ、キレート滴定に支障を来すので、あらかじめ沈殿防止剤としてクエン酸、酒石酸、またはそれらのアルカリ塩を加えておく。クエン酸などが用いられる理由は、銅などの水酸化物の生成定数よりも銅・クエン酸錯体の生成定数が大きく、それよりもさらに銅・EDTA キレート化合物の生成定数が大きいからである。もちろん、銅の水酸化物に EDTA を加えると、銅・EDTA キレート化合物が生成するけれども、その生成反応はきわめて遅く、実用に適しない。クエン酸の如き錯化剤の添加によって中間的錯体を生成させておけば、EDTA は速かに金属イオンを奪って、反応が進むのである。このような錯化剤を補助錯化剤 (Auxiliary complexing agents) とよぶ。補助錯化剤の存在下においてキレート滴定を行なう場合の滴定曲線を描き、その影響を考察してみる。

(例 4) アンモニア系の緩衝溶液 (0.1M, pH : 8.0) を用い、0.001M の銅イオン溶液 50ml を 0.1M の EDTA 溶液で滴定する場合の理論滴定曲線を描くこと。

(i) 当量点前、EDTA 添加量 0.10ml の点 : EDTA と結合していない銅イオンを C_{Cu} とすれば、

$$C_{Cu} = \frac{5.0 \times 0.001 - 0.1 \times 0.1}{50.1} = 8.0 \times 10^{-4} = 1.0 \times 10^{-3.10}$$

遊離のアンモニアの濃度を $[\text{NH}_3]$, アンモニアの総濃度を C_{NH_3} で表わし, 両者の比を α とする。

$$\alpha = \frac{[\text{NH}_3]}{C_{\text{NH}_3}} \quad (21)$$

アンモニアの解離は次式のとおりの一段である。



解離定数を k とすれば,

$$k = \frac{[\text{H}] [\text{NH}_3]}{[\text{H} \cdot \text{NH}_3]} \quad (23)$$

$[\text{NH}_3] = X$ とおけば $[\text{H} \cdot \text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} - X$

$[\text{H}] = X$ であるから, (21), (23) より

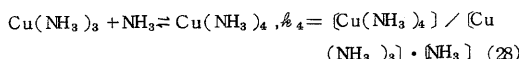
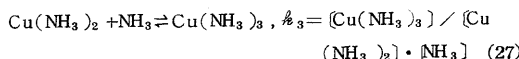
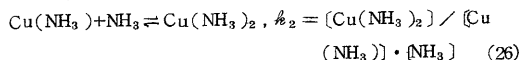
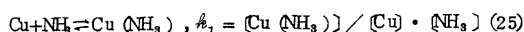
$$\alpha = k / (k + [\text{H}]) \quad (24)$$

これは (18) 式の右辺の 2 項までと類似する。

アンモニアの解離定数は pH8.0 において $k = 10^{-9.27}$ 従って (24) より $\alpha = 10^{-9.27} / (10^{-9.27} + 10^{-8.0}) = 10^{-1.27}$

(21) 式より $[\text{NH}_3] = 10^{-1.27} \times 0.1 = 10^{-2.27}$ を得る。

さきに (例 1) で述べたように, アンモニアと金属イオン (配位数 4) とは四段に分れて錯体を生成する。それぞれの生成定数を k_1, k_2, k_3, k_4 で表わせば,



それぞれの生成定数は, $k_1 = 10^{4.1}, k_2 = 10^{3.5}, k_3 = 10^{2.9}, k_4 = 10^{2.1}$ である。

次に遊離の銅イオンの濃度 $[\text{Cu}]$ と C_{Cu} との比を β_0 , で表わし, 同様に $[\text{Cu}(\text{NH}_3)], \dots$ と C_{Cu} との比を $\beta_1, \dots$ で表わす。

$$\beta_0 = [\text{Cu}] / C_{\text{Cu}} \quad (29)$$

$$\beta_1 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)] / C_{\text{Cu}} \quad (30)$$

$$\beta_2 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] / C_{\text{Cu}} \quad (31)$$

$$\beta_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3] / C_{\text{Cu}} \quad (32)$$

$$\beta_4 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] / C_{\text{Cu}} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \beta_0 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 &= [\text{Cu}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)] + \dots / C_{\text{Cu}} = C_{\text{Cu}} / C_{\text{Cu}} \\ &= 1 \end{aligned} \quad (34)$$

(25) 式と (29), (30) 式とより,

$$k_1 = \beta_1 / \beta_0 [\text{NH}_3]$$

$$\text{したがって } \beta_1 = k_1 \cdot [\text{NH}_3] \cdot \beta_0 \quad (35)$$

$$\text{同様にして } \beta_2 = k_1 \cdot k_2 [\text{NH}_3]^2 \cdot \beta_0 \quad (36)$$

$$\beta_3 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 [\text{NH}_3]^3 \cdot \beta_0 \quad (37)$$

$$\beta_4 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4 [\text{NH}_3]^4 \cdot \beta_0 \quad (38)$$

(35) + (36) + (37) + (38), 両辺に β_0 を加えると

$$\beta_0 + \beta_1 + \dots = \beta_0 (1 + k_1 [\text{NH}_3] + k_1 \cdot k_2 [\text{NH}_3]^2 + \dots)$$

(34) 式より

$$\beta_0 = 1 / (1 + k_1 [\text{NH}_3] + k_1 \cdot k_2 [\text{NH}_3]^2 + k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot [\text{NH}_3]^3 + \dots) \quad (39)$$

(39) 式に $k_1, k_2, \dots$ の値および $[\text{NH}_3]$ の値を入ると, $\beta_0 = 10^{-4.56}$

$$\begin{aligned} (29) \text{ 式より, } [\text{Cu}] &= 10^{-4.56} \times 10^{-3.10} = 10^{-7.66}, \\ \therefore p\text{Cu} &= 7.66 \end{aligned}$$

(ii) 当量点, EDTA 添加量 0.50ml の点:

当量点において, 銅・EDTA キレート化合物の濃度 $[\text{Cu} \cdot \text{Y}]$ は銅イオンの総濃度に等しいから,

$$[\text{Cu} \cdot \text{Y}] = 50 \times 0.001 / 50.5 = 1.0 \times 10^{-3}$$

EDTA と結合していない銅イオン C_{Cu} と金属イオンと結合していない EDTA 濃度 C_{Y} は次式で示される。

(29) 式より,

$$\begin{aligned} C_{\text{Cu}} &= [\text{Cu}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] + \dots \\ &= [\text{Cu}] / \beta_0 \end{aligned}$$

(15), (16) 式より

$$C_{\text{Y}} = [\text{Y} + \text{HY} + \text{H}_2\text{Y} + \text{H}_3\text{Y} + \text{H}_4\text{Y}] = [\text{Y}] / \alpha_{\text{H}}$$

$C_{\text{Cu}} + C_{\text{Y}} = [\text{Cu} \cdot \text{Y}]$ の条件安定度定数は

$$K' = \frac{[\text{Cu} \cdot \text{Y}]}{C_{\text{Cu}} \cdot C_{\text{Y}}} = \frac{[\text{Cu} \cdot \text{Y}]}{\frac{[\text{Cu}]}{\beta_0} \cdot \frac{[\text{Y}]}{\alpha_{\text{H}}}} = K \cdot \alpha_{\text{H}} \cdot \beta_0 \quad (40)$$

K は銅・EDTA の生成定数, $K = 10^{18.80}$

α_{H} は Fig.1 から求める, $\alpha_{\text{H}} = 10^{-2.29}$

β_0 はさきに求めたとおり, $\beta_0 = 10^{-4.56}$

当量点においては $C_{\text{Cu}} = C_{\text{Y}}$ だから, (40) 式は

$$\begin{aligned} K' &= 10^{18.80} \times 10^{-2.29} \times 10^{-4.56} = 1.0 \times 10^{-3} / (C_{\text{Cu}})^2 \\ \therefore C_{\text{Cu}} &= 10^{-7.48} \end{aligned}$$

$$(29) \text{ 式より } [\text{Cu}] = \beta_0 \cdot C_{\text{Cu}} = 10^{-12.4} \therefore p\text{Cu} = 12.4$$

(iii) 当量点后, EDTA 添加量 2.0ml の点:

過剰の EDTA の濃度 C_{Y} は,

$$(2.0 \times 0.1 - 50 \times 0.001) / 52 = 2.9 \times 10^{-3}$$

銅・EDTA キレート化合物の濃度 $[\text{Cu} \cdot \text{Y}]$ は

$$[\text{Cu} \cdot \text{Y}] = 50 \times 0.001 / 52 = 9.6 \times 10^{-4}$$

従って

$$C_{\text{Cu}} = \frac{[\text{Cu} \cdot \text{Y}]}{K' \cdot C_{\text{Y}}} = 10^{-12.43}$$

$$[\text{Cu}] = \beta_0 \cdot C_{\text{Cu}} = 10^{-4.56} \times 10^{-12.43} = 10^{-16.99}$$

$$\therefore p\text{Cu} = 16.99$$

(例 3) にならって, 加えた EDTA 量に対する $p\text{Cu}$ 値をプロットして, pH8.0 における滴定曲線を描くと, Fig.7 のようになる。pH11~12, 7, 4~6 における滴定曲線を描き, 比較すれば pH7 付近において立ち上り幅が大きいことがわかる。

一般に補助錯化剤が存在すれば、当量点における立ち上り幅は減少し、滴定終点の判定をむづかしくする。従ってアンモニア系の緩衝溶液やクエン酸の如きマスキング剤を使用する場合は、添加濃度と pH の条件とを十分に考慮しなければならない。

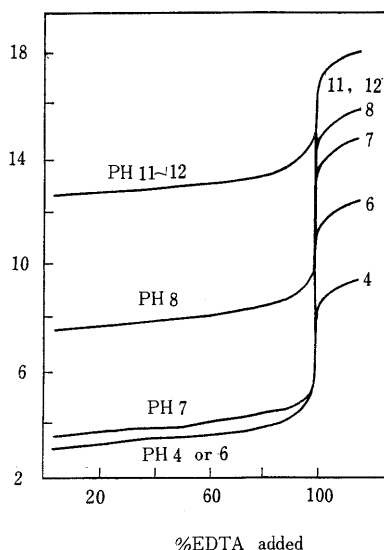


Fig 7

Titration Curve of 10^{-3}M Copper with EDTA in the presence of 0.1M NH_3 at Various pH Values.

4 金属指示薬

前章で説明したとおり、滴定曲線の立ち上りの幅が大きければ大きい程、滴定終点の判定は鋭敏となる。当量点において、急激に pM が増大することは、金属イオン濃度が激減することであるから、何らかの方法でそれを測れば当量点を知ることができる。ここでは金属指示薬による終点判定についてだけ述べる。

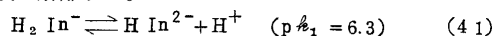
金属指示薬 (Metallochromic indicator) は、それ自身色を有しているが、金属イオンと結合すれば別の色調を呈する一種の有機色素であり、キレート化剤でもある。金属イオン溶液に金属指示薬を添加すれば、一定の pH 領域においてキレート化合物を生成して特有の発色をする。

これに EDTA 溶液を加えると、EDTA は金属指示薬と結合している金属イオンを奪って EDTA・金属キレート化合物を生成する。当量点において金属イオンが完全に金属指示薬から離れるならば、遊離の金属指示薬の色

調に戻り、終点を明確に指示するはずである。従ってよい金属指示薬の条件として、(1) 金属イオンとのキレート生成物の安定度定数は、金属イオン・EDTA の安定度定数よりも小さい。(2) ごく微量の添加によって発色し、遊離のときの色調と金属キレート生成のときの色調とが明確に変化する。(3) 広い範囲の pH 領域において使用可能であること。(4) 反応が迅速に行なわれること、などがあげられる。これらの条件を比較的良好に満たすものに、エリオクロムブラック T (EBT) とキシレノールオレンジ (XO) がある。

4.1 エリオクロムブラック T (EBT)

EBT は o , o' -ジヒドロキシ・アゾ染料でスルホン基を有する。EBT を H_2In^- で表わせば、次の如く二段に解離する。



紫赤色 青色



青色 オレンジ色

pH6 以下では赤色、pH7~11.5 の間では青色、pH12 以上ではオレンジ色である。EBT は金属イオンと結合して赤色を呈するので、pH6 以下では変色の差を認めることは不可能であり、pH12 以上においても赤色からオレンジ色の変色の差を識別することは困難である。従って適用し得る pH 範囲は 7~11.5 である。

(例. 5) マグネシウム (0.01M) を EBT を用いて EDTA 滴定する場合の pH の下限を求める。

マグネシウム・EDTA 及びマグネシウム・EBT の生成定数を K_{MgY} 及び K_{MgIn} で表わし、条件生成定数を K'_{MgY} 及び K'_{MgIn} で表わす。Fig.2 によりマグネシウムを EDTA で滴定しうる pH 下限は 10 であり、EBT の適用 pH 範囲は上述のとおり 7~11.5 であるから、この滴定における pH 範囲は 10~11.5 となる。

pH10 において、当量点における pMg は、(例 3) と同様の計算によって求めることができるが、ここでは別の計算法を示す。

$$\text{pMg} = \frac{1}{2} (\log K'_{\text{MgY}} - \log C_{\text{Mg}}) \quad (43)$$

ただし C_{Mg} はマグネシウムの総濃度である。

$$\log K'_{\text{MgY}} = \log K_{\text{MgY}} + \log \alpha_{\text{H}} \quad (19)$$

Fig 1 より $\log \alpha_{\text{H}} = -0.46$

Table 1 より $\log K_{\text{MgY}} = 8.69$

$$\therefore \log K'_{\text{MgY}} = 8.23$$

$$\therefore \text{pMg} = 1/2(8.23 + 2.0) = 5.12$$

次に pH10 における $\log K'_{\text{MgIn}}$ を求める。EBT は pH10 では (42) 式のように解離しており、解離定数 (k_2) は $10^{-11.5}$ である。(19) 式にならって、

$$\log K'_{Mg1n} = \log K_{Mg1n} + \log \alpha \quad (44)$$

(24) 式より α を求めると

$$\alpha = \frac{\beta_2}{\beta_2 + [H]} = \frac{10^{-11.5}}{10^{-11.5} + 10^{-10}} = 10^{-1.51}$$

$$\therefore \log \alpha = -1.51$$

$K_{Mg1n} = 10^{6.95}$ であるから, (44) 式は

$$\log K'_{Mg1n} = 6.95 - 1.51 = 5.44$$

$\log K'_{Mg1n}$ と pMg の差がきわめて小さいことは, 滴定の理論誤差が小さいことを表わしている。すなわち, $\log K' = pM$ であれば, $K' = \frac{[MY]}{[M] \cdot C_Y}$ において $[MY] = C_Y$ となる。

これは EDTA 溶液がことごとく金属イオンと結合し, 過剰または不足の EDTA が極めて少ないことを示している。

(例 6) カルシウム (0.1M) を EBT を用いて EDTA 滴定を行なう場合の条件。

(例 5) と同じ方法で当量点における pCa と $\log K'_{Ca1n}$ の値を求めると, pH8 において

$pCa = 5.2, \log K'_{Ca1n} = 2.9$, pH11 において $pCa = 6.3, \log K'_{Ca1n} = 4.7$ となる。

$\log K'_{Ca1n}$ が pCa よりかなり小さいことは注目に値する。すなわち色調の変化が当量点前で始まり, だらだらと続く。実際に滴定する場合, 終点の判定は非常に困難である。pH を 11 以上に高めると, pCa と $\log K'_{Ca1n}$ とは接近するけれども, 指示薬の変色が紫赤色→オレンジ色となるため, 終点の判定はむづかしい。

ところがマグネシウムが存在すれば, pH10 において滴定の終点が明瞭となる。実際の滴定に当って, マグネシウム・EDTA 溶液 (0.01M) を少量添加し, EDTA 標準溶液で滴定する。溶液中でマグネシウムとカルシウムの交換反応は顕著に起らないが, 遊離のマグネシウムイオンを生じ, 一部は指示薬と結合する。当量点において, マグネシウムの pMg が急上昇し, (例 5) におけると全く同様に鮮明な色調の変化をもたらす。pH10 における pCa は, 当量点において 6.1 であり, K'_{Ca1n} は 3.8 であるのに対して, K'_{Ca1n} は (例 5) で求めたとおり 5.4 である。すなわち pCa と K'_{Ca1n} が接近していることが終点を明瞭にするわけである。

このような方法を置換滴定法とよび, 応用の広い方法である。

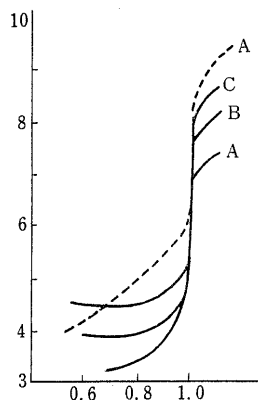


Fig 8

Titration curve of $Ca^{2+} Mg^{2+}$ mixture at pH10.

—— pMg .
 pCa .
 A : $Ca/Mg = 1$
 B : $Ca/Mg = 10$
 C : $Ca/Mg = 100$

Fig.8 に pH10 におけるカルシウム, マグネシウム混合物の理論滴定曲線を示す。混合比 Ca/Mg 大きいほど立ち上り幅は大きくなることがわかる。

(例 7) 亜鉛 (0.01M) を EBT を用いて EDTA 滴定を行なう場合の条件。

当量点を若干こえて色調の変化が表われる。その理由は当量点における $\log K'_{Zn1n}$ が pZn よりも大きいからである。Table 2 に pH による pZn と $\log K'_{Zn1n}$ の変化を示す。pH7 において pZn と $\log K'_{Zn1n}$ はやや接近する。pH7 以下では, EBT 自身が赤色を呈するので滴定は困難であるから, EBT を指示薬として亜鉛を滴定する場合の下限は 7 となる。

Table 2. Titration characteristics of 0.01M Zn^{2+} with EDTA using EBT as Indicator

pH	pZn at equivalent point	$\log K'_{Zn1n}$
9	8.6	10.4
8	8.1	9.4
7	7.6	8.4

4.2 滴定誤差

滴定誤差は当量点と金属指示薬の色調変化が完全に同調しない場合に生ずる。当量点前に変色した場合は、当量点における EDTA の計算量からの差（マイナス）で表わし、当量点をこえた場合には、計算量よりの過剰量（プラス）で表わし、単位は ml である。その容量の滴定量に対する百分率で示すこともある。

(例 8) EBT を指示薬とし、pH10.0 において 0.01M のマグネシウム溶液を、0.01M の EDTA 溶液で滴定する場合。

(例 5) で求めた通り $K'_{Mg,1n}=5.44$

いま色調の変化が、金属指示薬・マグネシウム錯体の 50% 変化した点、すなわち $pMg=5.44$ の点で起ったとする。この場合、EDTA の総濃度 C_Y は次のように求め得る。

$$K'_{Mg,Y} = [Mg \cdot Y] / [Mg] \cdot C_Y$$

$$[Mg \cdot Y] = 1/2 \times 10^{-2}, K'_{Mg,Y} = 10^{8.23} \text{ より、}$$

$$C_Y = 10^{-5.09}$$

この C_Y は、(1) 過剰に加えられた EDTA、(2) マグネシウム・EDTA キレート化合物の解離によって生じた EDTA、の二つの意味をもつが、重要なのは (2) である。解離によって生じた EDTA 濃度は $[Mg]$ に等しいから $10^{-5.44}$ である。すなわち、過剰に加わった EDTA 濃度は、 $C_Y - [Mg] = 10^{-5.09} - 10^{-5.44} = 4.51 \times 10^{-6}$ 。当量点における溶液量は 100ml とすると、滴定誤差は $(4.51 \times 10^{-6} \times 100) \div 0.01 = +0.05\text{ml}$

または、 $0.05 \times 100 \div 50 = +0.1\%$

次に当量点前に色調変化が起った場合の滴定誤差を計算する。真の当量点における pM は 5.12 である。(例 5) いま $pMg=4.5$ を終点と認めた場合、未滴定のマグネシウム濃度 $[Mg] = 10^{-4.5} - 10^{-5.12} = 3.0 \times 10^{-5}$ 、この溶液量を 100ml とすれば、 $[Mg]$ を滴定するに要する EDTA 量は $(3.0 \times 10^{-5} \times 100) \div 10^{-2} = 0.3\text{ml}$ すなわち、滴定誤差は -0.3ml

4.3 キシレノール・オレンジ

キシレノール・オレンジ (XO) はフタレインコンプレキソン系の化合物で、pH6 以下では黄色、pH6 以上では赤紫色を呈する。金属と結びつくとき赤紫色を呈するから、XO の使用できる pH の上限は 6 である。XO は非常に多くの金属イオンに対する鋭敏な指示薬で、EBT と共に最もよく用いられている。

pH が低くなると条件安定度定数 (K'_{MY}) は小さくなるから、余り低い pH 領域で滴定可能な金属イオンは限られたものになる。トリウム、ジルコニウム、ビスマスなどは pH 1~2 において、XO を指示薬として ED

TA で滴定できる。従って、これらの金属イオンは低い pH において、多くの金属が共存していても選択的に滴定することができる。たとえば銅・鉛・亜鉛を含む溶液の中のビスマスを pH1~2 にするだけで精度よく滴定することができる。

鉄 (III)、アルミニウムは XO と強く結合するため、滴定はうまくゆかない。 $K'Fe \cdot A > K'Fe \cdot Y$ となるからである。こういう現象を閉塞 (Blocking) とよび、逆滴定法によって滴定するほかはない。たとえば、鉄 (III) を含む溶液にあらかじめ過剰の EDTA を加えておき、鉄 (III) と結びついていない EDTA を鉛または亜鉛の標準溶液で逆滴定して測定する。鉛または亜鉛を用いる場合、pH は 5 ないし 6 が適当である。

逆滴定は、また EDTA と金属イオンとの反応速度が遅い場合に適用すると効果がある。その例としてアルミニウムをあげることができる。アルミニウムを含む溶液に EDTA を過剰に加えて加熱し、アルミニウムと EDTA を完全に結合させ、余剰の EDTA を鉛または亜鉛標準溶液で逆滴定する。やはり pH5 ないし 6 で、XO を指示薬とする。

逆滴定は、第 1 の金属イオンがキレート化剤と結びつき第 2 の金属イオンがこれに加わるので、理論的考察はかなり面倒となる。田中と中川らは配位子緩衝溶液 (Ligand buffer) の理論を用いて詳論している⁵⁾。これについては続編で触れることにする。

5 滴定可否の判定

いままで述べたことを整理すれば、キレート滴定を成立させる要件として次の 5 項目があげられる、

- (1) 金属・キレート化合物の条件安定度定数 (K'_{MY}) は 8 以上であること。
- (2) 金属イオンとキレート化剤とが速かに反応すること。
- (3) 理論滴定曲線の立ち上り幅が大きいこと。
- (4) 当量点における金属指示薬の変色が鋭敏であり、ブロッキング現象を起さないこと。
- (5) 最適の pH 条件を選ぶこと。

なお、金属指示薬を用いて滴定終点を判定する場合の理論的考察は、C. N. Reilly ら⁶⁾、上野⁷⁾、小友⁸⁾ および田中ら⁹⁾ によって論じられているので参照せられたい。

いまのところは、これらの理論的考察は実験的事実の裏付けとなるのが精一ぱいで、実験の指導方針となるには至っていない。キレート滴定法は、まだしばらくは実験事実の集積と応用面の拡大に力を注ぐ段階が続くものと思う。

文 献

- 1) 天満照郎; 税関鑑査資料 No.**15**, p.69 (1965)
- 2) 原 正; 化学, **19**, 126 (1964),
化学, **19**, 427 (1964)
- 3) A.Albert & et al; "イオン定数" (丸善)
p.149 (1963)
- 4) R.Pribil & et al; Collection Czech.
Chem.Communs., **19**, 252 (1954)
- 5) 田中元治; 分析化学, **12**, 773(1963)
- 6) C.N.Reilley & e.al; Anal.Chem., **31**,
243 (1959)
- 7) 上野景平; "キレート滴定法" (南江堂) p.60
(1961)
- 8) 小友 允; 分析化学, **14**, 457 (1965)
- 9) M.TANAKA & et al; Anal.Chim.Acta,
32, 128(1965)

これらの文献のほかに, 全般にわたって次の書物を参考にした。

- H. Freiser & Q.Fernando;"Ionic Equilibra
in Analytical Chemistry"
(John Wiley & Sons, Inc., 1963)
- A. Ringbom;"Complexation in Analytical
Chemistry, (Interscience Pub., 1963)



Introduction to Chelometric
Titration (I)

TERUO TEMMA

(Central Customs Laboratory,
3-2 Kasumigaseki Chiyodaku,Tokyo)
(Received Aug.15,1965)