

講座

キレート滴定の基礎（４）

天 満 照 郎*

複数の金属イオンを含む溶液に関する溶液化学的考察を行なうのが本稿の目的である。単数の金属イオンを含む溶液については、これまでに詳しく論じられたが、実際の分析実験において単イオンを扱うことはむしろ稀れであって、多くの場合複数のイオンを扱わねばならない。複数のイオンの溶液化学的な取扱い方は複雑であるが、本質的には単イオンの取扱いと異ならない。

キレート滴定の特徴は、容量分析のもつ特徴すなわち迅速性と再現性の良さ及び簡便さのほかに、数種の金属イオンを連続的に滴定することができることである。連続滴定は相当高度な技術と溶液化学的知識を必要とする。溶液中には複数の金属イオンのほかにマスキング剤、錯形成剤、金属指示薬が混在する。イオンの種類が増すほど理論的な取扱いは複雑になるので、本稿ではまず２種類の金属イオン、１種類の錯形成剤、１種類のマスキング剤及び１種類の金属指示薬を含む溶液についての考察をする。

複数の金属イオンを対象とするキレート滴定には逐次滴定法、逆滴定法、それらの組合せ法及び置換滴定法がある。逐次滴定法は pH の調整によって、条件生成定数の異なる２種の金属イオンを連続的に滴定する方法である。

逆滴定法は金属イオンを含む溶液に過剰の錯形成剤を加えて、金属キレート化合物を形成し、余剰の錯形成剤を第２の金属イオンで滴定する方法であり、溶液中に複数の金属イオンを含む場合、最も多く利用される。とくに金属が水酸化物の沈殿を生成する pH において、逆滴定法はきわめて有効である。逆滴定法による連続滴定は、少なくとも３種類の金属イオンを含むので、本稿の域外になるが、重要な例のみを最後に掲げることにした。

置換滴定法は二つの金属イオンの錯形成剤に対する条件生成定数の差を利用して、金属イオンを置換し、遊離した金属イオンを滴定する方法である。実用される例は少ないけれども、重要なものがある。たとえば硬水の硬度測定の際、わざわざマグネシウムの EDTA 錯体を添加すると、 $\text{KCaY} > \text{KMgY}$ であるからマグネシウムはカルシウムと置換されてキレートの束縛から離れる。マグネシウムは金属指示薬エリオクロムブラック T（略称 BT）と反応して鮮かな赤紫色を呈するが、カルシウムは BT との反応がよい。すなわち、マグネシウムの BT に対する呈色を利用するために故意に添加するのである。このほか、条件生成定数の低い金属イオン、たとえば銀をニッケルで置換する方法なども実用されている。

1.3 逐次滴定

条件生成定数に大きな差のある２種類の金属を逐次滴定する場合を考えてみよう。 $\text{K}_{\text{M}_1\text{Y}} > \text{K}_{\text{M}_2\text{Y}}$ とする。この逐次滴定には二つの方法がある。第一は低い pH にお

いて M_1 だけを滴定し、pH を上げて M_2 を滴定する方法である。低い pH で $\text{K}_{\text{M}_1\text{Y}} > 10^8 \gg \text{K}_{\text{M}_2\text{Y}}$ であれば、この方法で良好な結果が得られる。第二は高い pH で M_1 と M_2 の含量を求め、pH を下げて M_2Y を遊離させ、遊離した Y を M_1 で逆滴定して求める方法である。この場合も $\text{K}_{\text{M}_1\text{Y}} > 10^8 \gg \text{K}_{\text{M}_2\text{Y}}$ の関係が必要条件である。第二の

*大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

方法は逐次滴定というより、逆滴定に属するので次節で詳論することとし、第一の方法について述べる。

低い pH において M_1 を EDTA (Y と略称) で滴定する場合、Y と H との反応による副次係数 $\alpha H(Y)$ とともに、Y と M_2 との反応による副次係数 $\alpha Y(M_2)$ を考慮しなくてはならない。ある pH における $\alpha H(Y)$ の値は、Table 1 又は Fig.3 から容易に求められ Y と M_2 との反応で M_2Y なる単一の錯イオンだけを生成するものとすれば、次式がえられる。

$$\alpha Y(M_2) = 1 + [M_2] K_{M_2Y} \quad [M_2] K_{M_2Y} \quad (81)$$

この式の由来はさきに示した $\alpha H(Y)$ の式から簡単に推定できよう。

$$\alpha H(Y) = 1 + [H] K_{H_1Y} + [H]^2 K_{H_2Y} + [H]^3 K_{H_3Y} + [H]^4 K_{H_4Y}$$

念のために、(81)式の求め方を記しておく。この場合、 M_1 と結びついていない EDTA を Y' とすると、

$$[Y'] = [Y] + [M_2Y] \quad (82)$$

M_2 と Y との生成定数は

$$K_{M_2Y} = [M_2Y] / [M_2] [Y] \quad (83)$$

$$\text{したがって } [M_2Y] = [Y] [M_2] K_{M_2Y} \quad (84)$$

(84)を(82)に入れて整理すると次式がえられる。

$$[Y'] = [Y] \{1 + K_{M_2Y} [M_2]\} \quad (85)$$

{ } 内を $\alpha Y(M_2)$ とおく。すなわち(81)の関係式である。

また次式のように記してもよい。

$$\alpha Y(M_2) = [Y'] / [Y] \quad (86)$$

ここで注意しなければならぬことは、(86)式が $\alpha H(Y)$ と同形になっていることである。ただし、(86)式の $[Y']$ は Y のプロトン錯体を考慮していない。というよりも、Y のプロトン錯体の生成を無視できる条件で考察しているのである。

いま溶液中で M_2 は水酸イオンや緩衝剤などと一切反応しないで、EDTA とだけ反応するとし、さらに $\alpha H(Y)$ の値が無視できる状態であると仮定すれば、 $\alpha Y(M_2)$ が唯一の副反応係数となり、 M_1Y の条件生成定数は次

式で示される。

$$K_{M_1Y} = K_{M_1Y'} / \alpha Y(M_2) \quad (87)$$

もし M_1 と反応する補助錯化剤 (A) が存在すれば、(87)式に $\alpha M_1(A)$ を補正する必要がある。すなわち

$$K_{M_1Y'} = K_{M_1Y} / \alpha Y(M_2) \cdot \alpha M_1(A) \quad (88)$$

(81)式および(87)式より次の関係式をうる。

$$K_{M_1Y'} = K_{M_1Y} / K_{M_2Y} \cdot [M_2] \quad (89)$$

$$\log K_{M_1Y'} = \Delta \log K + PM_2 \quad (90)$$

(90)式は意味深長である。すなわち、 M_2 なる金属イオンの存在下で M_1 なる金属イオンをキレート滴定する場合、条件定数の対数値 $\log K_{M_1Y'}$ は二つの錯体の生成定数の対数値の差と PM_2 の和に等しい。この規則が成立するためには、前にあげた条件が満たされていなければならない。すなわち、 $K_{M_1Y} \gg K_{M_2Y}$ 及び $\alpha Y(M_2) \gg \alpha H(Y)$ なる関係である。とくに後者に注目したい。もし $K_{M_1Y} \gg K_{M_2Y}$ であって、しかも $\alpha Y(M_2) \ll \alpha H(Y)$ ならば、 M_2 の存在は何ら M_1Y の生成の妨害とはならないはずである。

〔例・1〕 亜鉛、マグネシウム混合溶液中の亜鉛の滴定

$\log K_{ZnY} = 16.5$, $\log K_{MgY} = 8.7$ 両イオンの濃度は 10^{-3} モルとする。(90)式より

$$\log K_{ZnY'} = \Delta \log K + PM_g = 7.8 + 3 = 10.8$$

ただし、これは $\alpha Y(M_g) > \alpha Y(H)$ なる関係が成立する場合に限って妥当である。 $\log \alpha Y(M_g) = [M_g] \cdot K_{MgY} = 5.7$ であるから、pH5.5 以上において $\log \alpha Y(M_g) > \log \alpha H(Y)$ となることを $\log \alpha H(Y) - PH$ Curve (前掲) より知ることができる。一方 $\log \alpha Zn(OH)$ は pH9 以下では 0 に等しいから、pH の上限は 9 となる。従って亜鉛の滴定は pH5.5~9 が適当である。

実際には次のように適定を行なう。亜鉛とは錯体を形成しない緩衝剤ヘキサミン (ヘキサメチレンテトラミン) で pH を 5.5 に調節し、キンレノールオレンジ (XO と略称) を指示薬として EDTA 溶液で滴定して亜鉛量を

求める。 $\pm 1\text{pZn}$ に対応する滴定誤差は $\pm 0.15\%$ である。この場合には、マグネシウムを連続的に滴定することは不可能である。なぜならば、XO はアルカリ性溶液で赤紫色を呈し、著しく滴定終点を妨害するからである。

では始めからエリオクロムブラック T (BT と略称) を用い、pH8 で亜鉛を滴定し、ひきつづきマグネシウムを滴定することができるだろうか。

アンモニウム系緩衝剤で pH を 8 に調整するならば、 $\alpha_{\text{M}_1}(\text{NH}_3)$ を考慮した(88)式を用いなければならない。(90)式は次の如くなる。

$$\log K_{\text{M}'_1\text{Y}} = \Delta \log K - \log \alpha_{\text{M}_1}(\text{NH}_3) + \text{pM}_2 \quad (90)'$$

pH8 における $\log \alpha_{\text{Zn}}(\text{NH}_3)$ は 3 であるから (本誌 No.4, P.46 の Fig.4 参照), $\log K_{\text{M}'_1\text{Y}} = 7.8$ となる。 $\pm 1\text{pZn}$ に対応する滴定誤差は $\pm 3\%$ となり (次節参照), 到底精密な定量値をうることは難かしい。

マグネシウムの滴定値を求めるためには、試料溶液を別に採り、さきに求めた亜鉛の滴定数よりやや多目に EDTA 溶液を加えて亜鉛の水酸化物生成を抑え、アンモニウム系緩衝剤で pH10 に調節し、BT を指示薬として

EDTA 溶液で滴定する。まえに加えた EDTA 量と合せて滴定数とし、この量からさきに求めた亜鉛単独の滴定数を差引いてマグネシウムの滴定数とする。

〔例・2〕 マグネシウムの存在下でカルシウムを滴定する方法。

濃度を 10^{-3}M とする。 $\Delta \log K = \log K_{\text{CaY}} - \log K_{\text{MgY}} = 2.0$ ゆえに(90)式より, $\log K_{\text{CaY}'} = 5.0$ となる。すなわち EDTA を用いる場合には, $\pm 0.2\text{pCa}$ における滴定誤差は $\pm 10\%$ となり, 精密な価は求められない。(Fig.2 参照) ところが, EGTA を用いると, $\Delta \log K = 5.8$ となり, $\log i_{\text{cal}} = 8.8$ となる。 $\pm 0.1\text{pCa}$ における滴定誤差は $\pm 0.1\%$ となり, 十分正確な滴定値が期待できる。

ここで注目したいことは, (81)式からわかるように, pM_1 の大きさは $\Delta \log K = \log K_{\text{M}_1\text{Y}} - \log K_{\text{M}_2\text{Y}}$ にだけ関係し, それぞれの生成定数の大小とは無関係であることである。 $\log K_{\text{CaY}} = 10.7$ に対して $\log K_{\text{CaX}} = 11.0$ (X は EGTA) で大差ないのに, $\Delta \log K$ が EGTA

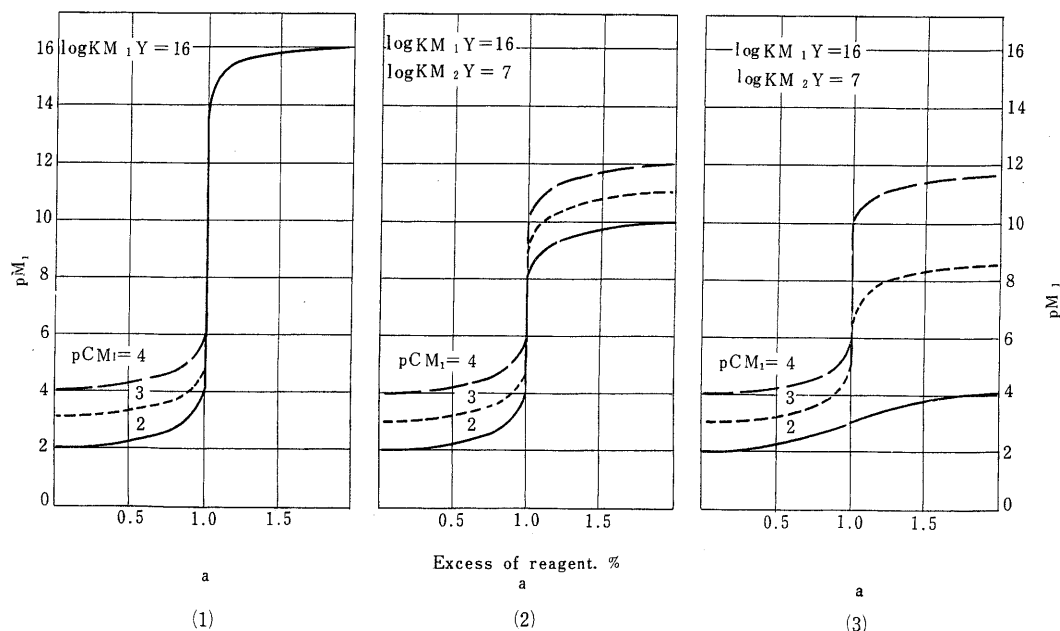


Fig.1 (1) The titration of M_1 alone at various dilutions.

(2) The titration of M_1 in the presence of M_2

(3) The titration of M_1 in the presence of M_2 and an excess of Ammonia.

の方が大きいので滴定可能となる。

〔例.3〕希釈の効果。(1) 金属イオン M_1 を種々の希釈度で滴定するさいの滴定曲線を描くこと。

(2) 別の金属イオン M_2 の存在下で、 M_1 を種々の希釈度で滴定するさいの滴定曲線を描くこと。

(3) M_2 及び過剰補助錯化剤(A)の存在下で、 M_1 を種々の希釈度で滴定するさいの滴定曲線を描くこと。

錯化剤(Y)との生成定数は $\log K_{M_1Y} = 16.0$, $\log K_{M_2Y} = 7$ 希釈度は $C_{M_1} = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$ とし、それに対応して $C_{M_2} = 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}$ とする。補助錯化剤(A)の濃度 $C_A = 0.2$ とし、 M_1 とは安定な錯体を形成して $C_M = 10^{-2}$ において $\log \alpha_{M_1(A)} = 6.0, 10^{-3}$ において $2.4, 10^{-4}$ において 0.4 とする。

まず(1)の場合は単純であって、Fig.1(1)のような滴定曲線となる。

(2)の場合には、次表のように pC_{M_1} の増加と $\log K_{M_1Y}$ の増加とは平行するので、滴定曲線は Fig.1(2)の如く上へ平行移動するだけである。希釈の効果は現われない。

C_{M_1}	C_{M_2}	$\log K_{M_1Y}' = \Delta \log K + pM_2$
10^{-2}	10^{-1}	$9+1=10$
10^{-3}	10^{-2}	$9+2=11$
10^{-4}	10^{-3}	$9+3=12$

(3)の場合には次表のように希釈によって大きな変化が現われる。その滴定曲線を Fig.1(3)に示す。

C_{M_1}	C_{M_2}	$\log K_{M_1Y} = \log K_{M_1Y} - \log \alpha_{M_1(A)} - \log \alpha_Y(M_2)$
10^{-2}	10^{-1}	$16-6-6=4$
10^{-3}	10^{-2}	$16-2.4-5=8.6$
10^{-4}	10^{-3}	$16-0.4-4=11.6$

この事実は今まで経験的に知悉していたことを改めて明確にするものである。別の金属イオンと緩衝剤(補助錯化剤)の存在下で滴定するさい、希釈すれば pM_1 の跳躍が大きくなり、当量点検出の精度が高くなる。日常のキレート滴定において、試料溶液を希釈するのは主としてこの理由にもとづくのである。

1.4 滴定誤差

さきに掲げた例・1及び例・2において滴定誤差を求めているが、この説明がやや不十分であったので、ここで詳しく述べることにする。実は本誌創刊号 p.105 に一応滴定誤差に触れており、それによって求めることもできるけれども、Ringbom はもっとスマートな形でまとめているので、その所説に従った。

金属 M を錯化剤 Y で滴定して MY なる錯体が生成されるとする。 M と Y の結合比は $1:1$ とする。終点における滴定誤差は次式で示される。

$$\text{滴定誤差} = \frac{[Y]_{\text{end}} - [M]_{\text{end}}}{C_M} \quad (91)$$

$[Y]_{\text{end}}, [M]_{\text{end}}$ は、それぞれ終点における錯化剤及び金属イオンの濃度である。終点において両者の差が小さくなればなるほど滴定誤差は小さくなる。実際の滴定には金属指示薬を用い、その変色領域及び変色率に関して考察しなければならないが、これは本誌 No.4, p.44 に詳論した。ここでは、金属指示薬を理想的な条件で使用したものと仮定して話をすすめる。

当量点及び終点における金属イオン濃度を $pM_{\text{eq}}, pM_{\text{end}}$ で表わすと、その差 ΔpM は、

$$\Delta pM = pM_{\text{eq}} - pM_{\text{end}} \quad (92)$$

となる。 pM は $[M]$ の逆対数である。(92)式は次のように書きなおすことができる。

$$[M]_{\text{end}} = [M]_{\text{eq}} 10^{-\Delta pM} \quad (93)$$

同様に

$$[Y]_{\text{end}} = [Y]_{\text{eq}} 10^{-\Delta pY} \quad (94)$$

さて、 M と Y が反応し MY を形成する場合の生成定数の対数値、 $\log K_{MY} = \log [MY] - \log [M] - \log [Y]$ である

から、 $\log K_{MY} = -pMY + pM + pY$ となる。当量点では pMY 値は一定であり、 $\log K_{MY}$ 値はもちろん一定である。ゆえに pM と pY の増減は等しい。

$$\Delta pM = -\Delta pY \quad (95)$$

$[M]_{eq} = [Y]_{eq}$ であることを考慮し、(91), (93), (94) 及び(95)から次式をうる。

$$\text{誤差} = \frac{[M]_{eq} (10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM})}{C_M} \quad (96)$$

当量点における生成定数は次式で示される。

$$K_{MY} = \frac{[MY]_{eq}}{[M]_{eq} [Y]_{eq}} \quad (97)$$

$[M]_{eq} = [Y]_{eq}$, $[MY]_{eq} = C_M$ であるから

$$[M]_{eq} = \left(\frac{[MY]_{eq}}{K_{MY}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{C_M}{K_{MY}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (98)$$

(98)式を(96)式に導入して

$$\text{誤差} = \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{(C_M \cdot K_{MY})^{\frac{1}{2}}} \quad (99)$$

をうる。 pH や補助錯化剤の影響が無視できない場合には、 K_{MY} のかわりに K'_{MY} を用いる必要がある。Fig.2 は滴定誤差を求めるダイアグラムである。ヨコ軸には $\log(C_M \cdot K_{MY})$ 、タテ軸に%誤差が目盛っており、種々の $\Delta pM = pM_{end} - pM_{eq}$ の値が斜線で表わされている。指示薬を用いて肉眼滴定で終点を検出する場合の正確度は $\pm 0.2 \sim 0.5 pM$ 程度である。Fig.2 から明らかな如く、金属イオン濃度 $C_M = 10^{-3}$ (モル) 以上で、条件生成定数 $K_{MY} = 10^8$ 以上であれば、誤差は $\pm 0.3 \sim 0.9\%$ であることがわかる。

しかし、記録式光度滴定装置を用いると、 $\pm 0.1 pM$ の正確度を保つことは困難でない。ゆえに、条件生成定数が 10^6 程度であっても十分な精度で滴定することが可能である。また条件定数が大きい場合には、金属イオン濃度が 10^{-5} モル/l 程度に低くとも滴定可能となる。光度滴定については後述の予定であるが、肉眼滴定よりもはるかにキレート滴定可能領域を拡げるものであることを強調しておきたい。

[例・5] $10^{-3} M$ のマグネシウム溶液を、滴定誤差 0.5%以下で滴定するに適した錯形成剤と pH 範囲を見つけること。

当量点の検出精度を $\pm 1 pM_g$ とすれば、Fig.2 により、 $\log C_{Mg} \cdot K_{MY} = 6.6$ となり、したがって $\log K_{MY} = 9.6$ となる。マグネシウムと錯形成剤との生成定数は次のとおりである。EDTA : 8.7, DTPA : 9.3, DCTA : 10.3, ゆえに合格するのは DCTA だけである。DCTA の α 係数 $\alpha_{H(X)}$ は、その解離定数を用いて次式から求めることができる。

$$\alpha_{X(H)} = 1 + [H] \cdot K_1 + [H]^2 \cdot K_1 \cdot K_2 + [H]^3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 + [H]^4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \quad (100)$$

DCTA の解離定数は次のように求められている。

$\log K_1 = 11.78$, $\log K_2 = 6.20$, $\log K_3 = 3.60$, $\log K_4 = 2.51$ すなわち、 $pH 11$ において $\alpha_{H(X)} = 0.2$ である。 pH が 11.5 以上であってようやく $\log K_{MX} > 9.6$ となる。

もし EDTA で滴定するならば、 $pH 11.5$ において $\log K_{MY} = 8.7$ であるから、 $\log C_M \cdot K_{MY} = 5.7$ となり、 $\pm 1 pM_g$ の精度における滴定誤差は 1.5% となる。

なお各種錯形成剤の $\alpha_{H(X)}$ の対数値を Table 1 に示した。

1.5 第二の金属が共存する溶液の滴定曲線

いままで、いわゆる Ringbom 式の解法を紹介してきたが、別の解法をここに示そう。Ringbom が M_2 と Y との反応だけを唯一の副反応とし $\alpha_Y(M_2)$ を考慮したのに対して、田中・中川両氏は M_2 だけでなく、プロトン錯体の生成も同時に考慮して、これを $\alpha_{H1M2}(Y)$ なる副次係数で表わすことにした。田中・中川両氏の方法は多少厄介な数式で表わすことを特徴としており、初学者には難解な点があるが、本誌 No.4(p.43~p.51) を読まれた方には理解は容易であると思う。定量的な考察をすすめるためにはこの方法を避けることはできない。

以下、 $\alpha_{H1M2}(Y)$ を簡単に $\alpha(Y)$ と記すことにする。

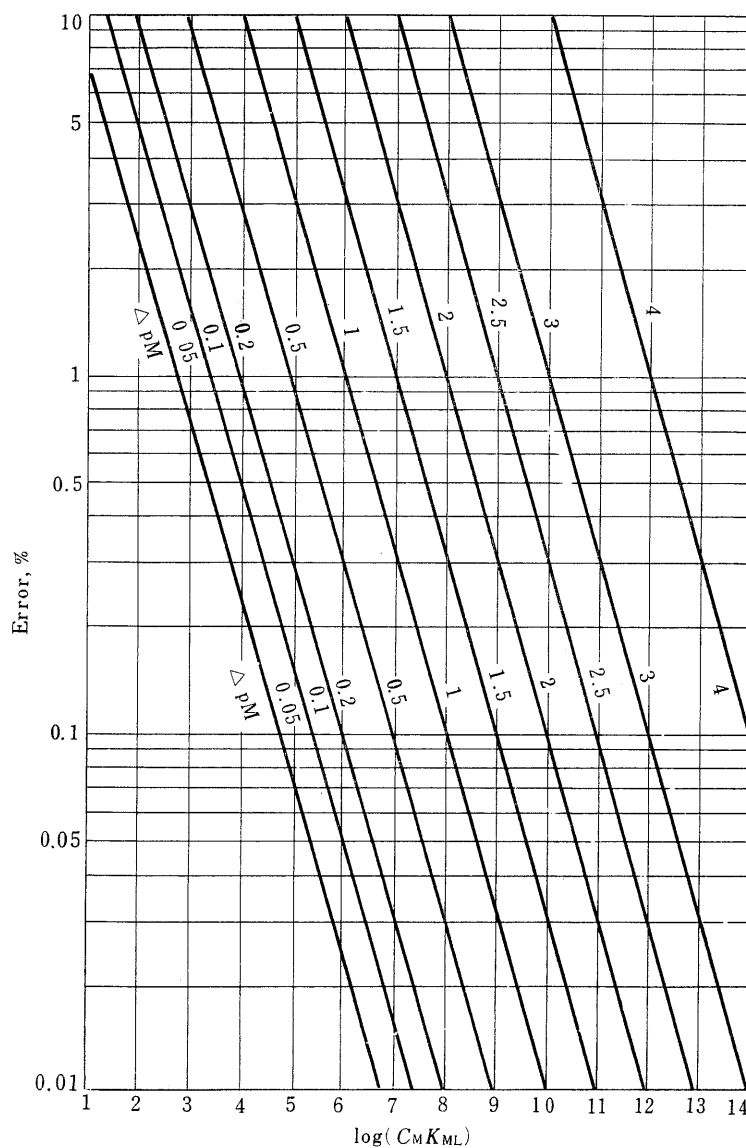


Fig.2 % error as a function of stability constant for different values of $\Delta pM = pM_{end} - pM_{eq}$ and for various concentrations of the metal in the titrated solution
From “Complexation in Analytical Chemistry”

Table 1

Logarithmic Values of $\alpha_L(H)$ for Aminocarboxylic Anions.
From "Complexation in Analytical Chemistry"

pH	acetic							
	Glycine	acid	DCTA	DTPA	EDTA	EGTA	HEDTA	NTA
0	12.1	12.2	24.1	28.4	21.4	23.3	17.9	14.4
1	10.1	10.2	20.1	23.5	17.4	19.3	15.0	11.4
2	8.3	8.3	16.2	18.8	13.7	15.6	12.0	8.7
3	6.8	6.7	12.8	14.9	10.8	12.7	9.4	7.0
4	5.7	5.5	10.1	11.8	8.6	10.5	7.2	5.8
5	4.7	4.5	8.0	9.3	6.6	8.5	5.3	4.8
6	3.7	3.5	6.2	7.3	4.8	6.5	3.9	3.8
7	2.7	2.5	4.9	5.3	3.4	4.5	2.8	2.8
8	1.7	1.5	3.8	3.3	2.3	2.5	1.8	1.8
9	0.7	0.6	2.8	1.7	1.4	0.9	0.9	0.9
10	0.2	0.1	1.8	0.7	0.5	0.1	0.2	0.2
11			0.9	0.1	0.1			
12			0.2					
Used constants								
Log K_1	9.66	9.46	11.78	10.56	10.34	9.54	9.81	9.81
Log K_2	2.47	2.73	6.20	8.69	6.24	8.93	5.41	2.57
Log K_3			3.60	4.37	2.75	2.73	2.72	1.97
Log K_4			2.51	2.87	2.07	2.08		
Log K_5				1.94				

溶液中の全 M_1 イオン, 全 M_2 イオン及び全 EDTA (Y)イオンは次のように示される。

$$C_{M1} = [M_1Y] + [M_1] \quad (101)$$

$$C_{M2} = [M_2Y] + [M_2] \quad (102)$$

$$C_Y = [M_1Y] + [M_2Y] + [Y] \quad (103)$$

M_1 及び M_2 と反応する補助錯化剤(または緩衝剤)が存在しないものとするば, M_2Y の条件生成定数 K_{M2Y} より,

$$[M_2Y] = K_{M2Y} [M_2] [Y] \quad (104)$$

であり, (101), (103), (104)より

$$C_Y = C_{M1} - [M_1] + [Y] = (K_{M2Y} [M_2] + 1)(105)$$

をうる。一方, M_1Y の条件生成定数 K_{M1Y} より,

$$[Y] = \frac{[M_1Y]}{[M_1] K_{M1Y}} = \frac{C_{M1} - [M_1]}{[M_1] K_{M1Y}} \quad (106)$$

であり, (106)を(105)式に入れて整理すると

$$a \equiv \frac{C_Y}{C_{M1}} = 1 - \frac{[M_1]}{C_{M1}} + \frac{K_{M2Y} [M_2] + 1}{[M_1] K_{M1Y}} - \frac{C_{M1} K_{M1Y}}{K_{M2Y} [M_2] + 1} \quad (107)$$

となる。 a は滴定の精度である。

(103)式より M_2 と反応していない Y の全濃度は

$$C_Y - [M_1 Y] = [M_2 Y] + [Y]$$

である。副反応係数 $\alpha(Y)$ は、さきに述べたようにプロトン錯体の生成と $M_2 Y$ の生成を同時に考慮した係数であるから

$$\alpha(Y) = \frac{C_Y - [M_1 Y]}{[Y]} = K_{M_2 Y} [M_2] + \alpha H(Y) \quad (108)$$

となる。(108)式を用いて(107)式を書きかえると

$$a = 1 - \frac{[M_1]}{C_{M_1}} + \frac{\alpha(Y)}{[M_1] K_{M_1 Y}} - \frac{\alpha(Y)}{C_{M_1} K_{M_1 Y}} \quad (109)$$

右辺の第3項は分母が大きいのので無視できるから

$$a = 1 - \frac{[M_1]}{C_{M_1}} + \frac{\alpha(Y)}{[M_1] K_{M_1 Y}} \quad (110)$$

がえられる。当量点では $a=1$ であるから

$$[M_1]_{e.p.} = \left(\frac{C_{M_1} \cdot \alpha(Y)}{K_{M_1 Y}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (111)$$

となる。

(110)式をみると、右辺の第2項は当量点前に影響し、第3項は当量点後に影響することがわかる。共存金属(M_2)は第3項で効いているから、 M_2 の存在は当量後に影響を及ぼすことになる。すなわち、(108)式から明らかなように、 $K_{M_2 Y} [M_2]$ が大きいと、仮に $\alpha H(Y)$ が小さくても (かなりアルカリ側であっても) $\alpha(Y)$ の値を大きくし、従って当量点後の pM_1 値を小さくして M_1 の滴定を不利にする。また M_2 が共存すると $pM_{e.p.}$ 値も $1/2(\log \alpha(Y) - \log \alpha H(Y))$ だけ値を小さくする。

M_1 の当量点を僅かしか超えないところでは $[M_2] = C_{M_2}$ と考えてよいから、(108)式より

$$\alpha(Y) = K_{M_2 Y} C_{M_2} + \alpha H(Y) \quad (112)$$

となる。

〔例・4〕カルシウム、マグネシウム共存溶液を EDTA(Y)又は EGTA(X)で滴定する場合の $\alpha(X)$ -pH 曲線及び $\alpha(Y)$ -pH 曲線を描くこと。

EGTA の解離定数は、 $K_1=9.54$, $K_2=8.93$, $K_3=2.73$, $K_4=2.08$ と決定されているから、(100)式から $\alpha H(X)$ -pH 曲線を描くことができる。Fig.3 に $\alpha H(Y)$ -pH 曲線とともに示す。(112)式より容易に $\alpha(Y)$ 又は $\alpha(X)$ と pH の関係を求めうる。ただし、 $\log K_{Ca \cdot X}=11.0$, $\log K_{Mg \cdot X}=5.2$, $\log K_{Ca \cdot Y}=10.7$, $\log K_{Mg \cdot Y}=8.7$ として計算した。Fig.4 及び Fig.5 にその結果を示す。

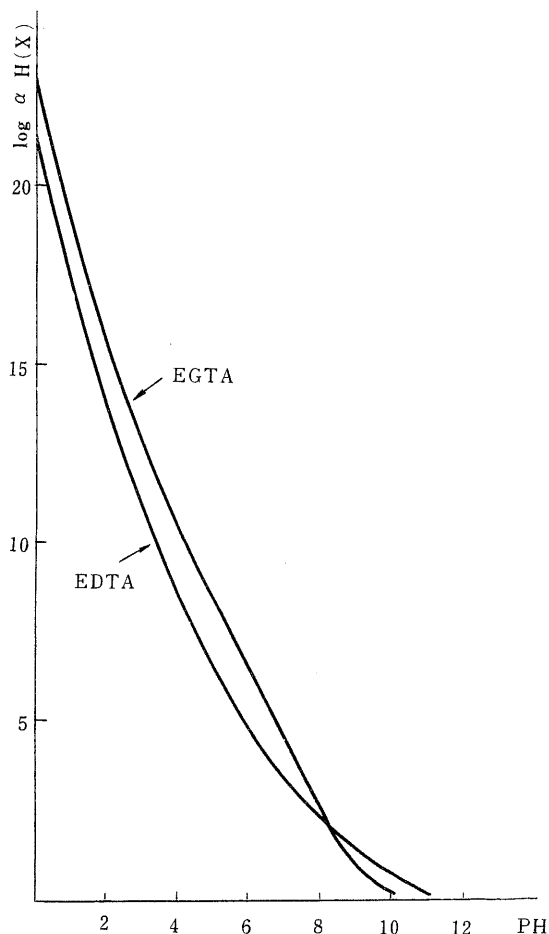


Fig.3 $\log \alpha H(X)$ -pH Curve
X : EDTA, EGTA

〔例・5〕亜鉛を EDTA で滴定する場合の共存カルシウム又はマグネシウムの影響

補助錯化剤の影響はないものとし、pH8 における滴定曲線を描く。まず当量点を(111)式から求める。カルシウム共存の場合は、 $C_{Zn}=C_{Ca}=10^{-2}M$ とすると、 $pZ_n=4.9$ となる。同様にしてマグネシウム共存の場合には、 $pZ_n=5.9$ となる。亜鉛だけならば、 $\alpha H(Y)$ のみ考慮すればよいから(111)式の $\alpha(Y)$ のかわりに $\alpha H(Y)$

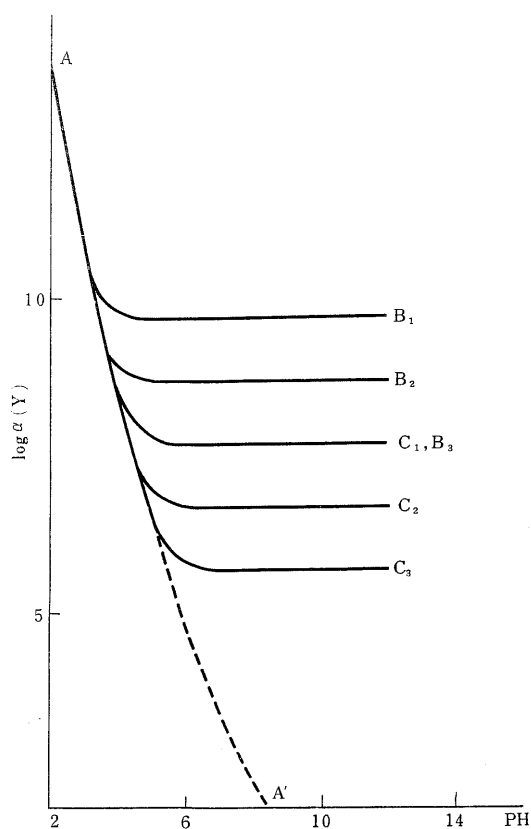


Fig.4 $\log \alpha(Y)$ –pH Curve

AA' : $\alpha H(Y)$

AB₁ : $\alpha H, Ca(Y)$ $C_{Ca}=10^{-1}M$

AB₂ : " 10^{-2}

AB₃ : " 10^{-3}

AC₁ : $\alpha H, Mg(Y)$ $CMg=10^{-1}M$

AC₂ : " 10^{-2}

AC₃ : " 10^{-3}

を入れて計算する。 $pZ_n=8.0$ となる。

当量点付近の pZ_n 値は(109)式の a に 0.9 から 1.1 までの値を入れて計算する。Fig.6 にその結果を示す。

EDTA と生成定数の大きいキレートをつくるカルシウムが存在すると、当量点における pZ_n の立上り幅は小さくなる。マグネシウムは存在しても当量点における pZ_n の立上り幅はかなり大きいから十分滴定可能であることが推定される。

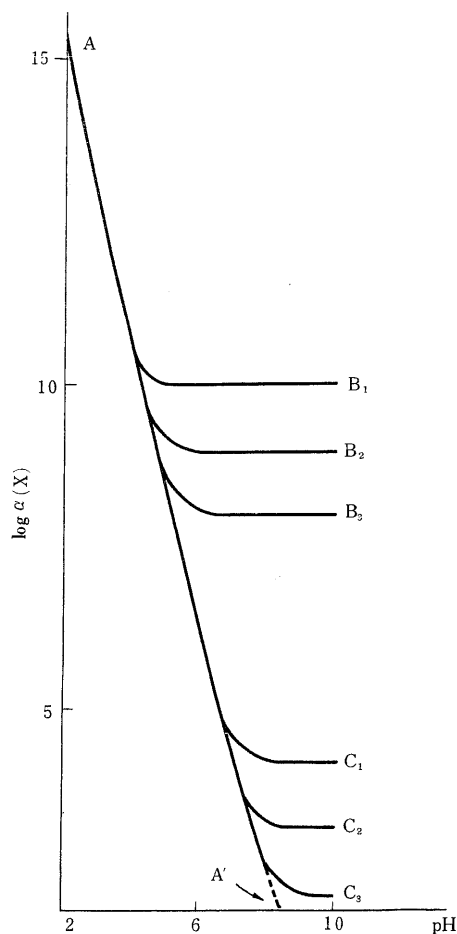


Fig.5 $\log \alpha(X)$ –pH Curve

X : EGTA

AA' : $\alpha H(X)$

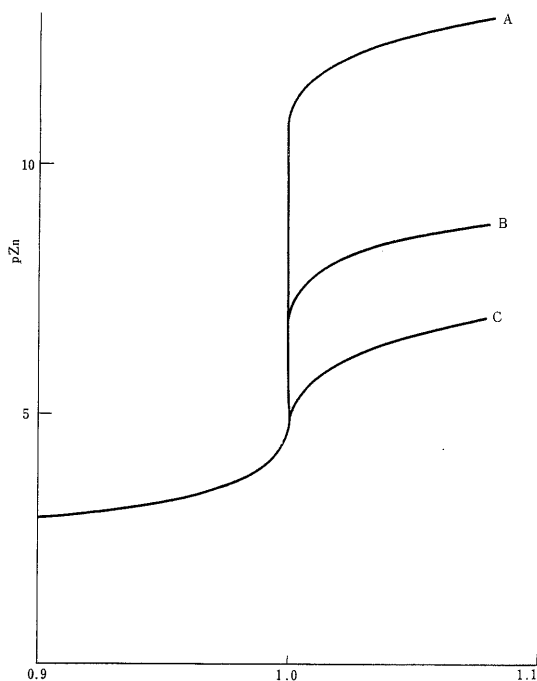
AB₁ : $\alpha H, Ca(X) \cdots C_{Ca}=10^{-1}M$

AB₂ : " 10^{-2}

AB₃ : " 10^{-3}

AC₁ : $\alpha H, Mg(X) \cdots CMg=10^{-1}M$

AC₂ : " 10^{-2}

Fig.6 The Influence of Ca and Mg ^a

on Zn titration with EDTA

A : $C_{Zn} 10^{-2} M$ B : " , $C_{Ca} = 10^{-2} M$ C : " , $C_{Mg} = 10^{-2} M$

pH : 8

(あとがき)

2種類の金属イオン共存の場合におけるキレート滴定を考察した。実は逆滴定も説明したかったが、意外に紙数が増えたので次号廻しにせざるをえなかった。次回には逆滴定のほか置換滴定を説明し、金属緩衝液と配位子緩衝液について詳述する予定である。キレート滴定を含めて一般に容量分析の滴定理論は「溶液化学」の範疇に入る。これは詮じつめると濃度計算にはかならないが、条件生成定数なる概念が大きな支柱となっている。本稿でも二つの理論に触れたように、この分野はまだ開発途上にあっていろいろな意見が出る余地が十分にある。しかし近い将来、統一的な理論にまとめられるであろう。

参考文献

田中元治, 中川元吉: 錯滴定と沈殿滴定 実験化学講座続7「分析化学の反応と新技術」(丸善, 1966)

Anders Ringbom: Complexatin in Analytical Chemistry

(John Wiley.1963)

天満照郎: 化学関係学協会連合協議会 41 年度講演集

(1967 年 7 月 28 日受理)

Lecture

Chelatometric Titration(4)

The Central Customs Laboratory

531,Iwase,Matsudo-city,Chiba Pref.

TERUO TENMA