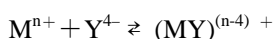


よって、 $0.01\text{mol/L EDTA}\cdot 2\text{H}\cdot 2\text{Na}$ 液 $1\text{mL} \equiv \frac{M}{100}\text{mg}$ 金属 (M : 原子量)

この当量関係は常に成り立つ。

XIII-1-1 キレート生成定数 K_f

金属イオンを M^{n+} とし、キレート生成定数を K_f とすると、



$$K_f = \frac{[(MY)^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

【命題】 K_f の値はどの位ならば定量的滴定反応に用い得るか？

- ① 滴定が定量的であるとは、誤差が 0.1% 以内であるとする。
- ② 滴定誤差が 0.1% 以内とは、生成したキレートの解離が 0.1% 以内のことである。

Ex. 0.01mol/L の M^{n+} 溶液 $v\text{mL}$ を 0.01mol/L の Y^{4-} 標準液で滴定するとき、当量点では、

$$[M^{n+}] = [Y^{4-}] = 0.01 \times \frac{v}{v+v} \times \frac{0.1}{100} = 5 \times 10^{-6}$$

$$[MY^{(n-4)+}] = 0.01 \times \frac{v}{v+v} \times \frac{99.9}{100} \doteq 5 \times 10^{-3}$$

$$\therefore K_f = \frac{[(MY)^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{5 \times 10^{-3}}{(5 \times 10^{-6})^2} = 2 \times 10^8$$

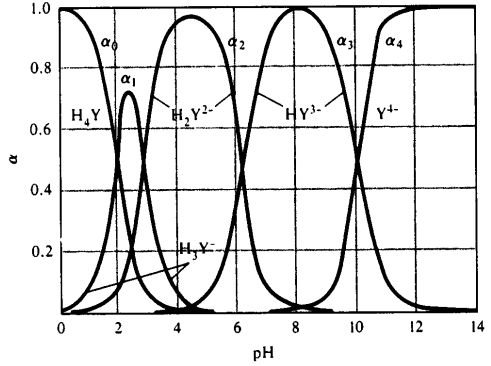
$$\log K_f = 8.3$$

以上より、 K_f がおよそ 10^8 以上、または $\log K_f$ が 8 以上であれば、その金属は、 0.01mol/L EDTA を用いて 0.1% 以内の誤差で定量することができる。

XIII-1-2 水素イオン濃度の影響

完全に解離した EDTA(Y^{4-}) が最も強いキレート作用を示すが、EDTA は弱酸であり、その解離は水素イオン濃度の影響を強く受ける。下記の各 pH 条件で主として存在する EDTA の化学種は、

pH4 より酸性側では : H_4Y, H_3Y^-
 pH4~5 では : H_2Y^{2-}
 pH7~9 では : HY^{3-}
 pH10 よりアルカリ側では : Y^{4-}



$$H_4Y \rightleftharpoons H^+ + H_3Y^- \quad K_{a1} = \frac{[H^+][H_3Y^-]}{[H_4Y]} = 1.02 \times 10^{-2} \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

$$H_3Y^- \rightleftharpoons H^+ + H_2Y^{2-} \quad K_{a2} = \frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]} = 2.14 \times 10^{-3} \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

$$H_2Y^{2-} \rightleftharpoons H^+ + HY^{3-} \quad K_{a3} = \frac{[H^+][HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} = 6.92 \times 10^{-7} \dots \dots \dots \textcircled{3}$$

$$HY^{3-} \rightleftharpoons H^+ + Y^{4-} \quad K_{a4} = \frac{[H^+][Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} = 5.50 \times 10^{-11} \dots \dots \dots \textcircled{4}$$

金属イオンと結合可能な EDTA の総濃度を $[Y']$ とすると、

$$[Y'] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] \dots \dots \dots \textcircled{5}$$

①~④より、

$$[HY^{3-}] = \frac{[H^+][Y^{4-}]}{K_{a4}} \dots \dots \dots \textcircled{6}$$

$$[H_2Y^{2-}] = \frac{[H^+][HY^{3-}]}{K_{a3}} = \frac{[H^+]^2[Y^{4-}]}{K_{a3}K_{a4}} \dots \dots \dots \textcircled{7}$$

$$[H_3Y^-] = \frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{K_{a2}} = \frac{[H^+]^3[Y^{4-}]}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \dots \dots \dots \textcircled{8}$$

$$[H_4Y] = \frac{[H^+][H_3Y^-]}{K_{a1}} = \frac{[H^+]^4[Y^{4-}]}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \dots \dots \dots \textcircled{9}$$

⑥~⑨を⑤に代入すると、

$$[Y'] = [Y^{4-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \right)$$

() 内を α_H とおくと、 $[Y'] = [Y^{4-}] \cdot \alpha_H$

ある pH のときの生成定数を Kf' とすると、

$$Kf' = \frac{[(MY)^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y']} = \frac{[(MY)^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}] \cdot \alpha_H} = \frac{Kf}{\alpha_H}$$

$$\log Kf' = \log Kf - \log \alpha_H$$

Kf' : 条件付安定度定数

α_H : 水素イオン濃度に関する副反応係数 (水素イオン濃度の関数)

(1) 酸性側の限界 (下限の pH)

α_H は酸性が強くなる程大きくなる。従って、酸性が強くなると Kf' は小さくなり、キレートは不安定になる

i.e. キレートは酸性では解離し易くなる

ところで、キレート滴定が定量的であるためには、

$$Kf' > 10^8 \text{ または、} \log Kf' > 8$$

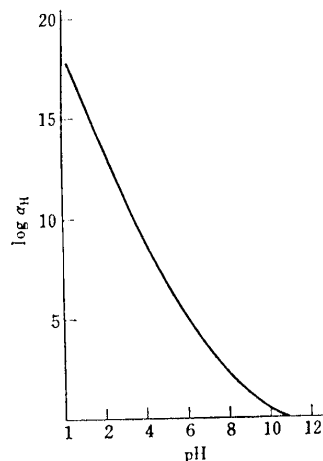
であるから、この条件を満足する pH (下限の pH) が存在。

Ex. Cd^{2+} : $Kf = 4.00 \times 10^{16}$ or $\log Kf = 16.6$

$$\log \alpha_H = \log Kf - \log Kf' = 16.6 - 8 = 8.6$$

α_H の式 (or $\log \alpha_H$ vs. pH のグラフ) より、pH=4.0

この pH が下限の pH、すなわち、 Cd^{2+} のキレートはこの pH より下(酸性側)では解離が 0.1% 以上になる。



(2) アルカリ性側の限界 (上限の pH)

アルカリ側では α_H は小さくなり、 Kf' は大きくなるが、 $[OH^-]$ が大きくなるため、金属によっては水酸化物として沈殿してしまうものがある。これを避けるためにはアルカリ性を余り強くできない **i.e. pH の上限がある**

Ex. 0.01 mol/L Cd^{2+} が水酸化物として沈殿する pH を求める ($K_{sp}^{Cd(OH)_2} = 3.9 \times 10^{-15}$)。

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Cd^{2+}]}} = \sqrt{\frac{3.9 \times 10^{-15}}{0.01}} = 6.24 \times 10^{-7}$$

∴ pH=7.8

よって、(1)の結果と合わせると、 Cd^{2+} のキレート滴定の**至適 pH 範囲**は、

$$4.0 < \text{pH} < 7.8$$

となる。 **キレート滴定では、この至適 pH を保つために緩衝液が用いられる！**

XIII-1-3 補助錯化剤

一般にキレート滴定はかなり高い pH で行なうが、このとき金属水酸化物を沈殿させないように、EDTA より K_f の小さい錯化剤(=補助錯化剤)を共存させることがある

⇨ ⇨ **マスキング Masking**

Ex. Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 等をアルカリ性で滴定するとき、緩衝液としてアンモニア-塩化アンモニウム緩衝液を用いる⇨ ⇨ 金属イオンはアンミン錯体となって可溶化する。

Ex. その他の補助錯化剤

有機酸類：酒石酸塩、クエン酸塩→ Pb^{2+} などのマスキング

KCN→重金属類のマスキング

XIII-2 滴定曲線

教科書 pp. 162~163 参照のこと！

pM jump と K_f 値の関係に留意せよ：図 5・3・3

XIII-3 終点指示法

XIII-3-1 化学的方法

(1) 金属指示薬 Metal Indicators

金属イオンを検出する指示薬のこと

それ自身キレート試薬である有機試薬。pM 指示薬ともいう。

金属指示薬の条件

- ① 滴定条件で遊離型指示薬とキレート型指示薬の色調のコントラストが大きい。
- ② 指示薬の変色域が適当な pM 範囲にある。
- ③ “EDTA- 金属キレート”の方が“指示薬- 金属キレート”より安定である。

$$K_f^{MY} > K_f^{MIn} \quad \text{ただし、} \frac{K_f^{MY}}{K_f^{MIn}} = 10 \sim 100 \quad \text{が望ましい}$$

④指示薬、指示薬-金属キレートが共に水溶性。

よく使われる金属指示薬

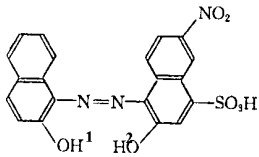
EBT (Eriochrome Black T) : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+}

NN : Ca^{2+}

PAN : Cu^{2+} , Zn^{2+}

Cu-PAN : Al^{3+}

Ex. EBT (教科書 p.164)



pH < 6 $\text{H}_3\text{In} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{In}^-$ (-SO₃H の解離、赤色)

7 < pH < 10 $\text{H}_2\text{In}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HIn}^{2-}$ (-OH¹ の解離、青色)

pH > 11 $\text{HIn}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{In}^{3-}$ (-OH² の解離、赤橙色)

★ Mg^{2+} の滴定 (at pH10.5)

滴定前 : $\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{In}^-$ (青色) \rightarrow MgIn^- (赤色) + 2H^+

EDTA で滴定 : MgIn^- (赤色) + H_2Y^{2-} (無色) \rightarrow MgY^{2-} (無色) + H_2In^- (青色)

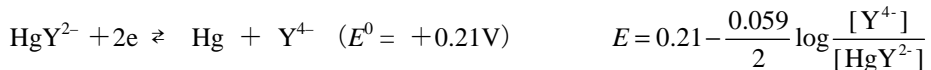
XIII-3-2 物理的方法

電位差滴定法

指示電極 : 水銀 - 塩化水銀 (II) 電極

参照電極 : 銀 - 塩化銀電極

【原理】被滴定液に少量の HgY^{2-} を添加すると、水銀陰極表面では、

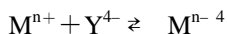


ここで、 HgY^{2-} の生成定数は極めて大きく ($K_f = 6.3 \times 10^{21}$)、 $[\text{HgY}^{2-}]$ が Y^{4-} の広い濃

度範囲にわたって事実上一定と見なせなので、 $K = 0.21 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[\text{HgY}^{2-}]}$ とおくと、

$$E = K - \frac{0.059}{2} \log [\text{Y}^{4-}]$$

と表されるので、水銀は Y^{4-} に対する良好な指示電極となり、金属イオンを EDTA で滴定するときの当量点前後の遊離 Y^{4-} 濃度の変化を鋭敏に検出することができる。



なお、水銀は有害金属であり、本法は指示薬が用いられない場合に限るなどの注意が必要である。

また、指示電極として目的金属に選択的に感応するセンサー（イオン選択電極）が開発されている。

XIII-4 キレート滴定の種類

直接滴定法	Direct Titration Method
逆	” Back Titration Method
置換	” Displacement Titration Method
間接	” Indirect Titration Method

XIII-4-1 直接滴定法

EDTA 標準液で直接滴定する。アルカリ金属以外の大部分の金属が対象

指示薬の選択：当量点の pM 値付近で変色するもの

pH（緩衝液）の選択：下限、上限の pH

補助錯化剤（マスキング剤）の選択：*if necessary*

XIII-4-2 逆滴定法

逆滴定法が適用される条件：

- *キレート生成反応が遅い
- *適当な金属指示薬が見出されていない
- *分析条件の pH では金属イオンが沈殿してしまう（適当な補助錯化剤がない）
- *試料が低濃度のときは、直接滴定が可能でも逆滴定の方が正確

【方法】

試料 (M_1) 溶液に、一定過剰量の EDTA 標準液と指示薬を加え、過量の EDTA を別の金属イオン (M_2) 標準液で滴定する。

*指示薬は M_2 と鋭敏に反応するもの

* $K'_{f M_1} > K'_{f M_2}$ であること

【滴定例】 ステアリン酸カルシウム中のカルシウム (Ca^{2+} : 40.08)

Ca-EBT の発色が不明瞭なため、逆滴定する

*検体 0.5g (灰化して Ca^{2+} を遊離させる)

*0.05mol/L EDTA・2Na 液 25mL

*アンモニウム緩衝液 (pH10.7) 10mL

*EBT 試液

*メチルイエロー試液 (変色を見易くするため加えてある)

◇ 0.05mol/L MgCl_2 標準液で滴定する。 0.05mol/L EDTA・2Na 液 1mL \equiv 2.004 mg

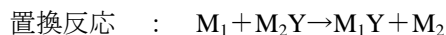
$$\text{Ca 含量 (\%)} = \frac{2.004 \times (25.00 - A)}{0.5 \times 1000} \times 100 \quad (A \text{ は逆滴定値})$$

XIII-4-3 置換滴定法

*目的とする金属イオン (M_1) が、逆滴定のときと同様の条件のとき

【方法】

試料 (M_1) 溶液に、他の金属イオン (M_2) のキレート (M_2Y) を加え、 M_1 と置換反応を行なわせ、遊離した M_1 と当量の M_2 を EDTA 標準液 (Y) で滴定する。



指示薬は M_2 と鋭敏に反応するもの

$K_f'_{M_1} > K_f'_{M_2}$ であること

【滴定例】アスピリンアルミニウム ($\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AlO}_9$) 中のアルミニウムの定量 (部分置換)

試料を溶解、pH3.0 とし、Cu-PAN を指示薬として EDTA で滴定する。

《PAN は Al とはキレートを生成せず、 $K_f'_{Al} > K_f'_{Cu}$ である》

◇◇ 各論参照

XIII-4-4 間接滴定法

EDTA とは直接反応しないもの

*金属イオン (アルカリ金属など)

*無機陰イオン

*有機化合物

これらを金属イオンと定量的に反応（沈殿反応、錯体生成反応、酸化還元反応等）させ、分離した後、過量の金属イオンをキレート滴定する。

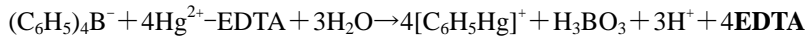
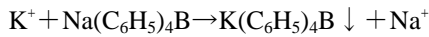
(1) 金属イオン

【Ex. 1】 Na⁺の定量

Na⁺は酢酸ウラニル亜鉛 Zn(CH₃COO)₂・UO₂(CH₃COO)₂ と反応して酢酸ウラニル亜鉛ナトリウム NaZn(UO₂)₃(CH₃COO)₉・6H₂O を沈殿⇔ 過剰の Zn をキレート滴定する。

【Ex. 2】 K⁺、NH₄⁺の定量

これらは、テトラフェニルボロンナトリウムと沈殿を生成する



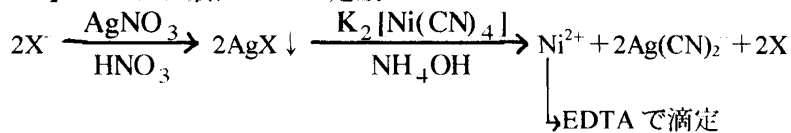
遊離した EDTA を金属標準液で滴定する。

(2) 無機陰イオン

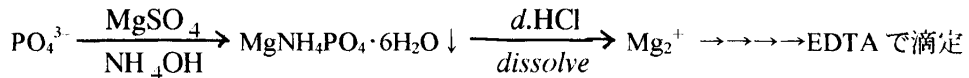
【Ex. 1】 SO₄²⁻の定量



【Ex. 2】 ハロゲン類、SCN⁻の定量

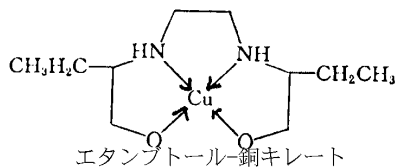
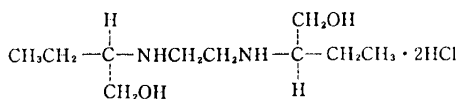


【Ex. 3】 PO₄³⁻の定量



(3) 有機化合物

【Ex.】 エタンブトール塩酸塩 C₁₀H₂₄N₂O₂・2HCl(277.23) (抗結核薬) の定量



* 硫酸銅（一定過剰）を加え、水酸化ナトリウム
アルカリ性とする

* エタンブトール（EB）は水酸化アルカリ性で可溶性銅キレートを形成する

* 過量の Cu^{2+} は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ として沈殿するので、遠心分離で除く

* 上清中の Cu-EB キレートを EDTA で滴定する（要空試験）

pH10.0 アンモニア・塩化アンモニウム緩衝液

指示薬：Cu-PAN

$K_f'(\text{Cu-Y}) > K_f'(\text{Cu-PAN}) > K_f'(\text{Cu-NH}_3) > K_f'(\text{Cu-EB})$

$0.01\text{mol/L EDTA} \cdot 2\text{Na } 1\text{mL} \equiv 2.772 \text{ mg } \text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl}$

【参考】 銅-PAN 試薬の組成

Cu-PAN

PAN 1 g

Cu-EDTA 11.1g

Cu-PAN 試液

Cu-PAN 1 g

Dioxane(1→2) 100mL