

科学先取り岡山コース（大学先取り・化学）

キレート滴定による 金属イオンの定量

ミネラルウォーターの硬度を求める

1、はじめに

高校までの化学では、先人たちの努力により解き明かされた物質や基本的な現象を中心に勉強していることと思います。それ故、覚えなければならないことが数多くあり、うんざりした経験をした人もいるかもしれません。しかし、化学の世界は無限に広がっており、皆さん（筆者も含まれますが）はその **Chemical World** のほんの一部を見ているに過ぎません。近い将来、皆さんが目当たりにする化学の世界には、多くの謎が隠されており、研究を通じてそれらを解き明かしてゆく楽しさを経験するはずですが、それと同時に、いくらもがいても解明できない謎に直面することもあります。そのような時、先人たちの教えが解決へと導いてくれることも多いのです。「温故知新」という言葉がありますが、化学の世界でも全く同じことが成り立ちますので、覚えることが多いからと言って諦めることなく、高校まで覚えておくべきことはしっかりと身につけて欲しいと思います。

さて、社会の中における化学の役割を考えた時、様々な研究分野があります。大きく分けると、

①新しい物質を創製する。

②物質の新たな機能を解明する。

という2つの側面が考えられます。例えば、①の例では有機化学や無機化学といった分野が該当しますし、②では物理化学などの分野が考えられます（現在の化学分野はこれら以外にも様々な分野が存在します）。そして、①と②に共通する基本的な分野も存在します。その一つが分析化学という分野です。新しい物質を合成した際にも、物質の新たな機能を解明する際にも、実際に自分が手にしている試料中に、目的とする物質がどの程度含まれているのかを知る必要があります。そのための適切な手段を考える上で基本的な考え方を提供してくれる、または、新たな方法論を提供してくれるのが分析化学なのです。

本日の実習では、大学レベルで習得する「キレート滴定」という手法を、その背景を学びつつ実験を行いながら体験してもらいます。

2、キレート滴定

2.1 ルイス酸とルイス塩基の反応

「酸」と聞くと、皆さんは何を思い浮かべますか？

これまでに、酸とは

「水に溶けて H_3O^+ (オキソニウムイオン) を生じる物質」

「 H^+ (プロトン) を他に与える物質」

などの表現で学んだはずですが。一方、塩基とは

「水に溶けて OH^- を生じる物質」

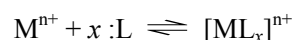
「 H^+ を他から受け取る物質」

などの表現が思い出されると思います。これらの酸・塩基に対する定義はそれぞれ上段がアレーニウス (Arrhenius)、下段がブレンステッド・ローリー (Brønsted-Lowry) によるものです。実は、酸・塩基に関して、以下の表 1 に示すとおり、実に様々な定義があります。

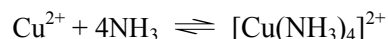
表 1 酸・塩基の定義の比較

| 名称 | 定義 | | 例 | |
|-----------------|--------------------------------|-----------------|------------------------|----------------------|
| | 酸 | 塩基 | 酸 | 塩基 |
| Laboisier | N, P, Sの酸化物 | 酸と反応するもの | SO_3 | NaOH |
| Liebig | 金属と交換可能なHがある | 酸と反応するもの | HNO_3 | NaOH |
| Arrhenius | オキソニウムイオン | 水酸化物イオン | H^+ | OH^- |
| Brønsted-Lowry | プロトン供与体 | プロトン受容体 | H_3O^+ | H_2O |
| | | | H_2O | OH^- |
| Lewis | 電子対受容体 | 電子対供与体 | Ag^+ | NH_3 |
| Ingold-Robinson | 親電子的 (電子対受容体) | 親核的 (電子対供与体) | BF_3 | NH_3 |
| Lux-Flood | 酸化物イオン (O^{2-}) 受容体 | 酸化物イオン供与体 | SiO_2 | CaO |
| Usanovich | 電子受容体 | 電子供与体 | Cl_2 | Na |

本日举行う実験では、ルイス (Lewis) による定義を採用します。つまり、ルイス酸 (金属イオン) を一般に M^{n+} 、ルイス塩基を:L (ただし、「:」は不対電子を表す) としたとき、以下の平衡が成り立ちます。



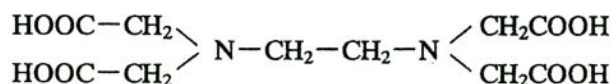
たとえば、銅イオンとアンモニアからテトラアンミン銅(II)イオンが生成する反応もルイス酸・塩基反応に含まれます。



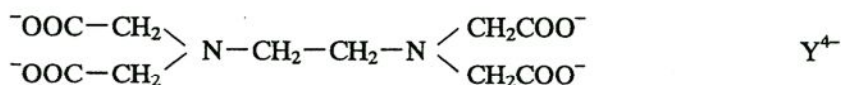
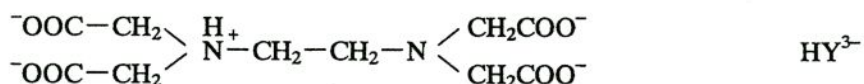
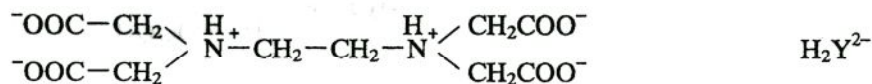
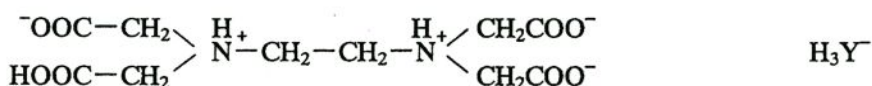
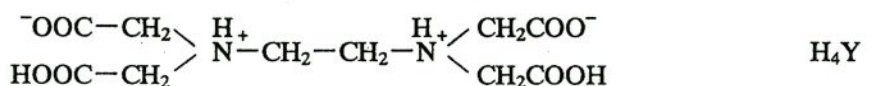
もし金属イオン (M^{n+}) と 1:1 で反応するような塩基があれば、金属イオンの定量に用いることができます。

2.2 キレートとは？

キレートという言葉はギリシャ語の chele（蟹のはさみ）を語源としており、金属イオンを蟹のはさみのような形で包み込んだ化合物をキレート化合物とよびます。キレート化合物では、1つの分子の中で複数の箇所での配位結合を形成するのが特徴です。例えば、本日の実験で用いるエチレンジアミン四酢酸（ethylenediaminetetraacetic acid; EDTA）は以下のような構造を有する四塩基酸で、6つの箇所（2個の窒素と4個のカルボキシル基）がルイス塩基として作用し、金属イオンに配位します。（このように、複数の配位結合点を有する化合物を多座配位子と言います。ちなみに、EDTAの場合、最大で六座配位子となります。）



水溶液中では以下のような両性イオンとして存在し、pHが大きくなるとアルカリ性になるにつれて段階的に解離します。

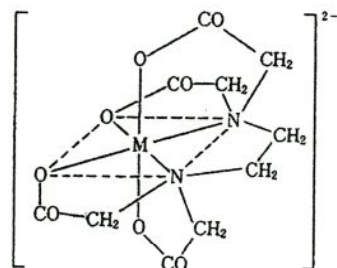


EDTAと2価の金属イオンとの間では以下のように1:1の割合でキレート化合物を形成します。

EDTAと二価金属イオン

(M = Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ 等)

とのキレート錯イオン



以上のようなキレート化合物の生成反応を利用する滴定法をキレート滴定といいます。

2.3 キレート滴定の終点

金属イオン、EDTA、およびキレート化合物の全ては、水中にイオンとして溶解しているため、見た目だけで滴定の終点を決めることは困難であると予想されます。そこで、金属イオンの濃度の変化に応じて鋭敏に変化する**金属指示薬**を用います。金属指示薬とは、遊離の指示薬の色と指示薬が金属イオンと結合した時の色とが明瞭に異なる性質をもった色素であり、多くの場合、指示薬自身もキレート試薬の性質もっています。代表的な指示薬としては、EBT 指示薬、NN 指示薬、Calcein 指示薬、TPC 指示薬などがあります。

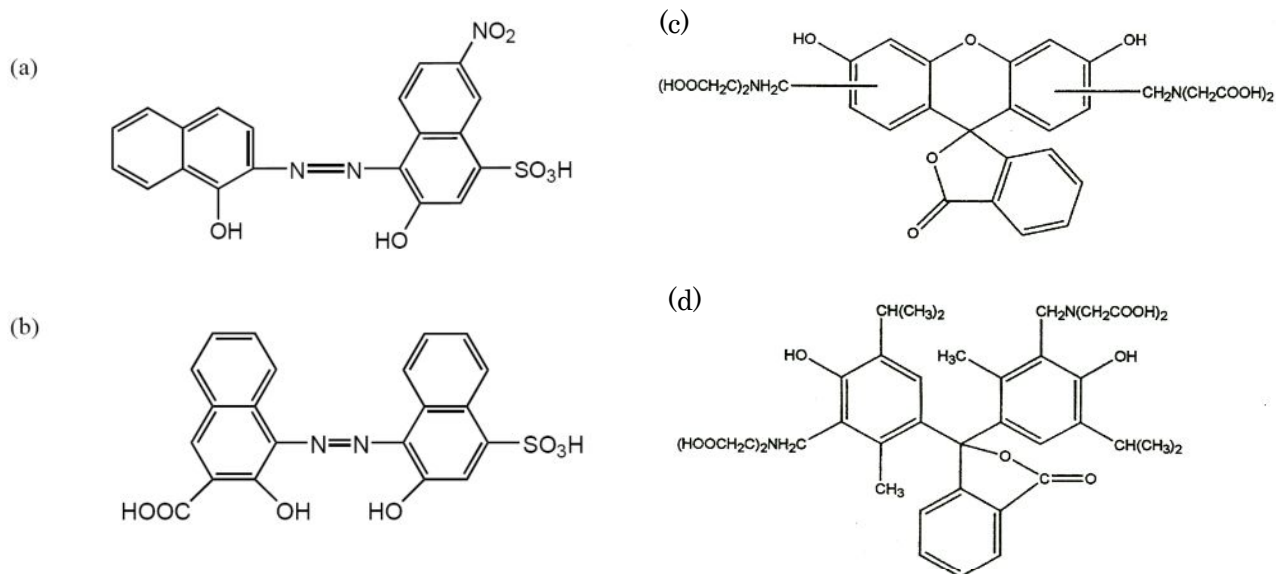


図 指示薬の構造

(a) EBT 指示薬 (Eriochrome black T)

(b) NN 指示薬 (2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoic acid)

(c) Calcein 指示薬 (Bis[N,N-bis(carboxymethyl)aminomethyl]fluorescein)

(d) TPC 指示薬 (Thymolphthalein Complexone)

尚、指示薬の詳細な情報については、参考文献(3)に掲載されています。詳しく知りたい人は調べてみると良いでしょう。

3 実験

重要：実験を行う際には必ず安全メガネを着用すること。特に、塩基性の溶液は目に入ると大変に危険なので、取扱いには十分に注意すること。

3.1 実験の目的

ミネラルウォーター中に含まれる金属イオンの濃度をキレート滴定法によって求める。

3.2 試薬

(調製済みの試薬)

pH10 緩衝液、キレート指示薬 (EBT 指示薬)、ミネラルウォーター、 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ 標準溶液

(自分で調製する試薬)

$0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ 標準溶液

安全ピペッターとホールピペットを用いて、 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ 標準溶液を 10 mL とり 100 mL メスフラスコに入れ、蒸留水で 100 mL とする。

このとき、標準溶液の入った容器に直接ホールピペットを入れると、「標準溶液」としての機能を失うので、必ず他の容器に移してからホールピペットで正確にとること。

$0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$ 滴定溶液

EDTA 二ナトリウム塩 (二水和物、分子量 372.3) を天秤で約 1.4 g とり、ビーカーに入れ、蒸留水で 300 mL とする。

3.3 操作

(1) EDTA 滴定溶液の標定*

(標準試薬を用いて、滴定試薬の濃度を決定する操作のことを標定と言います。)

- ① ホールピペットを用いて、 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ 標準溶液 10 mL をとり、100 mL コニカルビーカーに入れる。
- ② ①の溶液に pH 10 緩衝溶液を駒込ピペットで約 2 mL 加え、更に EBT 指示薬を 5 滴加え、EDTA 滴定溶液で滴定する。
- ③ 赤紫色が完全に青色になった点 (赤味が完全に抜けた点) を終点とする。滴定は最低 3 回行い、調製した EDTA 水溶液の濃度 (mol L^{-1}) を求める。

(2) ミネラルウォーター中の金属イオンの滴定

- ④ ホールピペットを用いて、ミネラルウォーター 50 mL を正確にとり、100 mL のコニカルビーカーに移す。
- ⑤ ④に pH 10 緩衝溶液を駒込ピペットで 2 mL 加えてよく振り混ぜる。更に、EBT 指示薬を 5 滴程度加えて振り混ぜる。
- ⑥ この溶液を(1)で濃度を求めた EDTA 滴定溶液で滴定する。滴定は 3 回以上行い、滴定値の平均を求める。

(注) EDTA を少量加えただけで色の変化が認められる場合には、④のミネラルウォーターの量を増やし

てみる。このとき、EBT の量も増やすと色の変化が見やすくなる。

(3) ミネラルウォーター中に含まれる金属イオンの濃度を mol L^{-1} 単位で求める。

*発展学習

・カルシウムとマグネシウムの濃度

今回は、ミネラルウォーター中に含まれる多価金属イオンの濃度を求めてもらいました。しかし、ミネラルウォーター中に含まれる金属イオンは様々で、それぞれの金属イオンがどの程度溶けているのかを分析する必要もあります。例えば、市販されているミネラルウォーターの成分表を見ると、各金属イオンそれぞれについて濃度が表示されているのがわかります。それでは、金属イオン毎の濃度をキレート滴定により求める方法はないのでしょうか。

考え方を簡単に述べますと、調べたい金属イオン以外のイオンを遮蔽するための操作が必要になります。例えば、目的とする金属イオン以外のイオンを全て沈殿させてしまう、或いは、何らかの方法で分離する必要があります。しかし、この操作は皆さんが考えているよりも複雑で、1種類の金属イオンだけを残して他を遮蔽することは非常に困難です。

Ca^{2+} と Mg^{2+} のみが溶けている溶液については、他方を遮蔽することで、それぞれの濃度を知ることが可能です。この方法は市販のテキストなどにも掲載されています。時間があつたら、科学先取りでも解説します。

・硬度

硬度と一言と言っても様々な定義がありますが、我が国における一般的な値は、1 L の水中に含まれるカルシウムとマグネシウムイオンの全てが炭酸カルシウム (CaCO_3) であると仮定したときの質量と定義されます。今回の実験で皆さんが行った実験から、硬度を求めて、ラベルに表示されている値と同じになるかどうか調べてみましょう。

参考文献

- (1) ミースラー・タール 著、脇原他 訳 「無機化学 I」 丸善
- (2) 米沢剛至 著 「ちょっとやってみようかな化学」 日本評論社
- (3) 全国高校化学グランプリ 2004 二次選考問題 (<http://gp.csj.jp/>)