

銅イオン選択性電極を用いたキレート滴定

分野

一般分析化学；金属、電気めっき；製薬業界；水、廃水；鉱物資源、セメント

キーワード

滴定；キレート滴定；電位差滴定；6.0502.140；イオン選択性電極、Cu ISE；銅；ブランチ1；ブランチ2；ブランチ4；ブランチ10；ブランチ15

概要

本報では金属イオンのキレート滴定、電位差滴定について記述します。滴定の終点検出には、銅イオン選択性電極を用います。電極はキレート物質と直接応答しないので、対応する銅錯体を溶液に添加します。この電極を用いれば、水の硬度を定量することや、電気めっき液や金属塩、鉱物、鉱石中の金属濃度を分析することが可能です。以下の金属イオンが定量できます：

Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+}

装置

- METモードのある滴定装置
- 10 mLのビュレット
- スターラ
- サンプルプロセッサ（オプション）
- 洗浄および廃水除去用のポンプ（オプション）

電極

イオン選択性電極、Cu	6.0502.140
LL イオン選択性電極用参照電極	6.0750.100

試薬

- エチレンジアミン四酢酸、 Na_2EDTA
- 炭酸カルシウム、 $CaCO_3$

- 硫酸銅、 $CuSO_4$
- エチレンジアミン四酢酸二アンモニウム銅塩、 $Cu(NH_4)_2EDTA$
- 脱 CO_2 蒸留水

緩衝液によって、以下の試薬がすべて必要とはかぎりません：

- 酢酸ナトリウム
- 氷酢酸
- 塩化アンモニウム、 NH_4Cl
- アンモニア、 $w(NH_3) = 28\%$
- 水酸化ナトリウム
- ホウ酸、 H_3BO_3

溶液

逆滴定用滴定液	$c(CuSO_4) = 0.1 \text{ mol/L in } H_2O$ できれば、この溶液は試薬メーカーから購入すること
EDTA滴定液	$c(Na_2EDTA) = 0.1 \text{ mol/L in } H_2O$ If possible this solution should be bought from a supplier
補助液	$c(Cu(NH_4)_2EDTA) = 0.1 \text{ mol/L in } H_2O$ できれば、この溶液は試薬メーカーから購入すること
酢酸緩衝液	酢酸ナトリウム123 gを計量して1 Lのフラスコに入れ、純水で溶かします。氷酢酸86 mLを添加してよく混合し、純水を加えて1 Lにします。
アンモニア緩衝液	NH_4Cl を54 g計量して1 Lのフラスコに入れ、純水で溶かします。313 mL $w(NH_3) = 28\%$ を添加してよく攪拌し、純水を加えて1 Lにします。
アルカリ性ホウ酸緩衝液	$NaOH$ を40 g計量して1 Lのフラスコに入れ、約500 mLの純水で溶かします。その後、この溶液に65 gの H_3BO_3 を溶かします。

常温まで冷却した後、混合液に純水を加えて1 Lにします。

標準溶液

炭酸カルシウム	CaCO ₃ を140°Cのオープンでひと晩乾燥させ、デシケーター内で2時間以上熱を放冷します。
---------	---

サンプル前処理

サンプル前処理は必要ありません。

分析

力価

100~200 mgの乾燥CaCO₃を0.1 mgの精度で計量して滴定ビーカーに入れ、20 mLの蒸留水で懸濁します。攪拌しながら、 $c(\text{HCl}) = 5.0 \text{ mol/L}$ をCaCO₃が完全に溶けるまで滴下します。蒸留水30 mLとアンモニア緩衝液5 mL、補助液1 mLを加えた後、溶液を $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ で、最初の当量点を過ぎるまで滴定します。

逆滴定の場合、さらに $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ の力価を測定します。したがって、標準の $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 10 mLを50 mLの蒸留水で希釈し、緩衝液10 mLを添加してから、溶液を $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ で、最初の当量点を過ぎるまで滴定します。

直接滴定

必要に応じて、サンプルをあらかじめ $\text{pH} = 5 \sim 7$ に中性化しておきます。それから緩衝液 ($\text{pH} = 10$) 5 mLと補助液1 mLをサンプル溶液に添加します。攪拌しながら30秒待ち、それから溶液を $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ で、最初の当量点を過ぎるまで滴定します。この方法で以下の金属が測定できます：

- ・アルカリ性ホウ酸緩衝液を用いて、水の全硬度 (Ca + Mg)
- ・ $\text{pH} = 10$ のアンモニア緩衝液を用いて、Ca、Mg、Ba、Sr、Co、Ni、Pb、Zn

逆滴定

サンプル溶液に、酢酸緩衝液5 mLと $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ を多めに添加します。攪拌しながら3分以上待ち、過剰なEDTAを $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ で、最初の当量点を過ぎるまで滴定します（待ち時間30秒固定のMET Uモード）。このメソッドは、錯体形成速度の遅い金属イオンに利用できます。

- ・ $\text{pH} = 4.7$ の酢酸緩衝液では、Al、Bi、Feの測定が行えます。

パラメータ

力価

Mode	MET U
Pause	30 s
Stirrer speed	8
Volume. increment	100 μL
Signal drift	50 mV/min
Max. waiting time	26 s
EP criterion	30 mV
EP recognition	greatest

直接滴定

Mode	MET U
Pause	30 s
Stirrer speed	8
Volume. increment	100 μL
Signal drift	50 mV/min
Max. waiting time	26 s
EP criterion	30 mV
EP recognition	greatest

逆滴定

Mode	MET U
Pause	3 min
Stirrer speed	8
Volume. increment	100 μL
Signal drift	50 mV/min
Min. waiting time	30 s
Max. waiting time	30 s
EP criterion	5 mV
EP recognition	all

アプリケーションによっては、滴定速度が速くなるようパラメータを改良してもかまいません。鉄についてはAN-T-107を、アルミニウムについてはAN-T-103を、ビスマスについてはAN-T-105を参照してください。

計算

力価

$$\text{Titer EDTA} = \frac{m_s}{V_{EP1} \times c_{Na_2EDTA} \times M_{CaCO_3}}$$

m_s : 乾燥 $CaCO_3$ のサンプル量 (mg)

V_{EP1} : 最初の当量点までの滴定剤消費量 (mL)

c_{Na_2EDTA} : 滴定剤の濃度 (mol/L) ; ここでは
 $c(Na_2EDTA) = 0.1 \text{ mol/L}$

M_{CaCO_3} : $CaCO_3$ のモル質量、100.089 g/mol

$$\text{Titer } CuSO_4 = \frac{V_{EDTA} \times f_{EDTA}}{V_{EP1}}$$

V_{EDTA} : 添加した過剰 $c(Na_2EDTA) = 0.1 \text{ mol/L}$ の量 (mL)

f_{EDTA} : EDTA溶液の力価

V_{EP1} : 最初の当量点までの滴定剤消費量 (mL)

直接滴定

$$\beta_{Me} = \frac{V_{EP1} \times M_{Me} \times c_{Na_2EDTA}}{V_s}$$

β_{Me} : サンプル中の測定対象物質の含有量 (g/L)

V_{EP1} : 最初の当量点までの滴定剤消費量 (mL)

M_{Me} : 測定対象物質のモル質量 (g/mol)

c_{Na_2EDTA} : 滴定剤の濃度 (mol/L) ; ここでは
 $c(Na_2EDTA) = 0.1 \text{ mol/L}$

V_s : サンプル量 (mL)

逆滴定

$$\beta_{Me} = \frac{(V_{EDTA} - V_{EP1}) \times c_{CuSO_4} \times M_{Me}}{V_s}$$

β_{Me} : サンプル中の測定対象物質の含有量 (g/L)

V_{EDTA} : 添加した過剰 $c(Na_2EDTA) = 0.1 \text{ mol/L}$ の量 (mL)

V_{EP1} : 最初の当量点までの滴定試薬消費量 (mL)

c_{CuSO_4} : 滴定試薬の濃度 (mol/L) ; ここでは
 $c(CuSO_4) = 0.1 \text{ mol/L}$

M_{Me} : 測定対象物質のモル質量 (g/mol)

V_s : サンプル量 (mL)

測定例

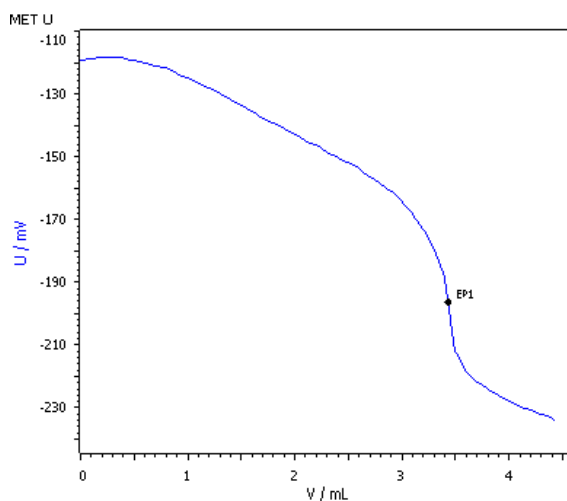


図1：牛乳に含まれるカルシウムの滴定曲線（直接滴定）

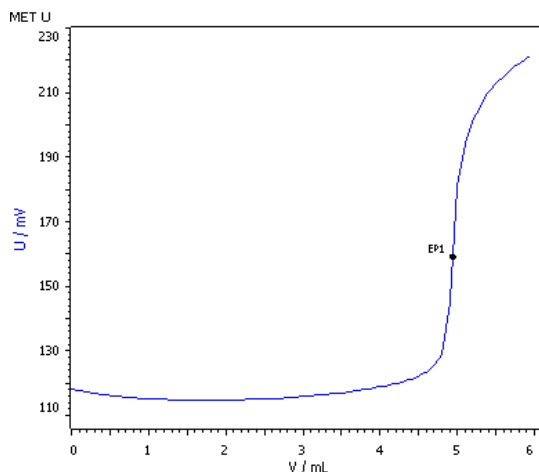


図2：水溶液に含まれる鉄の滴定曲線（逆滴定）

考察

概評

- 錯体形成定数（通常は $\log K_f$ ）が大きくなればなるほど、錯体はより安定します。プロトン（酸）が、錯化剤との反応において金属イオンとの競争になるので、効果的な錯体形成定数は一般的にプロトン（酸）によって下げられます。経験的に以下のルールが適用されます：
 - 錯体形成定数が10以下の金属は、アルカリ性溶液を用いて滴定します。
 - 錯体形成定数が15以上の金属は、弱酸性溶液中で滴定しなければなりません。
- $(Fe^{3+} \text{ と } Bi^{3+} \text{ は } pH = 2 \text{ でも滴定できます})$
- 錯体形成定数表が付録に掲載されています。

- Cu ISEの表面は、メトロームのポリッシングセット (製品番号6.2802.000)で時々磨かなければなりません。
- 強酸性あるいは強アルカリ性のサンプル溶液は先に中性化しておくか、緩衝液を余分に添加しなければなりません (pHをチェック)。
- 錯体形成定数の高いイオンの場合、単調滴定 (MET モード) で待ち時間を固定したほうが、よりよい滴定曲線が得られます。
- 錯滴定では、同一溶液中に含まれる複数の金属イオンは同時測定できません。
- 通常、水の全硬度の滴定では当量点が2つ現れます。最初の当量点は正確な結果に結びつかないので、計算は2つめの当量点で行わなければなりません。サンプルチェンジャーを用いていて、pH値も測定しなければならない場合は、ホウ酸緩衝液の使用が推奨されます。アンモニア緩衝液から放出されたアンモニアによって、サンプルのpH値が正確に測定できない場合があるためです。
- 滴定ピーカー内のアルミニウムの総量が15 mgを超えてはいけません (イオン選択性電極に過剰に負荷を与えるため)。およそ20回の滴定ごとに、あるいは終点での電位上昇がフラットになってきたら、銅イオン選択性電極の表面をポリッシングセットで磨かなければなりません。
- 酸同様、Mgイオンの場合、遊離Cuイオンの量が増加させられないので、溶液にアンモニアを添加します。これで、比較的安定な銅テトラアミン錯体が形成されます。CuEDTAの安定度定数が低くなり、遊離Cuイオンが増加します。
- 滴定の当量点では、錯化剤は、測定する金属イオンの量に等しい量が存在し、したがって遊離Cuイオンの濃度が錯体形成定数の値まで下がります。さらに錯化剤を添加すると、Cu²⁺濃度が低下するため、平衡がさらに左に移動します。このようなCuイオンの濃度変化で、電位差滴定曲線のベースができあがります。

参考文献

- Schwarzenbach, G. / Flaschka, H.
Die komplexometrische Titration
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1965)
- Ross, J.W. / Frant, M.S.
Chelometric indicator titrations with the solid-state cupric ion selective electrode
Anal.Chem. 41, (1969) 1900 - 1902
- Baumann, E.W. / Wallace, R.M.
Cupric-selective electrode with copper(II)-EDTA for end point detection in chelometric titrations of metal ions Anal.Chem. 41, (1969) 2072 - 2074

筆者

Competence Center Titration

Metrohm International Headquarters

付録

様々な金属および錯化剤の重要な錯体形成定数 (log Kf) をいくつか、以下に示します。

Metal ions	EDTA	NTA	DCTA	DIGITA	DTPA
Ca ²⁺	10.7	6.4	13.2	11.0	10.9
Mg ²⁺	8.7	5.4	11.0	5.2	/
Sr ²⁺	8.6	5.0	10.5	8.5	/
Ba ²⁺	7.8	4.8	8.6	8.4	/
Mn ²⁺	13.8	7.4	17.4	12.3	15.6
Fe ²⁺	14.3	8.8	/	11.8	16.0
Fe ³⁺	25.1	15.9	29.3	/	27.9
Co ²⁺	16.3	10.4	19.6	12.3	19.3
Cu ²⁺	18.8	13.0	22.0	17.8	21.5
Ni ²⁺	18.6	11.5	/	11.8	20.2
Zn ²⁺	16.5	10.7	19.3	12.9	18.6
Cd ²⁺	16.5	9.8	19.0	16.1	19.3
Pb ²⁺	18.0	11.4	20.3	11.8	18.9
Hg ²⁺	21.8	/	25.0	23.2	26.7
Al ³⁺	16.1	/	18.3	/	/
Bi ³⁺	27.9	/	/	/	/

略語：

EDTA エチレンジアミン四酢酸 Nitrilo

NTA ニトリロ三酢酸

DCTA trans-ジアミノシクロヘキサン四酢酸

DIGITA ビス (アミノエチル) グリコールエーテル四酢酸

DTPA ジエチレントリアミン五酢酸

www.metrohm.jp

 **Metrohm**
メトロームジャパン株式会社

本社 〒143-0006
東京都大田区平和島 6-1-1
東京流通センター アネックス 9F
TEL 03-4571-1743 (タイトルション部)
FAX 03-3766-2080
大阪支店 〒541-0047
大阪市中央区淡路町 3-1-9
淡路町ダイビル 5 階 502C
TEL 06-4560-5881 FAX 06-6232-2312
e-mail metrohm.jp@metrohm.jp