

Application Bulletin 101/4 e

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 純水

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のオーブ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

滴定液のファクター標定

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の純水で懸濁させます。攪拌しながら、c(HCl) = 5.0 mol/LをCaCO₃が完全に溶けるまで添加します。純水30 mLとアンモニア緩衝液5 mL、Cu-EDTA溶液1 mLを加えた後、溶液をc0.1mol/L EDTA滴定液で、最初の終点を過ぎるまで滴定します。

逆滴定の場合、さらにc(CuSO₄) = 0.1 mol/Lのファクターを標定します。したがって、0.1mol/L EDTA滴定液 10 mLを50 mLの純水で希釈し、緩衝液10 mLを添加してから、溶液を逆滴定用滴定液 c(CuSO₄) = 0.1 mol/Lで、最初の終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pH = 5~7に中和させておきます。それからアンモニア緩衝液(pH=10) 5 mLとCu-EDTA溶液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0.1mol/L EDTA滴定液で、最初の終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)
- ・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0.1 mol/L EDTA滴定液を既知過剰量を添加します。3分間攪拌させたあと、過剰となったEDTAを0.1mol/L CuSO₄溶液で最初の終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、キレート生成速度の遅い金属イオンに利用できます。

- ・pH = 4.7の酢酸緩衝液では、Al、Bi、Feの定量が行えます。

パラメータ

ファクター標定

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

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

一部のアプリケーションでは、より高速な滴定を可能にするように変更されたパラメーターを使用することができます。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

ファクター標定

$$\text{Titer EDTA} = \frac{m_s}{V_{EP1} \times c_{\text{Na}_2\text{EDTA}} \times M_{\text{CaCO}_3}}$$

m_s : 乾燥 CaCO_3 のサンプル量 mg

V_{EP1} : 最初の終点までの滴定量 mL

$c_{\text{Na}_2\text{EDTA}}$: 滴定液濃度 mol/L ; ここでは
 $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$

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

$$\text{Titer CuSO}_4 = \frac{V_{\text{EDTA}} \times f_{\text{EDTA}}}{V_{EP1}}$$

V_{EDTA} : 添加した過剰 $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ の量
(mL)

f_{EDTA} : EDTA溶液のファクター

V_{EP1} : 最初の終点までの滴定量 mL

直接滴定

$$\beta_{\text{Me}} = \frac{V_{EP1} \times M_{\text{Me}} \times c_{\text{Na}_2\text{EDTA}}}{V_s}$$

β_{Me} : サンプル中の測定対象物質の濃度 g/L

V_{EP1} : 最初の終点までの滴定量 mL

M_{Me} : 測定対象物質のモル質量 g/mol

$c_{\text{Na}_2\text{EDTA}}$: 滴定液濃度 mol/L ; ここでは
 $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$

V_s : サンプル分取量 mL

逆滴定

$$\beta_{\text{Me}} = \frac{(V_{\text{EDTA}} - V_{EP1}) \times c_{\text{CuSO}_4} \times M_{\text{Me}}}{V_s}$$

β_{Me} : サンプル中の測定対象物質の濃度 g/L

V_{EDTA} : 添加した過剰 $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.1 \text{ mol/L}$ の量
mL

V_{EP1} : 最初の終点までの滴定量 mL

c_{CuSO_4} : 滴定液濃度 mol/L ; ここでは
 $c(\text{CuSO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$

M_{Me} : 測定対象物質のモル質量 g/mol

V_s : サンプル分取量 mL

測定例

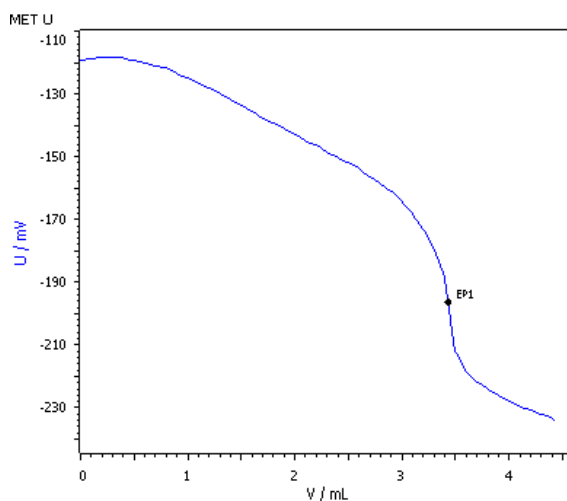


図1：牛乳に含まれるカルシウムの滴定曲線（直接滴定）

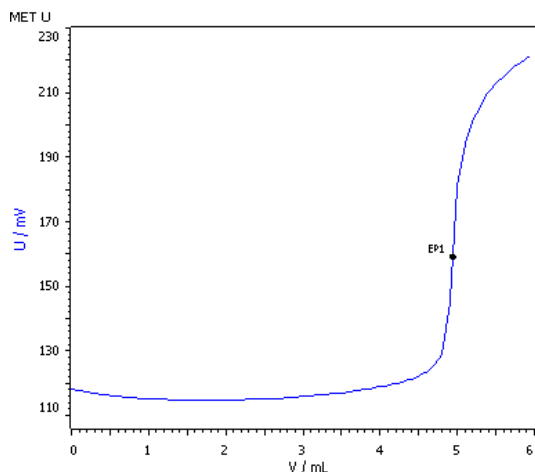


図2：水溶液中に含まれる鉄の滴定曲線（逆滴定）

コメント

注意点

- キレート生成定数（通常は $\log K_f$ ）が大きくなればなるほど、キレート錯体はより安定します。プロトン（酸）が、キレート物質との反応において金属イオンとの競合になるので、効果的なキレート生成定数は一般的にプロトン（酸）によって低下します。次の経験則が適用されます：
 - キレート生成定数が10以下の金属イオンは、アルカリ性溶液中で滴定します。
 - キレート生成定数が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。
- $(\text{Fe}^{3+}$ と Bi^{3+} は $\text{pH} = 2$ でも滴定できます)
- キレート形成定数表が付録に掲載されています。

- CuISEの応答膜表面は、メトロームのポリッシングセット (製品番号6.2802.000)で時々研磨しなければなりません。
- 強酸性または強アルカリ性のサンプル溶液は、最初に中和を行うか、さらに緩衝液を追加する必要があります (pHをチェックしてください)。
- キレート生成定数の高い金属イオンの場合、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。
- キレート滴定では、同一溶液中に含まれる複数の金属イオンは同時定量できません。
- 通常、水の全硬度の滴定では終点が2つ現れます。最初終点は正確な結果が得られないので、濃度計算は2つめの終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、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をお勧めします。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。
- 滴定ビ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)。概ね20回の滴定ごとに、あるいは終点での電位上昇がなだらかになってきたら、銅イオン選択性電極の応答膜表面をポリッシングセットで研磨することをお勧めします。
- 遊離Cuイオンの量を増やすことができないMgイオンの場合の補助試薬として、アンモニアが溶液に添加されます。それは比較的安定したCu-テトラミン錯体を形成します。CuEDTAのキレート定数は低下し、利用可能な遊離Cuイオンが増加します。
- 滴定の終点では、キレート物質は、定量する金属イオンの量に等しい量が存在します。したがって遊離Cuイオンの濃度がキレート生成定数の値まで低下します。さらにキレート物質を添加すると、Cu²⁺濃度が低下するため、平衡がさらに左に移動します。これらのCuイオンの濃度変化は、電位差滴定曲線の基礎を形成します。

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

様々な金属およびキレート物質の重要なキレート生成定数 (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



メトロ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 (タイトレーション部)

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 050-4561-3140 FAX 06-6232-2312

e-mail metrohm.jp@metrohm.jp