

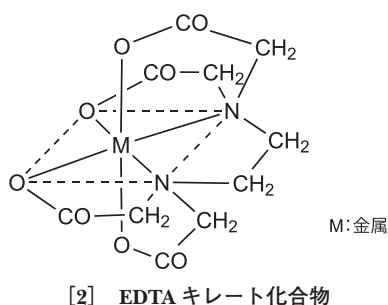
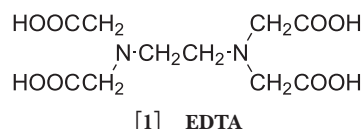
キレート試薬とキレート滴定

1 はじめに

キレート試薬とは、金属イオンへの配位により金属を含んだ環状構造（キレート環）を形成する有機化合物である。今日、キレート試薬は生活の様々な場面で用いられている。例えば、化学工業の分野では、硬水中のカルシウムやマグネシウムイオンと結合し、石鹸やシャンプーの効果を高めるために利用されている。また、医療の分野では、体内の有害な重金属イオンと結合し、排出を促進することで重金属中毒の治療に利用されている。

キレート試薬は分析化学の分野でも多岐にわたって使用されている。例えば、金属の分離操作や比色定量において金属の選択的マスク剤として、ポーラログラフやクロマトグラフ、イオン交換分析における補助剤や比色定量試薬として使用されている。分析化学における代表的なキレート試薬は、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）である [1]。EDTA は、様々な金属イオンと 1:1 のキレート化合物 [2] を生成するため、金属イオンの定量によく用いられる。

本稿では、キレート試薬を用いたキレート滴定の原理¹⁾について実例を挙げ説明する。



2 キレート滴定

2.1 EDTA

キレート滴定について、EDTA を例に原理を説明する。EDTA は、[1] に示す構造の四塩基酸で、分析用試薬として多用される二ナトリウム塩は、適度の溶解性を示し、潮解性、吸湿性などを示さず、保存、取扱いに便利である。EDTA は以下の三つの特徴を持つ²⁾。①アルカリ塩は水に溶け、無色の液体となる。②2 価以上の金

属イオンと安定的な水溶性の錯化合物を生成し、その多くは無色である。③ EDTA と金属イオンの結合比は金属イオンの電荷に関係なくほとんどすべての場合 1:1 である。

また、EDTA と金属イオンの結合は非常に強く、解離しにくいいため、EDTA と金属イオンの反応は定量的に進むと考えられる。このことがキレート滴定の基礎となっている。すなわち、金属イオンに対して、当量点までに加えた EDTA の量から金属イオンの量を求めることができる。

2.2 キレート安定度定数

キレート滴定において、キレート試薬と金属イオンの結合の強さが重要である。その結合力の強さを示す目安となる数値として、キレート安定度定数がある（表 1）。例えば、亜鉛イオンと EDTA との結合を考える時、そのキレート生成反応は EDTA を Y^{2-} で示すと、次式のよう

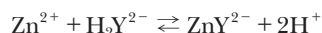


表 1 キレート安定度定数（生成定数） $\log K_{ML}$

金属	EDTA	GEDTA ^{※1}	NTA ^{※2}	CyDTA ^{※3}
Ca^{2+}	15.98	11.00	6.41	12.50
Mg^{2+}	8.69	5.21	5.46	10.32
Ni^{2+}	18.62	13.60	11.54	19.40
Fe^{2+}	14.33	11.92	8.84	16.27
Zn^{2+}	16.50	14.50	10.66	18.67

※1 GEDTA：グリコールエーテルジアミン四酢酸

※2 NTA：ニトリロ三酢酸

※3 CyDTA：1,2-シクロヘキサレンジアミン四酢酸

亜鉛イオン濃度の減少量は、平衡がどれほど右辺に偏るかということで定まるが、平衡が右辺に偏るほど H^+ が多く放出され、pH が低下する。そこで、pH の低下の度合を測定することで、キレート生成反応の進行度合を評価できる。すなわち、平衡が右辺に偏るほど、生成したキレート化合物は安定であり、これを定量的に表したものが安定度定数である。この数値が 8 より大きい時、アルカリ性条件下では、多くの場合に定量的に錯化合物を形成する。しかし、中性や酸性においてはこの数値をそのまま利用することはできず、その pH におけるキレート化合物の解離状態を考慮した「条件安定度定数³⁾」が便利である。キレート化合物の酸解離状態を

表2 酸解離定数

pKa	EDTA	GEDTA	NTA	CyDTA
a1	1.99	2.00	1.89	2.43
a2	2.67	2.68	2.49	3.52
a3	6.16	8.85	9.73	6.12
a4	10.26	9.46	—	11.70

る数値としては、酸解離定数がある（表2）。なお、加水分解しやすい金属、重合しやすい金属は数値のみからは判定できないので注意を要する。

2・3 金属指示薬

キレート滴定が今日のように普及した最大の要因は金属指示薬の発達にあるといっても過言ではない。金属指示薬は、金属イオン濃度の変化に応じて鋭敏に変色する性質を示す色素であることから、滴定の当量点前後における金属イオン濃度の変化を評価できる。

金属指示薬の特徴は、色素自身の色と、色素が金属イオンとキレート化合物を生成した場合の色が異なる性質を利用して水溶液中の遊離金属イオンの濃度を決定できる点である。金属指示薬はその分子内に金属イオンとキレート化合物を生成する能力をもった配位基を備えており、一種のキレート試薬である。そして、金属指示薬が金属イオンと安定なキレート化合物を生成し、かつ指示薬としての正常な変色を示すのは一定のpH領域に限られる。キレート滴定は、金属イオンに対するキレート試薬と金属指示薬とのキレート生成反応の競争であるため、滴定の条件で適当な条件安定度定数をもった金属指示薬の選択が必要となる。

3 キレート滴定の実例

キレート滴定の応用実例として、JIS工業用水試験法としても採用されている水の硬度測定、すなわち Ca^{2+} と Mg^{2+} の分別定量法について紹介する¹⁾²⁾。

まず、全硬度を測定する。検水100 mLを中和し、緩衝液を用いpH 10とし、エリオクロムブラックT（BT指示薬）を指示薬として用いEDTA標準液で滴定し、全硬度を求める。重金属の存在が予測される場合はシアン化カリウムまたは硫化ナトリウムを加えてマスキングする。終点の変色は赤→青で、赤味が完全に消失した点を終点とする。pH 10においては、 Ca^{2+} と Mg^{2+} は一緒に滴定される。

全硬度を測定する場合、検水中のMg濃度が低いとBT指示薬の変色が鈍くなる。このような場合はMg-EDTAを少量添加することで、変色が鋭敏になる。これは、 Mg^{2+} が全く存在しない場合、 Ca^{2+} 滴定におけるBT指示薬の変色は非常に不明瞭であるのに対し、Mg-EDTAを添加することにより、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を同時に滴定する

ような結果となるため、 Mg^{2+} に対するBT指示薬の鋭敏な変色によるものである。 Mg^{2+} を3～10 % 添加することで十分な効果を得られる²⁾。

次に、Ca硬度を測定する。検水100 mLを中和した後、pH 12～13とし、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸（NN指示薬）を指示薬として用いEDTA標準液で滴定し、Ca硬度を求める。終点の変色は赤→青である。このpHでは Mg^{2+} が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ となってEDTAと反応しないため Ca^{2+} のみが定量される。

このほかに、 Ca^{2+} と Mg^{2+} の分別滴定の主な方法としては、以下の五つの方法が挙げられる。① Ca^{2+} をシュウ酸塩などによって沈殿分離し、沈殿中の Ca^{2+} またはろ液中の Mg^{2+} を滴定する。② Mg^{2+} を沈殿させ、沈殿を分離し、あるいは分離しないまま液または懸濁液中の Ca^{2+} を滴定する。③グリコールエーテルジアミン四酢酸（GEDTA）を滴定試薬として Ca^{2+} のみ選択滴定する。④ Ca^{2+} をマスキングして Mg^{2+} のみ滴定する。⑤イオン交換樹脂で両成分を分離した後に滴定する。

②の方法はCaと比較して大量のMgが共存する場合に適し、③の方法では、Caに選択的な指示薬の選択が重要となる。それぞれの特徴を理解することで精度良く Ca^{2+} と Mg^{2+} を分別定量することができる。

4 おわりに

古くから分析化学の分野でキレート試薬を用いたキレート滴定は、金属イオン定量の定法として研究され、今日では様々な滴定法が確立されている。キレート滴定の原理を理解し、キレート試薬、指示薬やpHといった滴定の条件を適正に選択することで精度良く金属イオンを定量することができる。キレート滴定で困った時、本稿が解決の一助となれば幸いである。

文 献

- 1) 上野景平：“キレート滴定法”，（1965），（南江堂）。
- 2) 上野景平：“キレート滴定”，（1989），（南江堂）。
- 3) 上野景平：“入門キレート化学”，（1969），（南江堂）。

〔株式会社同仁化学研究所 栢多 利博〕