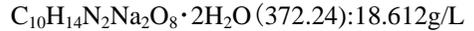


XIII-5 標準液の調製と標定

(1) 0.05mol/L エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム液



【調製】 EDTA・Na₂ 19g を水に溶かして 1000mL とする。 **ポリエチレン瓶に保存する!**

【標定】 一次標準物質：金属亜鉛 Zn (65.41)

Zn 0.8g (精秤)

d.HCl 12mL (Zn の溶解： $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2 \uparrow$)

臭素試液 5滴 (H₂ を HBr として捕集する)

加温して溶解後、煮沸して Br₂ を除き、水を加えて 200mL とする (=ZnCl₂液)。

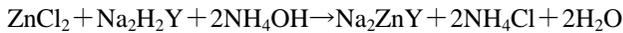
ZnCl₂液 20.00mL

NaOH (1→50) 中和量

NH₃/NH₄Cl 緩衝液 (pH10.7) 5.0mL

EBT・NaCl 0.04g

調製した 0.05mol/L EDTA・Na₂ 液で滴定 (赤紫色→青色)



$$0.05mol/L \text{ EDTA} \cdot Na_2 \text{ 液 } 1mL \equiv 3.271 \text{ mg Zn}$$

Ex. Zn の秤量値を w g、滴定値を v mL、factor を f とすれば、

$$3.2705 \times v \times f = \frac{w}{10} \times 1000 \quad \therefore f = 30.576 \times \frac{w}{v}$$

(2) 0.05mol/L 塩化マグネシウム液 (MgCl₂・6H₂O : 203.30、10.165g/L)

EDTA 標準液を用いたときの逆滴定に用いる。

【調製と標定】

* MgCl₂・6H₂O 10.2g を煮沸冷却水に溶かして 1000mL とする

* 標定は 0.05mol/L EDTA 液を用いる二次標定

調製した塩化マグネシウム液の一定量を EDTA 液で滴定

(3) 0.05mol/L 酢酸亜鉛液 (Zn(CHCOO)₂・2H₂O : 219.53、10.977g/L)

EDTA 標準液を用いたときの逆滴定に用いる。

【調製と標定】

* $\text{Zn}(\text{CHCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 11.1g を水 40mL、希酢酸 4mL に溶かし、水を加えて 1000mL

* 標定は 0.05mol/L EDTA 液を用いる二次標定

EDTA 液の一定量を調製した酢酸亜鉛液で滴定

XIII-6 キレート滴定法各論

局方で用いられているキレート滴定法の例（教科書 p.168、表 5・3・3）：

Al：アスピリンアルミニウム、乾燥水酸化アルミニウムゲル (Al_2O_3)

硫酸アルミニウムカリウム（ミョウバン） $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

スクラルファート（シヨ糖硫酸エステルアルミニウム塩）

Ca：グルコン酸 Ca、沈降炭酸 Ca、パントテン酸 Ca、ポリスチレンスルホン酸 Ca、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

ステアリン酸 Ca、 CaCl_2 、乳酸 Ca、 CaO 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、リングル液 (CaCl_2)

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、スルホプロモフタレインナトリウム（純）、炭酸マグネシウム（純、酸化 Ca として）、酢酸ナトリウム（純）

Mg：ケイ酸 Mg、 MgO 、炭酸 Mg、硫酸 Mg、フェノバリン・マグネシア散、ステアリン酸 Mg、酢酸ナトリウム（純）

Zn： ZnO 、亜鉛華軟膏、 ZnSO_4 、 ZnCl_2 、 ZnSO_4 点眼液、チンク油 (ZnO)

Bi：次硝酸ビスマス、次没食子酸 Bi

その他：デキストラン硫酸エステルナトリウム イオウ 5、同イオウ 18（イオウ含量）、エタンプトール塩酸塩（間接滴定）、常水（総硬度測定）

XIII-6-1 金属イオンの定量

(1) カルシウム ($K_f = 7.08 \times 10^{10}$ 、 $K_{sp} = 5.47 \times 10^{-6}$)

下限の pH=7.7 上限の pH=12.4（事実上制限なし）

指示薬：NN, (EBT)

【滴定例 1：直接滴定】沈降炭酸カルシウム CaCO_3 (100.09)：制酸薬

* 試料 0.12g(精秤)を水 20mL、希塩酸 3mL に溶解 ($\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$)

* 水 80mL、 $\text{KOH}(1 \rightarrow 10)$ 15mL、NN 指示薬 0.05g を加え、0.05mol/L EDTA $\cdot\text{Na}_2$ で滴定する（赤紫→青）

0.05mol/L EDTA $\cdot\text{Na}_2$ 液 1mL \equiv 5.004 mg CaCO_3

酒石酸*(1→5) 3 mL *マスキング剤

2,2',2''-ニトリトリエタノール*(3→10) 10mL Mg(OH)₂ ↓を防ぐことにより Ca²⁺の共沈を防ぐ

8mol/L KOH 10mL

0.01mol/L EDTA・Na₂(f₁)で滴定(v₁ mL) (指示薬 : NN、要空試験 : B₁ mL)

0.01mol/L EDTA・Na₂液 1mL ≡ 0.5608mg CaO

⇔ ⇔ ⇔ 0.05mol/L EDTA・Na₂液 1mL ≡ 2.804mg CaO

⇔ ⇔ ⇔ CaO 1mg ≡ 0.05mol/L EDTA・Na₂液 0.3566mL

MgO+CaO の定量

試料 0.2g (精秤) (w₂ g)

水 10mL

希塩酸 4mL

水を加えて 100mL 溶解 MgCl₂+CaCl₂

MgCl₂+CaCl₂溶液 25mL

水 50mL

アンモニウム緩衝液 (pH10.7) 5mL

0.05mol/L EDTA・Na₂(f₂)で滴定(v₂ mL) (指示薬 : EBT、要空試験 : B₂ mL)

0.05mol/L EDTA・Na₂液 1mL ≡ 2.015 mg MgO

* 滴定値から、CaO に対応する 0.05mol/L EDTA・Na₂液の量を差し引く。

【計算】

$$* \text{MgO}+\text{CaO}(\text{mg}) : 2.0152 \times (v_2 - B_2) \times f_2 \times \frac{100}{25} = 8.0608 \times (v_2 - B_2) \times f_2 \dots \textcircled{1}$$

$$* \text{試料 } w_1 \text{ g とったときの CaO の mg 数} : 0.5608 \times (v_1 - B_1) \times f_1 \dots \textcircled{2}$$

$$* \text{試料 } w_2 \text{ g とったときの CaO の mg 数} : \textcircled{2} \times \frac{w_2}{w_1} = 0.5608 \times (v_1 - B_1) \times f_1 \times \frac{w_2}{w_1} \dots \textcircled{3}$$

$$* \textcircled{3} \text{ に対応する } 0.05\text{mol/L EDTA} \text{ の mL 数} : 0.3566 \times \textcircled{3} = 0.2000 \times (v_1 - B_1) \times f_1 \times \frac{w_2}{w_1}$$

$$* \text{MgO の 含量}(\text{mg}) : \textcircled{1} - \text{CaO} = 8.0608 \times \{f_2(v_2 - B_2) - 0.2000f_1(v_1 - B_1) \times \frac{w_2}{w_1}\}$$

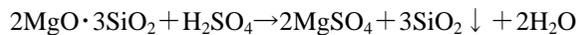
$$= 8.0608 \times \frac{f_2(v_2 - B_2)w_1 - 0.2f_1(v_1 - B_1)w_2}{w_1} \dots \dots \textcircled{4}$$

* MgO の含量(%) : $\frac{(4)}{w_2 \times 10^3} = 8.0608 \times \frac{f_2(v_2 - B_2)w_1 - 0.2f_1(v_1 - B_1)w_2}{10w_1w_2}$ (%)

【滴定例 2 : 直接滴定】 ケイ酸マグネシウム ($2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 中の酸化マグネシウム MgO (40.30) の定量 : 制酸薬

* $\text{SiO}_2(60.08)$: 45% $\text{MgO}(40.30)$: 20% $\text{SiO}_2/\text{MgO} = 2.2 \sim 2.5$

* 硫酸と反応させ、生じた不溶性の SiO_2 をろ別し、上澄み中の Mg^{2+} を定量



滴定

試料	0.3g (精秤)
0.5mol/L 硫酸	10mL
水を加えて	<u>100mL</u> 加熱、冷後 <i>qs</i> 、ろ過
ろ液	50mL (正確)
2,2',2''-トリトリエタール*(1→2)	5mL * マスキング剤
10%アンモニア試液	2mL
pH10.7 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ 緩衝液	10mL

0.05mol/L $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$ で滴定 (指示薬 : EBT/NaCl 0.04g)

0.05mol/L $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$ 液 1mL \equiv 2.015 mg MgO

【滴定例 3】 水の硬度測定

水の硬度は、水中の Mg と Ca の総量を、これに対応する CaCO_3 (100.09) の量 (mg/L) に換算して表わす。

A. 総硬度

試料水	100mL
10%KCN	数滴
0.01mol/L MgCl_2 (f_2)	1mL (正確)
アンモニウム緩衝液 (pH10)	2mL
EBT 溶液	数滴

0.01mol/L $\text{EDTA} \cdot \text{Na}_2$ (f_1) で滴定 (v mL とする)

0.01 mol/L EDTA · Na₂ 液 1mL ≡ 1.0009mg CaCO₃

【注】 *KCN は重金属類の masking のために加える。

*MgCl₂ は、EBT の変色を鋭敏にするため加える。従って、試料水が Mg²⁺ を含むことが分かっていたら加えなくてよい。

$$\text{総硬度 (mg/L)} = 1.0009 \times (f_1 \times v - f_2 \times 1) \times \frac{1000}{100}$$

B. カルシウム硬度

試料水	100mL
20%NaOH	1mL (→pH12)
10%KCN	数滴
10%NH ₂ OH · HCl	数滴 (NN の酸化防止)
0.01mol/L EDTA · Na ₂ 液 (f)	で滴定 (指示薬 : NN、v mL とする)

$$\text{カルシウム硬度 (mg/L)} = 1.0009 \times f \times v \times \frac{1000}{100}$$

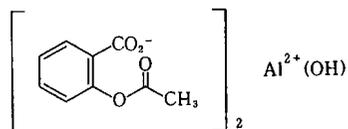
マグネシウム硬度 = 総硬度 - カルシウム硬度

(3) アルミニウム ($K_f = 1.29 \times 10^{16}$ 、 $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-33}$) : 下限の pH=4.3、上限の pH=3.7

* 計算上は上限の pH が下限の pH より小さいが、微酸性～弱アルカリ性では Al(OH)₃ が重合する傾向があるため、実際には pH3～4 で滴定する。

* K_f は比較的大きいが、キレート生成反応が遅いため、加熱するか、逆滴定で行なう。

【滴定例 1 : 直接滴定】 アスピリンアルミニウム (C₁₈H₁₅AlO₉ (402.29) : 解熱鎮痛薬) 中のアルミニウム (Al : 26.98)



試料 0.4g (精秤) / NaOH 試液 10mL に溶解

1mol/L 塩酸試液 pH 約 1 とする

AcOH · AcONH₄ 緩衝液 (pH3.0) 20mL

Cu-PAN 試液 (指示薬) 0.5mL (正確)

煮沸しながら 0.05mol/L EDTA · Na₂ 液で滴定する (要空試験)。

0.05mol/L EDTA·Na₂液 1mL≡1.349 mg Al

【問1】この滴定は一種の置換滴定法であることを確認せよ。

【問2】指示薬を正確に加えている理由と空試験を必要とする理由を考察せよ。

【滴定例2：逆滴定】乾燥水酸化アルミニウムゲル Al₂O₃ (101.96)：制酸薬

試料 2g (精秤)

塩酸 15mL

水を加えて 500mL 溶解 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

検液 (AlCl₃液) 20mL

0.05mol/L EDTA·Na₂液 30mL

AcOH·AcONH₄緩衝液 (pH4.8) 20mL

エタノール 55mL

過量の EDTA を 0.05mol/L 酢酸亜鉛液で滴定 (指示薬：ジチゾン、要空試験)

0.05mol/L EDTA·Na₂液 1mL≡2.549 mg Al₂O₃ (2当量)

試料秤取量：m g 滴定値：v mL 空試験値：a mL 0.05mol/L 酢酸亜鉛液の factor：f
としたときの Al₂O₃ 含量 (%) は、

$$x = \frac{6.3725 \times f \times (a - v)}{m} \quad \text{で表される。}$$

【滴定例3】スクラルファート水和物 Sucralfate (シヨ糖硫酸エステルアルミニウム塩)

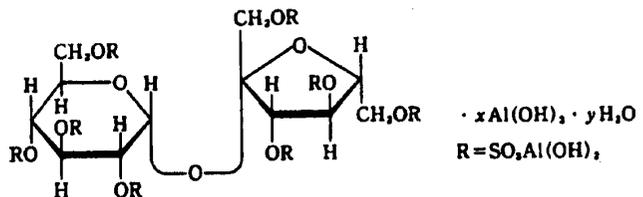
C₁₂H₃₀Al₈O₅₁S₈·xAl(OH)₃·yH₂O

消化性潰瘍治療薬

アルミニウム含量の測定：

Al₂O₃ と同様の方法で定量

される



0.05mol/L EDTA·Na₂液 1mL≡1.349 mg Al

(4) 亜鉛 ($K_f = 4.90 \times 10^{16}$ 、 $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-15}$)：下限の pH=4.0、上限の pH=7.7

*ただし、Zn²⁺は過剰のアルカリに溶けるから、これ以上の強アルカリ性でも滴定可能。

【滴定例】酸化亜鉛 ZnO (81.39)：局所収れん剤、保護薬

0.05mol/L EDTA·Na₂液 1mL≒4.069mg ZnO

(5) ビスマス ($K_f=7.94\times 10^{27}$ 、 $K_{sp}=?$): 下限の pH=∼0.37

*最も強酸性で滴定できる金属

【滴定例】次硝酸ビスマス：止瀉薬

*組成は一定ではない：BiO·NO₃、Bi(OH)₂·NO₃ と BiO·NO₃·BiO·OH
に相当するものの混合物

*Bi (208.98) として 71.5∼74.5%を含む

硝酸酸性でキシレノールオレンジを指示薬として 0.02mol/L EDTA·Na₂液で滴定

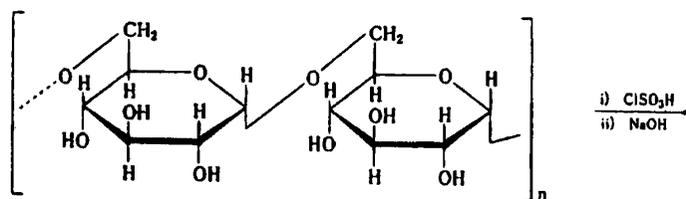
0.02mol/L EDTA·Na₂液 1mL≒4.180mg Bi

XIII-6-2 間接定量法

(1) イオウ

【滴定例】デキストラン硫酸エステルナトリウム イオウ5：抗高脂血症薬

(デキストランの水酸基を部分的に硫酸エステル化し、ナトリウム塩としたもの)



$R=SO_3Na$ 又は H

*硫酸基の量を硫酸基中のイオウの量で規定する イオウ (S : 32.07) として 3.0∼6.0%

*酸加水分解で生じた硫酸イオンを塩化バリウムで沈殿させ、過剰の塩化バリウムを EDTA で滴定する。

試料約 1.0g を精秤し、水 5mL に溶解、塩酸 1.5mL と加熱加水分解、水を加えて 100mL

とし、試料溶液とする。

試料溶液 10mL

0.02mol/L BaCl₂ 溶液 20mL

メタノール 5mL BaSO₄の沈殿を完結させる

NaOH 試液 (中和量)

水 70mL

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム亜鉛溶液 (1→20) 10mL

塩化アンモニウム試液 3mL / アンモニア水 7mL

過剰の BaCl₂ を 0.02mol/L EDTA·Na₂ 液で滴定 (指示薬 : EBT)

0.02mol/L BaCl₂ 液 1mL ≡ 0.6413mg S