



第4回
科学の甲子園 全国大会

実技競技① 「つくばの名水」

問 題

次の説明を読んで、問題に答えよ。

EDTA(エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸)は、図1の構造を持つ四塩基酸(解離できる水素原子を4個持つ酸)である。EDTAは、塩基性水溶液中において、 Ca^{2+} や Mg^{2+} などの様々な金属イオン¹⁾と1:1(モル比)で反応してキレート型²⁾の強い配位結合をつくり、図2のような構造を持つ安定な錯イオンを定量的に形成する³⁾。

- 1) Na^+ などのアルカリ金属イオンとは結合しない。
- 2) 複数の配位原子ではさみ込むように金属イオンと結合した金属錯体(錯イオン)をキレート錯体やキレート化合物という(単にキレートということもある)。キレート(英: chelate)とは、ギリシャ語の「蟹のハサミ」(chele)に由来する。
- 3) EDTAが金属イオン M^{n+} に配位するときは、一般式 $\text{M}^{n+} + \text{EDTA}^{4-} \rightarrow \text{M}(\text{EDTA})^{(4-n)-}$ で表されるように4個の H^+ がすべて電離した状態で配位する。

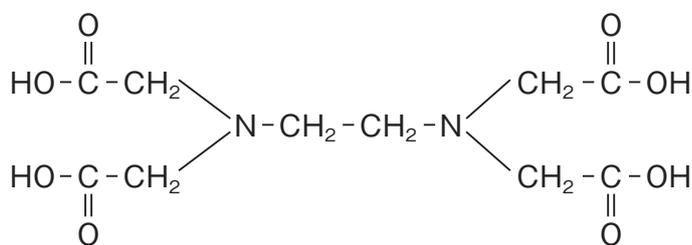


図1 EDTAの構造

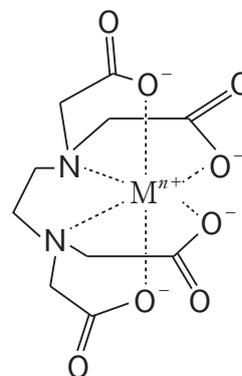


図2 金属イオンとEDTAの錯イオン
 M^{n+} は金属イオン、-----は配位結合を表し、炭素と水素の元素記号は省略している。

EDTAのようなキレート試薬による錯イオン形成反応を利用して、滴定により水溶液中の金属イオンの濃度を分析する方法のことを「キレート滴定」と呼ぶ。

EDTAを利用するキレート滴定では、終点の検出に「金属指示薬」を用いる。金属指示薬とは、金属イオンと結合している場合と結合していない場合で、明瞭な色調変化を示す色素系のキレート試薬であるが、金属イオンと結合する力はEDTAに比べてはるかに弱い。

図3に示したように、試料溶液のpHを調整して金属指示薬を添加すると、金属イオンと金属指示薬が錯イオンを形成して特有の色調を呈する。次に、この溶液に濃度既知のEDTA溶液を徐々に加えて滴定を進めると、それにつれて、金属指示薬と結合していた金属イオンはEDTAに奪われ、滴定の終点では溶液中の金属イオンはすべてEDTAと結合するため、溶液は金属イオンに配位していない金属指示薬の色調を呈する。したがって、滴定に用いた試料溶液の体積とEDTAの濃度および滴定量から、試料溶液中の金属イオンの量を知る(定量する)ことができる。

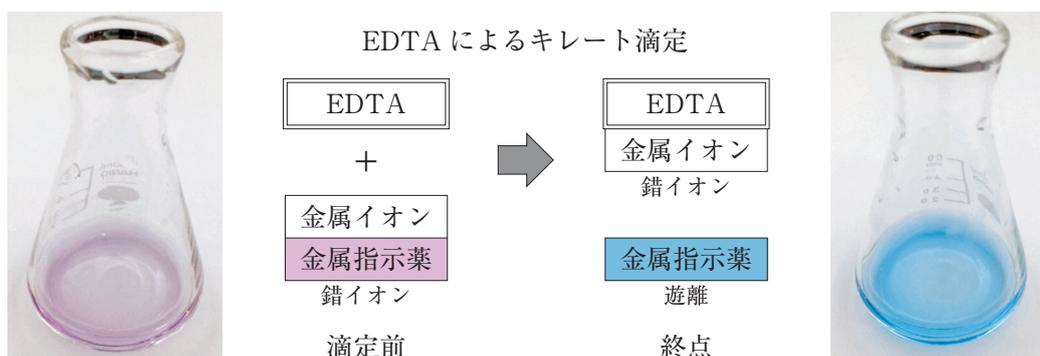


図3 EDTA によるキレート滴定の原理と金属指示薬 EBT⁴⁾の呈色の様子

EDTA によるキレート滴定は、水の硬度分析(水に溶けている Ca^{2+} や Mg^{2+} の定量)に用いられている。

Ca^{2+} と Mg^{2+} の合計量を定量するには、pH 10 緩衝液を加えて EBT⁴⁾(図 4 左)を指示薬として滴定する。 Ca^{2+} だけを定量するには、KOH 水溶液を加えて pH 12 ~ 13 とし、NN⁵⁾(図 4 右)を指示薬として滴定する。 Mg^{2+} の濃度はこれらの滴定量の差から知ることができる。

EBT 指示薬は、遊離した状態では青色を呈する。pH 10 で Ca^{2+} や Mg^{2+} と錯イオンを形成すると赤色を呈し、EDTA で滴定して当量点に達すると、EBT が遊離して青色に戻る。指示薬の呈色の様子は図 3 に示した通りである。

一方、NN 指示薬はキレート滴定における Ca^{2+} の指示薬として広く使用されている。 Mg^{2+} が共存していても pH 12 ~ 13 では Mg^{2+} は MgOH^+ や $\text{Mg}(\text{OH})_2$ となるので EDTA と反応せず、 Ca^{2+} のみが EDTA と反応する。NN 指示薬の色の变化は EBT 指示薬のそれとよく似ている。

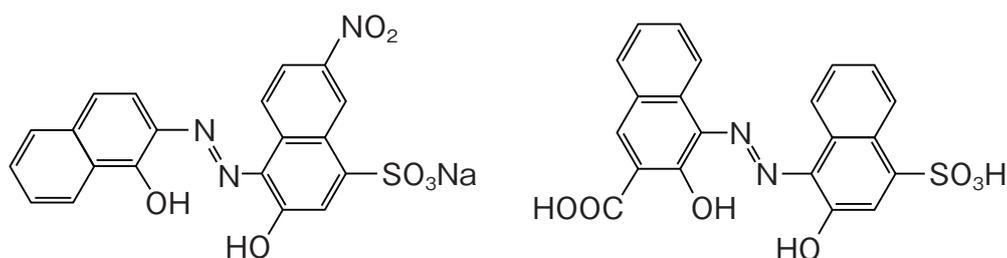


図 4 金属指示薬 EBT(左)と NN(右)の構造式

4) Eriochrome Black T(エリオクロムブラック T), BT とも呼ばれる。

5) 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoic acid(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)。naphthylazo と naphthoic acid の頭文字をとって NN と呼ばれる。

実技競技①

さて、私たちが日頃摂取している飲料水には微量の Ca^{2+} や Mg^{2+} などの金属イオンが溶けており、水のおいしさを決める要素の1つになっている。また、その量の指標として硬度が用いられている。

硬度とは、水に溶けている Ca^{2+} や Mg^{2+} の量を、これに対応する炭酸カルシウム (CaCO_3) の量に換算し、水1リットル中に含まれている質量 [mg/L] で表したものであり、次式のように、カルシウム硬度とマグネシウム硬度の合計量を全硬度(総硬度あるいは単に硬度)という。

$$\text{全硬度} = \text{カルシウム硬度} + \text{マグネシウム硬度}$$

例えば、ある飲料水 100 mL に Ca^{2+} と Mg^{2+} がそれぞれ 1.00 mg 溶けている場合には、Ca, Mg の原子量がそれぞれ 40.08, 24.31, CaCO_3 の式量が 100.1 であることから、カルシウム硬度、マグネシウム硬度および全硬度は、順に 25.0 mg/L, 41.2 mg/L, 66.2 mg/L となる。

したがって、EDTA によるキレート滴定によって、飲料水に溶けている Ca^{2+} と Mg^{2+} の濃度を測定すれば、全硬度やカルシウム硬度などを求めることができる。

また、簡便な全硬度の測定方法として、全硬度測定用の水質検査キット⁶⁾を使用する方法がある。この方法では、ポリエチレン製のチューブに入っている試薬(フタレインコンプレクソン⁷⁾)が Ca^{2+} や Mg^{2+} とキレート錯体を形成したときの色(赤紫色)の濃さを肉眼で標準色と比べることにより(比色分析)、およその全硬度を知ることができる。

なお、WHO(世界保健機関)の基準では、全硬度が 120 mg/L 未満を「軟水」、120 mg/L 以上を「硬水」と分類しているが、一般には、全硬度 0~100 mg/L を軟水、101~300 mg/L を中硬水、301 mg/L 以上を硬水と呼んでいる。

本競技では、実験の計画力や技術、観察力、思考力、チームワーク力などを競いながら、試薬類の使用量をできるだけ少なくしたマイクロスケールのキレート滴定実験を行い、試料水(つくばの名水⁸⁾)の全硬度、カルシウム硬度、マグネシウム硬度を求める。

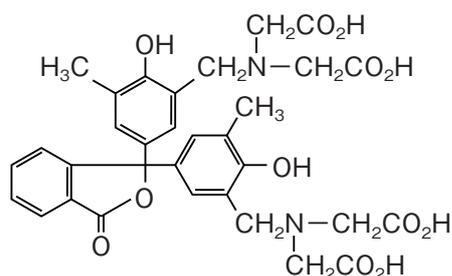
なお、マイクロスケール実験とは、実験器具を工夫して従来の化学実験の 1/10 程度のスケールで行う実験である。使用する試薬の量や生じる実験廃棄物の量を少なくすることができるため、省資源・省エネルギーの環境に配慮したグリーンケミストリーの理念に沿った実験であり、実験に伴う事故を少なくできるというメリットもある。

本競技では、従来のビュレットの代わりにメスピペットを用いた「マイクロビュレット」を組み立てて、滴定実験を行う。

6) 本競技では株式会社理化学研究所の「バックテスト」を使用する。

7) フタレインコンプレクソンの構造(右図)

8) 茨城県企画部科学技術振興課のご協力により筑波山西麓の湧水である「一乗院の清浄水」を試料水とした。



■問題 (解答用紙に解答すること)

水質検査キットおよび EDTA によるマイクロスケールのキレート滴定により、試料水 (つくばの名水) の硬度を求める実験を行い、以下の各問に答えよ。

ただし、実験は用意された試薬類と器具類だけを用いて、次の<操作>1～5を行い、試料水や試薬類の使用量、器具類の組み立てや使い方などは別冊の「実験の手引き」によることとする。

<操作>

1. マイクロビュレットの組み立て

2. 水質検査キットによる全硬度の測定

全硬度測定用チューブにより、試料水のおよその全硬度を測定する。

3. EDTA 溶液の濃度の決定

正確な濃度がわかっている Ca^{2+} 標準溶液 5.00 mL に KOH 水溶液を加え、NN を指示薬として EDTA 溶液で滴定し、EDTA 溶液の正確な濃度を決定する。

4. キレート滴定による Ca^{2+} と Mg^{2+} の定量

試料水に pH 10 緩衝液を加え、EDTA 溶液と EBT 指示薬を用いてキレート滴定を行い、試料水に含まれる Ca^{2+} と Mg^{2+} の合計量を定量する。

5. キレート滴定による Ca^{2+} の定量

試料水に KOH 水溶液を加え、EDTA 溶液と NN 指示薬を用いてキレート滴定を行い、試料水に含まれる Ca^{2+} を定量する。

※操作 4, 5 では、1 回の滴定で使用する EDTA 溶液の量が 1 mL 未満になるように、採取する試料水の量を計算すること。なお、ホールピペットは容量 1 mL, 2 mL, 5 mL のものが用意されている。

問 1 操作 2 の測定結果を記せ。

問 2 (1) 操作 3 の滴定の結果を、滴定回数や滴定量がわかるように、表にして示せ。

(2) EDTA 溶液のモル濃度 [mol/L] を計算の過程を記して、有効数字 3 桁で答えよ。

問 3 (1) 操作 4, 5 の滴定の結果を、滴定回数や滴定量がわかるように、それぞれ表にして示せ。

(2) 次の(ア)～(ウ)について、整数で答えよ。

ただし、解答は計算の過程を記し、全硬度の計算では、操作 4 における滴定量がすべて Ca^{2+} によるものと仮定して計算せよ。

(ア) 試料水の全硬度

(イ) 試料水のカルシウム硬度

(ウ) 試料水のマグネシウム硬度

問 4 操作 3～5 で行った滴定の誤差について考察せよ。

■採点と順位の決定方法について

- ① 問題(問1～問4)の解答と組み立てたマイクロビュレットを240点満点で採点する。
- ② 得点合計が高い順に順位を決定する。
- ③ 1位または2位のチームが複数ある場合は、問2(2)の解答について、大会本部が求めた値を真の値とし、真の値との差(誤差)が小さい方のチームを上位として1位、2位を決定する。
- ④ 上記③によっても決まらない場合には、問3(2)(ア)の解答の誤差により、③と同様の方法で1位、2位を決定する。

<問題はこれで終わりです>