



第4回 科学の甲子園 全国大会

実技競技① 「つくばの名水」

解 説

実技競技①

環境に配慮したグリーンケミストリーの理念にもとづき、実技競技①「つくばの名水—マイクロスケールキレート滴定—」で重視したのは、通常の1/10程度の少量の試薬を用いた小さなスケールでキレート滴定を行い、試料水の硬度を高い精度で求めることである。また、競技では、「実験の手引き」をガイドに、マイクロビュレットの組み立て、3種類の滴定操作、結果の整理と考察を120分間で行わねばならず、いわば、実験に関する総合力とともにチームワークが必要になる。

1. 容量分析法の基本事項

容量分析法とは、試料水溶液内の分析目的イオンの未知濃度を、ビュレットを用いて、それと当量関係にある既知濃度の標準溶液の体積を計測し、濃度を決定する定量分析法である。化学分析では真の値を知ることはできないので、精度および信頼性の高い結果を得るためには、種々の基本操作を「定量的」に行わなければならない。ガラス製の計量器具(ビュレット、ホールピペット、メスフラスコなど)の取り扱いを正確に行い、試料の損失や外部からの汚染を防ぐ必要がある。

滴定は、通常50 mLや25 mLのビュレットを用いて行い、滴定量として一目盛の間を目分量で読み取るので、有効数字4桁で結果を求めることができる。したがって、容量分析法の精度は、分析装置を使ったいわゆる機器分析法の精度と比べると高い。ただし、分析操作の習熟度によってその精度は大きく左右される。

「有効数字」とは、その数値が確実である桁数と不確実な1桁を合わせた桁数をいう。例えば、 ± 0.01 mLの精度で測定されたビュレットの読み23.40 mLの有効数字は4桁である(この数値は23.395と23.404の間にあることを意味する)。この場合、もし小数点以下2桁目の0を書かずに23.4 mLとすると、小数点以下1桁目が不確実であることを意味するので、測定精度が1桁悪くなることがわかるだろう。最後の「0」があると無いとでは意味がまったく異なることに注意しなくてはならない。50 mLや25 mLのビュレットは $\pm 0.1\%$ の精度を十分に出せるので、通常は有効数字4桁で取り扱うが、この実験では滴定量のフルスケールが1 mLで最小目盛が0.01 mLなので、有効数字は3桁にしかなりえない。また、有効数字の小さい数値(例えば、滴定量が0.054 mLなど)が計算に入ってくると、結果の有効数字は小さい桁数に揃うことになる。

滴定により「当量点」を求めることは困難であり、代わりに当量点付近で変色する指示薬の色の変化を見極めて「終点」を決定する。酸・塩基滴定における指示薬の変色域はpHに依存し、キレート滴定のそれは遊離金属イオンの濃度($pM = -\log_{10}[M^{n+}]$)に依存する。指示薬の添加量は必要最小限にとどめるべきで、濃度が高すぎると中間色が強く現れ、終点を見極めることがより難しくなる。あらかじめ終点の色見本をつくっておき、それと比較しながら滴定すると見極めやすい。

2. EDTA について

実験で使用した EDTA (エチレンジアミン - N, N, N', N' - 四酢酸) は、今から 80 年ほど前にドイツの化学会社 I.G. フェルベンの研究者が合成した化合物である。EDTA は 2 価以上の金属イオンとモル比 1:1 の水溶性で安定な錯イオンを形成し、この性質を利用して、金属イオンを定量する方法がキレート滴定法である。EDTA が多くの金属イオンと安定な錯イオンを作る要因として、酸素原子と窒素原子という金属イオンに対しての親和性が少し異なる配位原子を 2 種類持つために、いろいろな金属に親和性を持つということ、1 分子に合計 6 箇所の配位する場所を持つ(六座配位子という)ために、2 価以上の金属イオン(多くが 6 つの結合手を持つ六配位金属である)を包み込むように配位できるということ、柔軟な分子構造のために、いろいろな大きさの金属イオンに配位できるということなどがあげられる。EDTA にはいろいろな用途があり、身近な例としては、EDTA のナトリウム塩がエデト酸塩という成分表示で、洗濯用洗剤の添加物やシャンプー、化粧品などに含まれている(金属イオンが成分と反応しないようにして、製品の品質を安定化させる目的で加えている)。また、鉛中毒のような重金属による中毒の治療にも用いられている。

3. EDTA によるキレート滴定

競技では、EDTA によるキレート滴定の原理や EBT 指示薬や NN 指示薬を用いて Ca^{2+} や Mg^{2+} を定量する具体的な方法を問題文の 1, 2 ページに記載し、初学者にも充分理解できるように配慮した。次に実験操作の手順を簡潔に示す。

1. EDTA 溶液の濃度の決定(標定)

(Ca^{2+} 標準溶液 + KOH 水溶液 + NN 指示薬) を EDTA 溶液で滴定する。

2. 全硬度の測定(Ca^{2+} と Mg^{2+} の合計濃度を CaCO_3 の質量に換算して mg/L で表す)

(試料水 + pH 10 緩衝液 + EBT 指示薬) を EDTA 溶液で滴定する。

3. Ca 硬度の測定(Ca^{2+} 濃度を CaCO_3 の質量に換算して mg/L で表す)

(試料水 + KOH 水溶液 + NN 指示薬) を EDTA 溶液で滴定する。

なお、「実験の手引き」にも記載のとおり、キレート滴定におけるマイクロビュレットの目盛の読み方、ホールピペットの操作、器具類の洗浄の仕方(純水洗い、共洗い)、滴定の終点の判定などは、「化学基礎」で扱われている中和滴定の場合と同様であり、濃度や硬度の計算、有効数字の扱い方などと併せ、しっかり身につけておいて欲しい事項である。

さて、この実験では、pH が高い水溶液中では Mg^{2+} は OH^- と反応して EDTA と反応しない化合物になることを巧みに利用している。EDTA はいろいろな金属イオンに配位するので、2 種類以上の金属イオンが存在すると、各成分を選択的に滴定しなければならないことがある。その様な目的のためにしばしば 2 つの方法が用いられる。1 つは pH を調節する方法である。これは EDTA が金属に配位する強さは pH が高いほど強く、一方で金属イオンによって EDTA との錯イオンの生成のしやすさが異なることを利用している。例えば

実技競技①

Zn^{2+} は Ca^{2+} や Mg^{2+} よりもずっと強く EDTA と結合する。このため弱酸性では EDTA は Ca^{2+} や Mg^{2+} に配位しないが、 Zn^{2+} には配位する。そこで弱酸性で滴定すると、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} の混合物中の Zn^{2+} のみを滴定することができる。もう 1 つの方法は、滴定の妨害となる金属イオンを硫化物や水酸化物、あるいはシアニド錯体などにして EDTA と反応しないようにする方法である(マスクングという)。この実験では、後者の方法を用いたが、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} のキレート滴定における金属指示薬と pH の関係は次のとおりである。

Ca^{2+} と Mg^{2+} は pH 10 で EBT を指示薬として同時に滴定される。しかし、EDTA で Ca^{2+} のみを直接滴定する場合、 Ca^{2+} - EBT 錯体の生成定数^{*)}が小さく(当量点の pM と指示薬の変色域が一致しない)、明瞭な終点を与えないため、EBT を指示薬に使用することはできない。この場合、 Ca^{2+} 溶液に既知量の Mg^{2+} を少量加えて滴定すると、終点の色の変化が明瞭になる。あるいは、あらかじめ Mg^{2+} - EDTA 錯体を適当量加えた後に滴定(置換滴定という)してもよい。 Ca^{2+} - EDTA 錯体の方が Mg^{2+} - EDTA 錯体より安定(生成定数 $K_{Ca^{2+}-EDTA} \gg K_{Mg^{2+}-EDTA}$)なので、加えられた Mg^{2+} - EDTA 錯体は Mg^{2+} を遊離して等量の Ca^{2+} - EDTA 錯体を生成する。その後、EDTA を加えていくと先に Ca^{2+} が滴定され、 Ca^{2+} がすべて消費されてはじめて Mg^{2+} が滴定されるので、終点では Mg^{2+} - EBT 錯体から遊離 EBT への変色を見ることになる。環境水では両者が共存するので、pH 10 で EBT を用いて滴定することができる。

水道水を pH 13 にして滴定すると、 Mg^{2+} は水酸化物として沈殿する(マスクングされる)ので、 Ca^{2+} のみが EDTA で滴定される。終点の検出には、NN 指示薬(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)がよく使われる。pH 10 では Ca^{2+} と Mg^{2+} の総濃度が、pH 13 では Ca^{2+} の濃度がわかるので、差し引きすれば Mg^{2+} の濃度を求めることができる。

^{*)} $Ca^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons Ca(EDTA)^{2-}$ の平衡定数(生成定数)は、 $K_f = \frac{[Ca(EDTA)^{2-}]}{[Ca^{2+}][EDTA^{4-}]}$ で表される。式からわかるように K_f が大きいほど EDTA 錯体は生成しやすく、安定である。

4. 実験操作と解答のポイント

それぞれの操作について、振り返ってみる。

(1) マイクロビュレットの組み立て

通常の滴定実験で使用するビュレットの容量は 50 mL や 25 mL であるが、競技では容量 1 mL のメスピペット(0.01 mL 目盛、誤差 ± 0.01 mL)を使用して、マイクロビュレットを組み立てた。空気や溶液の漏れがないように、メスピペットと三方活栓やピペットチップをシリコンチューブでコンパクトに、しっかりと接続することがポイントになる。創造的な実験では、時には必要な器具や装置を自作することも必要になる。

(2) 水質検査キットによる測定結果の活用

水質検査キットは、公害問題がクローズアップされていた40年ほど前に、工場排水を簡単に低コストで検査する方法として開発された。水質検査キットで得られる測定値は概数であるが、それでも試料水の全硬度の概数値がわかれば、その値から操作4で滴定量を1 mL未満に収めるために必要な試料水のおよその量を知ることができる。

いま、水質検査キットによる全硬度測定値が a [mg/L] のとき、これを Ca^{2+} 濃度に換算すると $\frac{a \text{ [mg/L]}}{100.1 \times 10^3 \text{ mg/mol}} = a \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ となる。よって、操作3で標定したEDTA溶液のモル濃度が C [mol/L] のとき、その滴定量を x [mL] < 1 mLにするためには、滴定に使用する試料水の量 v [mL] は、次式で計算できる。

$$a \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times \frac{v \text{ [mL]}}{10^3 \text{ mL/L}} = C \text{ [mol/L]} \times \frac{x \text{ [mL]}}{10^3 \text{ mL/L}}$$

$$\therefore v = \frac{C \cdot x}{a} \times 10^5 \text{ [mL]}$$

例えば、 $a = 150 \text{ mg/L}$ 、 $C = 1.02 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 $x = 0.8 \text{ mL}$ とすれば、 $v = 5.4 \text{ mL}$ となるので、試料水をホールピペットで5.00 mL量り取り、滴定をすればEDTA溶液の滴定量の条件を満たせることが見込まれる。

もちろん試行錯誤によって試料水の必要量を決定するという方法もあるが、試薬類の量が限られていることや競技時間に限りがあることを考慮すれば、水質検査キットによる測定結果をもとに、計算によって採取する試料水の量の見当をつけたい。

(3) EDTA溶液の濃度の決定(標定)

この操作は標定と呼ばれ、一般に容量分析用の標準液(ここではEDTA溶液)の濃度を正確に決定する操作をいい、正確に調製することが困難な場合や粗調製した溶液の濃度を決定する場合に行う。競技では正確な濃度($1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)がわかっている Ca^{2+} 標準溶液(一次標準物質)をEDTA溶液で滴定して、操作4、5で使用するEDTA溶液の正確な濃度を決定した。

EDTA溶液を粗調製したときの濃度を $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (有効数字1桁)、標定後の濃度を $1.02 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (有効数字3桁)とするとき、 $f = \frac{1.02 \times 10^{-2}}{1 \times 10^{-2}} = 1.02$ を力価(factor)と呼ぶが、正確な濃度を算出するための補正值であるともいえる。

蛇足ながら、本競技の実験に使用する器具類や滴定量の精度からすれば、EDTA溶液の標定そのものの意味合いは低いが、それは承知の上で、精度の高い分析法の一端に触れてもらうために、操作に組み入れた。

(4) 全硬度とカルシウム硬度の測定と計算

滴定における主な留意点は次のとおりである。

- ① 「実験の手引き」の4ページの「3. 試薬類の使用量」によって行うこと。

特に表中の赤字部分や備考欄の記載内容は重要である。滴定の途中で EDTA 溶液をつぎ足すと、滴定の誤差が増えたり、時間を費やしたりすることになる。

- ② 適量の指示薬を添加すること。

指示薬の添加量が多すぎても少なすぎても終点の判定が難しくなる。

- ③ マイクロビュレットの目盛を小数第3位まで読むこと。

目の高さをメニスカスに合わせ、目盛の小数第3位は目分量で読む。最後の桁を目分量で読むのは滴定の常道であり、有効数字の確保に必要である(目分量ということは、その値が不確実なことである)。

- ④ 終点が近づくと溶液が紫色に変化してくるので、慎重に滴下すること。

ピペットチップの先端から自然に滴下する溶液1滴は、測定によると平均0.017 mLであるが、チップ先端に出てきた小さな液滴を三角フラスコの内壁につけて溶液をよく混ぜるようにすれば、さらに少量の滴下が可能になる。

- ⑤ 測定誤差を小さくすること。

滴定操作を効率的かつ慎重に行って、少なくとも偏差(ばらつき)の少ない3回分のデータを得たい。それらの滴定量の平均値を求め、その値を用いて硬度を計算する。

なお、EDTA 溶液の濃度： C [mol/L]，平均滴定量： x [mL]，試料水の量： v [mL] とするとき、 CaCO_3 の式量は 100.1 であるから、試料水の全硬度(またはカルシウム硬度) h [mg/L] は次式によって求めることができる。

$$h = 100.1 \times 10^3 \times C \times \frac{x}{v}$$

- (5) マグネシウム硬度の計算

問題にも示されているように、全硬度 = カルシウム硬度 + マグネシウム硬度 であるから、マグネシウム硬度は(全硬度 - カルシウム硬度)によって求めることができる。

- (6) 滴定の誤差の考察

本実験における主な滴定の誤差の要因としては次の①～⑤が考えられる。

- ① 測定器具の誤差

ホールピペット 容量 5 mL： ± 0.01 mL，容量 2 mL： ± 0.006 mL

メスピペット(マイクロビュレット) 容量 1 mL： ± 0.01 mL

- ② ホールピペットのメニスカスの読み取り誤差 ± 0.01 mL

- ③ 滴定の誤差(EDTA 溶液 1 滴の平均値) ± 0.017 mL

- ④ マイクロビュレットの目盛の読み取り誤差 ± 0.01 mL

- ⑤ 変色点(終点)の判定誤差

肉眼による終点の判定は変色率 80 ~ 90 % 付近で判定しがちであり、0.1 % 程度の誤差が見込まれる。(上野景平. 「キレート滴定」より)

実技競技①

このように実験には様々な誤差が入り込むが、小さな誤差であっても、本実験のように滴定量などが少ないマイクロスケールの滴定では、その影響は無視できないことになる。

これらの誤差がどのように分析結果に影響するか見てみよう。誤差の伝わり方(影響)は加減算の場合と乗除算の場合で異なる。加減算のときは、それぞれの測定値の誤差の絶対値の和となる。例えばこの実験では、滴定量の値がこれに相当する。すなわち滴定開始時の読み取りに 0.01 mL、終点の値の読み取りに 0.01 mL の誤差があるので、最大 $0.01 + 0.01$ mL = 0.02 mL の誤差が含まれる可能性がある。乗除算では、誤差を測定値で割った相対誤差の

絶対値の和となる。例えば $q = \frac{x \cdot y}{z}$ の関係があり、 x 、 y 、 z の測定値がそれぞれ $x \pm \delta x$ 、

$y \pm \delta y$ 、 $z \pm \delta z$ のとき、 $\frac{\delta q}{|q|} = \frac{\delta x}{|x|} + \frac{\delta y}{|y|} + \frac{\delta z}{|z|}$ である。

試みとして、EDTA 溶液の濃度 $(1.03 \pm 0.01) \times 10^{-2}$ mol/L、滴定量 0.856 mL、試料水 5.00 mL としたときの全硬度の計算結果を次に示す。

- ・ 誤差を考慮しないとき 177
- ・ 誤差の要因①だけを考慮したとき 最小値 174 ~ 最大値 179
- ・ 誤差の要因①~⑤をすべて考慮したとき 最小値 166 ~ 最大値 187

採取した試料溶液の誤差はホールピペットの容量の誤差と読み取りの誤差があるから 0.02 mL、滴定値の誤差はマイクロビュレットの読み取りの誤差 0.02 mL と滴定の誤差 0.017 mL と終点の判定誤差 0.856×10^{-3} mL だから、

$$\frac{\delta h}{177} = \frac{0.01}{1.03} + \frac{0.02}{5} + \frac{0.02 + 0.017 + 0.0009}{0.856} = 0.058$$

$$\delta h = 0.058 \times 177 = 10$$

したがって、硬度は 177 ± 10 となる。計算の途中を吟味するとわかるように、マイクロビュレットの読み取りの誤差と滴定の誤差が硬度の誤差に大きく影響し、ホールピペットの誤差や終点判定の誤差は、ほとんど影響していない。定量的な実験を行うときには常に誤差や有効数字を考慮するようにし、特に誤差の原因となる操作に注意を払いたい。

<参考文献>

- ・ 上野景平. キレート滴定. 南江堂. 1989
- ・ 芝原寛泰. 佐藤美子. マイクロスケール実験：環境にやさしい理科実験. オーム社. 2011
- ・ 荻野和子. マイクロスケール滴定用ビュレットの改良. 化学と教育 53 巻 5 号. 2005
- ・ 日本工業規格 JIS K0101:1998 工業用水試験方法
- ・ 小笠原正明, 細川敏幸, 米山輝子. 化学実験における測定とデータ分析の基本. 東京化学同人. 2004

【参考】 試行実験結果

※ EDTA 溶液など、試行実験で使用した試薬類の濃度は競技で使用したものとは異なります。

1. EDTA 溶液の濃度の決定(標定)

EDTA 溶液の濃度 約 1×10^{-2} mol/L

1.00×10^{-3} mol/L Ca^{2+} 標準液 5.00 mL

3.0 mol/L KOH 水溶液 0.5 mL

NN 指示薬 ミクロスパーテル $\frac{1}{4}$ 杯

| 滴定回数 | 1 | 2 | 3 | 平均 | 標準偏差 | 相対標準偏差 |
|----------------|---------|---------|---------|--------|----------|--------|
| 始点[mL] | 0.009 | 0.004 | 0.013 | | | |
| 終点[mL] | 0.492 | 0.490 | 0.496 | | | |
| 滴定量[mL] | 0.483 | 0.486 | 0.483 | 0.484 | 0.002 | 0.36 % |
| EDTA 濃度[mol/L] | 0.01035 | 0.01029 | 0.01035 | 0.0103 | 0.000037 | 0.36 % |

$$\begin{aligned} \text{EDTA 濃度} &= 1.00 \times 10^{-3} \times \frac{5.00}{0.484} \\ &= \boxed{0.0103} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

2. 試料水の全硬度

試料水 一乗院の清浄水 4.00 mL

pH 10 緩衝液 1.0 mL

EBT 指示薬 ミクロスパーテル $\frac{1}{5}$ 杯

EDTA 溶液の濃度 1.03×10^{-2} mol/L

| 滴定回数 | 1 | 2 | 3 | 平均 | 標準偏差 | 相対標準偏差 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 始点[mL] | 0.028 | 0.003 | 0.016 | | | |
| 終点[mL] | 0.727 | 0.700 | 0.719 | | | |
| 滴定量[mL] | 0.699 | 0.697 | 0.703 | 0.700 | 0.003 | 0.44 % |
| $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ($\times 10^{-6}$ mol) | 7.20 | 7.18 | 7.24 | 7.21 | 0.032 | 0.44 % |

$$\begin{aligned} \text{全硬度} &= 100.1 \times 10^3 \times 1.03 \times 10^{-2} \times \frac{0.700}{4.00} \\ &= \boxed{180} \text{ mg/L} \end{aligned}$$

3. 試料水の Ca 硬度

試料水 一乗院の清浄水 5.00 mL

3 mol/L KOH 水溶液 0.5 mL 3 分間放置

NN 指示薬 ミクロスパーテル $\frac{1}{4}$ 杯

EDTA 溶液の濃度 1.03×10^{-2} mol/L

| 滴定回数 | 1 | 2 | 3 | 平均 | 標準偏差 | 相対標準偏差 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 始点〔mL〕 | 0.020 | 0.020 | 0.017 | | | |
| 終点〔mL〕 | 0.629 | 0.630 | 0.637 | | | |
| 滴定量〔mL〕 | 0.609 | 0.610 | 0.620 | 0.613 | 0.006 | 0.99 % |
| Ca ²⁺ (× 10 ⁻⁶ mol) | 6.27 | 6.28 | 6.39 | 6.31 | 0.063 | 0.99 % |

$$\begin{aligned} \text{Ca 硬度} &= 100.1 \times 10^3 \times 1.03 \times 10^{-2} \times \frac{0.613}{5.00} \\ &= \boxed{126} \text{ mg/L} \end{aligned}$$

4. 試料水の Mg 硬度

$$\begin{aligned} \text{Mg 硬度} &= \text{全硬度} - \text{Ca 硬度} \\ &= 180 - 126 \\ &= \boxed{54} \text{ mg/L} \end{aligned}$$