

問題 11. グリコールエーテルジアミン四酢酸 (EGTA) を用いた滴定によるカルシウムイオンの定量

アミノカルボキシ配位子とは、アミノ基とカルボキシ基を持つ試薬である。このような試薬は酸素原子と窒素原子を配位原子としてもつため、多くの金属イオンと結合し、安定なキレート錯体を形成する。このため、分析化学や生化学分野において、マスクング剤、分離剤、滴定剤として広く用いられている。グリコールエーテルジアミン四酢酸 (EGTA, H_4E) はこのようなアミノカルボキシ配位子の一つであり、分子式は $C_{14}H_{24}N_2O_{10}$ である。EGTA は 2つのプロトンと結合すると 6価の酸となり、次のような化学種が存在する。 H_6E^{2+} 、 H_5E^+ 、 H_4E 、 H_3E^- 、 H_2E^{2-} 、 HE^{3-} 、 E^{4-} 。最初の 2つの酸は強酸であり、残り 4つの酸解離定数 pK_{a3} - pK_{a6} はそれぞれ 2.08、2.73、8.93、9.53 である。EGTA はカルシウムイオンやマグネシウムイオンに配位しキレート形成する。カルシウム-EGTA キレートとマグネシウム-EGTA キレートの生成定数はそれぞれ $\log K_{CaE} = 10.97$ 、 $\log K_{MgE} = 5.21$ である。

11-1 0.020 mol L^{-1} の EGTA 溶液を調製するために、 H_4E を 0.10 mol L^{-1} の NaOH 溶液に溶解させる。なぜ H_4E を直接蒸留水に溶解させないのか説明せよ。

11-2 pH 10 の緩衝溶液中での EGTA の H^+ による副反応係数 $\alpha_{E(H)}$ を求めよ。

(訳注：副反応係数 $\alpha_{E(H)}$ とは以下で定義される値である。)

$$\alpha_{E(H)} = \frac{[E']}{[E^{4-}]} = \frac{[H_4E] + [H_3E^-] + [H_2E^{2-}] + [HE^{3-}] + [E^{4-}]}{[E^{4-}]} \quad)$$

11-3 $0.01000 \text{ mol L}^{-1}$ の Ca^{2+} 溶液を、 $0.01000 \text{ mol L}^{-1}$ の Mg^{2+} の存在下で、 $0.01000 \text{ mol L}^{-1}$ の H_4E 溶液によって滴定する。溶液の pH は NH_3-NH_4Cl 緩衝溶液によって 10 となっている。エリオクロムブラック T (EBT) を指示薬として用いたところ、終点での Ca^{2+} 濃度は $pCa_t = 3.8$ となった。滴定の誤差を計算せよ。ただし、 Mg^{2+} も EBT と錯体を形成して発色し、終点での Mg^{2+} 濃度は $pMg_t = 5.4$ である。

(訳注： pCa_t は $p[Ca^{2+}]_t = -\log[Ca^{2+}]_t$ のことである。 pMg_t も同様。)

11-4 上の設問での定量法では誤差が大きいため、指示薬としてカルコンカルボン酸を用いるべきである。 $0.01000 \text{ mol L}^{-1}$ の Ca^{2+} 溶液を、 $0.01000 \text{ mol L}^{-1}$ の Mg^{2+} の存在下で、 $0.01000 \text{ mol L}^{-1}$ の H_4E 溶液によって滴定する。溶液の pH は水酸化ナトリウム水溶液により 12 となっている。カルコンカルボン酸を指示薬として用いたところ、終点での Ca^{2+} 濃度は $pCa_t = 5.6$ となった。滴定の誤差を計算せよ。

ただし、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解度積は $\text{p}K_{\text{sp}}=10.74$ であり、EGTA の副反応係数は無視できるとする。

11-5 EGTA 標準溶液の標定：2.4907 g の一次標準の炭酸カルシウムを 0.1 mol L^{-1} の塩酸に溶かし、メスフラスコで希釈し体積を 1000.00 mL にした。その後、溶液を 10.00 mL 取り、再び別のメスフラスコで希釈し体積を 100.00 mL とし、標準溶液を調製した。標準溶液 25.00 mL を取り、四ホウ酸ナトリウム緩衝溶液と指示薬カルコンカルボン酸を加え、EGTA 溶液で滴定を行った。終点で溶液が赤色から明るい黄色に変わったとき、EGTA の滴下量は 25.85 mL であった。EGTA 溶液のモル濃度を計算せよ。

Ca^{2+} の定量：続いて 0.80 mL の血清試料を取り、緩衝溶液と指示薬を加え、5 mL ビュレットを用いて EGTA 溶液を 0.83 mL 滴下したところ、溶液が赤色から明るい黄色に変わり終点に達した。また、血清試料の 10 倍の体積の蒸留水を試料としてブランク試験を行ったところ、終点に達するのに 0.20 mL の EGTA 溶液を要した。血清試料中のカルシウムのモル濃度を mmol L^{-1} 単位で求めよ。