

## 問題 28. キレート滴定法による銅と亜鉛の定量

合金は、日々の生活の様々な場面で使用されている。とりわけ、その特性（たとえば伝導性、機械的特性あるいは耐食性など）により、合金は航空学、建築、電子機器そして宝石のような高度な分野に広く応用されている。そのため、信頼できる合金の分析方法を開発することはとても重要である。真鍮は、銅と亜鉛の合金で、ほとんどの学生が知っている。

この実験では、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンと  $\text{Zn}^{2+}$ イオンを含む真鍮合金を、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ) 溶液を用いたキレート滴定により分析する。これらの金属は EDTA との錯体の安定度定数が近いので、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンはマスクング剤（チオ硫酸塩）によってマスクングする。最初に銅と亜鉛を、EDTA によって一緒に滴定する。次にチオ硫酸ナトリウムを加え、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンと結合させることにより、亜鉛イオンだけを EDTA により滴定する。

### Chemicals and reagents (化学薬品および試薬)

- 真鍮サンプル 学生 1 人につき ~250 mg または
- 試料溶液 (真鍮模擬試料としての  $\text{Cu}^{2+}$   $1.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$   $1 \text{ g L}^{-1}$  を含む標準溶液)
- 70% w/v 濃硝酸,  $\text{HNO}_3$
- 0.0500 mol/L エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ) 標準溶液
- 0.1 mol/L 酢酸緩衝液 pH 5.5–6.0
- 10% w/v チオ硫酸ナトリウム水溶液,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 金属指示薬 0.1% w/v 4-(2-ピリジルアゾ) レゾルシノール (PAR) 水溶液

Substance 化合物	State 状態	R-Ratings R-分類	S-Provisions S-勧告
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	水溶液	36 38	26
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	水溶液		24 25
$\text{HNO}_3$	水溶液	8 35	23 26 36 45
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$	水溶液	36 37 38	26 37 39
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	水溶液		24 25

**Apparatus and glassware(装置およびガラス器具)**

- 分析天秤 ( $\pm 0.0001$  g)
- ビーカー, 10 mL
- 加熱実験用ホットプレート
- メスフラスコ, 100 mL
- ビュレット, 25 mL または 50 mL
- ホールピペット, 2 mL, 5 mL, 10 mL(各々)
- 三角フラスコ, 100mL (3個)
- メスシリンダー, 10 mL と 25 mL

**A. 真鍮の溶解**

a) 真鍮サンプル(~250 mg)の重さを正確に量り、ビーカーに入れる。

注) 認証値のある真鍮サンプルが無い場合は、真鍮模擬試料溶液を使用してもよい。

b) 濃硝酸 5 mLを注意して加える。(NO<sub>2</sub>ガスが出るので、ドラフト内で操作すること)

c) ビーカーをホットプレート上でゆっくりと加熱し、完全に溶解させる。

d) サンプルが完全に溶解したら、硝酸を蒸発させて追い出す。(加水分解が起こるのを避けるため、塩になるまで完全に蒸発させない。もし完全に蒸発した場合には、残渣が溶ける極少量の塩酸を加えておく。) ビーカーを室温まで冷却する。

e) ビーカーに蒸留水を加えて内容物を溶かしたのち、それを100 mLメスフラスコに移し、標線まで水を加える。

### B. $\text{Cu}^{2+}$ と $\text{Zn}^{2+}$ の総量の定量

f) 試料溶液10.00 mLを100 mLの三角フラスコに移し、水20 mL，酢酸緩衝液5 mL と PAR水溶液 3滴を加え、均一になるまでよく攪拌する。

g) フラスコの内容物を 0.0500 mol/L エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩標準溶液を用いて、PAR 指示薬が青紫色から青もしくは黄緑色に変化するまで滴定する。（キシレノールオレンジ指示薬では、赤色から緑色に変化する）必要に応じてこの滴定を繰り返す。

### C. $\text{Zn}^{2+}$ の定量

h) 試料溶液10.00 mLを100 mLの三角フラスコに移し、水10 mL，酢酸緩衝液 5 mL，チオ硫酸ナトリウム水溶液 2 mLと PAR水溶液 3滴を加え、均一になるまでよく攪拌する。

i) フラスコの内容物を0.0500 mol/Lエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩標準溶液を用いて、赤色から黄色に変化するまで滴定する。（キシレノールオレンジ指示薬でも、色の変化は同じ）

### D. $\text{Cu}^{2+}$ 濃度の計算

j)  $\text{Cu}^{2+}$  の滴定に必要なエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩の量は、滴定 **B** と滴定 **C** の滴定量の差として計算される。

## 問題とデータ解析

1. 次の各段階で起きている化学反応式を書きなさい。
  - 硝酸に真鍮が溶解する
  - 銅イオンと亜鉛イオンがエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩により滴定される
2.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ がどのようにして $\text{Cu}^{2+}$ イオンをマスクングするのか、化学式を用いて説明しなさい。
3. なぜ滴定される溶液のpHは、5~6を維持しなければならないのか。
4. pH 6における  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$  のモル分率を計算しなさい。EDTAは、次の酸解離定数を持つ弱酸である。 $K_1 = 1.0 \times 10^{-2}$ ,  $K_2 = 2.1 \times 10^{-3}$ ,  $K_3 = 6.9 \times 10^{-7}$ ,  $K_4 = 5.5 \times 10^{-11}$ .
5. 試料溶液中の $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  の濃度を計算するための式を導出せよ。合金中のCuおよびZnの質量比を計算しなさい。