



実験問題 2. キレート滴定とヨウ素還元滴定による金属イオンの定量

(2018. 5. 27, ICh050 代表生徒強化訓練合宿@長崎大学)

キレート滴定（錯滴定）とヨウ素還元滴定は、溶液中の金属イオンの定量方法として、代表的な方法である。この課題では、この両者を用いて、試料溶液中の銅イオンと亜鉛イオンの濃度を決定する。

金属イオンの溶液に EDTA を加えると、金属イオンと EDTA が錯体を形成する。試料溶液に EDTA 溶液を滴下し、金属イオンとの錯体形成によって消費された EDTA の量をはかることによって金属イオンを定量する分析方法が、キレート滴定である。この際、EDTA より強く金属イオンに配位する配位子を溶液に添加すると、EDTA との錯体形成が阻害される。溶液に含まれる複数の金属イオンのうち、特定の金属イオンだけを定量したいとき、定量したいイオン以外の金属イオンに EDTA が配位することを防ぐ目的で、金属に強く配位する配位子を加えることをマスキングといい、このとき用いる配位子をマスキング剤という。

Cu^{2+} イオンと Zn^{2+} イオンは、共にエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) と錯体を形成するが、 Cu^{2+} イオンはチオ硫酸イオンによってマスキングすることができるので、 Zn^{2+} イオンだけの濃度を求めることができる。

一方、ヨウ素還元滴定は、酸化剤を定量する滴定法である。ヨウ化物イオンは弱い還元剤で、溶液中の強い酸化剤を還元して、ヨウ素（単体）を生成する。生成したヨウ素の量は、チオ硫酸ナトリウムを用いる滴定によって求めることができる。これをヨウ素還元滴定という。本実験において、試料溶液は Zn^{2+} イオンと Cu^{2+} イオンを含むが、 Cu^{2+} イオンのみが酸化剤として作用するので、ヨウ素還元滴定によって Cu^{2+} イオンだけの濃度を求めることができる。

使用する薬品

- 試料溶液 (Zn^{2+} と Cu^{2+} を含んでいる), 50 cm^3
- 0.100 M エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA) 標準溶液, 100 cm^3
- 10% (w/v) チオ硫酸ナトリウム水溶液, 50 cm^3
- 0.1 M 酢酸緩衝液 (pH 5.5–6.0), 100 cm^3
- キシレノールオレンジ (XO) 水溶液, 10 cm^3
- 4 M 塩酸, 20 cm^3
- 10% (w/v) ヨウ化カリウム水溶液, 100 cm^3
- 0.1 M チオ硫酸ナトリウム標準溶液, 100 cm^3
- 1% (w/v) デンプン指示薬, 30 cm^3
- チオシアン酸カリウム, 10 g

物質	名前	状態	GHS 危険有害性情報
HCl	塩化水素	水溶液	H314, H318
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物	水溶液	H302, H315, H319, H335
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	チオ硫酸ナトリウム	固体	該当なし
$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{SNa}_2$	キシレノールオレンジ	溶液	
KI	ヨウ化カリウム	固体	H320, H360, H362, H370, H372
KSCN	チオシアン酸カリウム	固体	H302, H402, H372



器具・装置

- ビュレットクランプ付のスタンド
- 共栓三角フラスコ 200 cm³ (3 個)
- ビュレット 50 cm³ (2 本)
- ホールピペット 5 cm³ (2 本)
- 安全ピペッター
- メスシリンダー 50 cm³
- メスシリンダー 25 cm³
- ロート (ビュレット用)
- スターラー
- 攪拌子
- 駒込ピペット 3 cm³ (2 本)
- プラスチック製スポイト 1 本
- ポリ洗びん
- ビーカー 500 cm³ (廃液用)

手順

I. キレート滴定による亜鉛イオン濃度の決定

1. 試料溶液 5.00 cm³ を共栓三角フラスコに移し、酢酸緩衝液 30 cm³，チオ硫酸ナトリウム水溶液 10 cm³ と XO 水溶液 数滴を加え、よくかき混ぜる。
2. 共栓三角フラスコの内容物を 0.100 M EDTA 標準溶液を用いて、溶液が赤色から黄色に変化するまで滴定する。
3. 滴下した EDTA 標準溶液の体積を記録する。
4. 滴定は 3 回繰り返し、平均値をとる。

II. ヨウ素還元滴定による銅イオン濃度の決定

1. 試料溶液 5.00 cm³ を共栓三角フラスコに移し、30 cm³ の水を加えて混ぜる。
2. 同じ共栓三角フラスコ中の溶液に 1 cm³ の 4 M 塩酸と 20 cm³ の 10% (w/v) ヨウ化カリウム水溶液を加え、完全に混ぜる。
3. 共栓三角フラスコに栓をし、暗所に 3 – 5 分間静置する。この際、少量の白色沈殿が観察される可能性がある。
4. 0.1 M チオ硫酸ナトリウム標準溶液を用いて、溶液の黄色が薄くなるまで滴定する。
5. この段階で、約 1 mL の 1% (w/v) デンプン指示薬を加え、溶液の紺青色が薄くなり始めるまで滴定する。
6. ここで、さらに 2 g のチオシアン酸カリウムを加え、溶液の青色が消えて乳白色になるまで滴定する。
7. 滴下したチオ硫酸ナトリウム標準溶液の体積を記録する。
8. 滴定は 3 回繰り返し、平均値をとる。



データ解析と問題

I. キレート滴定による亜鉛イオン濃度の決定

1. キレート滴定におけるチオ硫酸ナトリウムの役割を説明せよ。
2. 滴定の結果に基づき試料中の亜鉛イオンの濃度を求めよ。

II. ヨウ素還元滴定による銅イオン濃度の決定

1. 滴定過程の化学反応式を書け。
2. ヨウ化カリウム水溶液を加えた際に生じる白色沈殿は何か。
3. なぜ、チオ硫酸ナトリウムによって直接銅イオンを滴定しないのか、説明せよ。
4. なぜ溶液を酸性化するのか、説明せよ。
5. 滴定の結果に基づき試料中の銅イオンの濃度を求めよ。
6. デンプンを滴定の終了間際に加えるのはなぜか、説明せよ。
7. ヨウ素還元滴定においても、妨害する金属イオンに配位子を配位させることによって、マスキングできる場合がある。配位子がどのような効果をもたらすのか、説明せよ。
(ヒント：酸化還元反応を含む熱力学サイクルを考えてみよう。)



実験問題 2

データ解析と問題 (解答用紙)

氏名 _____

I. キレート滴定による亜鉛イオン濃度の決定

1. キレート滴定におけるチオ硫酸ナトリウムの役割を説明せよ。

2. キレート滴定の結果に基づき試料中の亜鉛イオンの濃度を求めよ。

II. ヨウ素還元滴定による銅イオン濃度の決定

1. 滴定過程の化学反応式を書け。

2. ヨウ化カリウム水溶液を加えた際に生じる白色沈殿は何か。



3. なぜ、チオ硫酸ナトリウムによって直接銅イオンを滴定しないのか、説明せよ。

4. なぜ溶液を酸性化するのか、説明せよ。

5. 滴定の結果に基づき試料中の銅イオンの濃度を求めよ。

6. デンプンを滴定の終了間際に加えるのはなぜか、説明せよ。



7. ヨウ素還元滴定においても、妨害する金属イオンに配位子を配位させることによって、マスクングできる場合がある。配位子がどのような効果をもたらすのか、説明せよ。