

水道水の硬度分析

(総硬度・カルシウム硬度・マグネシウム硬度)

関連規格： 上水試験方法 硬度(2011 年版) II- 3, 15 硬度

測定概要

硬度とは、水中のカルシウムイオン(Ca^{2+})やマグネシウムイオン(Mg^{2+})等の量を、炭酸カルシウム(CaCO_3)の量(mg/L)に換算して表したものです。一般に硬度の値は軟水や硬水の指標となりますが、日本の水道水では石けんの泡立ち等への影響を防止する点から水質基準値 300 mg/L 以下が設定されており、おいしい水の観点から水質管理目標値 10～100 mg/L が設定されています。水道水の水質基準に関わる検査方法は厚労省告示 261 号に記述されています。上水試験方法はこの告示に準拠しており、硬度の測定方法としてフレーム-原子吸光光度法、ICP 質量分析法、ICP 発光分析法、イオンクロマトグラフ法、EDTA 法(滴定法)が記載されています。

EDTA 法では指示薬を添加し溶液の色の変化から終点を判断します。本シートでは、水道水の総硬度及びカルシウム硬度を EDTA 法を参考にして光度滴定で測定しました。マグネシウム硬度は総硬度からカルシウム硬度を引いて算出しました。相対標準偏差 1 %未満と良好な結果が得られました。

測定原理

カルシウムイオン及びマグネシウムイオンは、キレート剤(今回は EDTA・2NA)と 1 対 1 で反応して錯体を形成する。銅、鉄、亜鉛等の金属イオンによる妨害はシアン化カリウムによるマスキングを行う。多量の鉄イオンにより指示薬が酸化される妨害は還元剤である塩酸ヒドロキシルアミンの添加により緩和する。

【総硬度】 滴定前はカルシウムイオンやマグネシウムイオンなどが EBT 指示薬と赤～赤紫色の錯体を形成する。この溶液に EDTA を滴下していくと、EDTA はカルシウムイオンやマグネシウムイオンと安定な錯体を形成する。反応終結とともに液の色は遊離した EBT 指示薬により青色に変わる。

【カルシウム硬度】 溶液の pH を 12 以上に調整し、マグネシウムを水酸化物にする。滴定前はカルシウムイオンがカルシウム用指示薬と赤色の錯体を形成する。この溶液に EDTA を滴下していくと、EDTA はカルシウムイオンと安定な錯体を形成する。滴定終点ではカルシウム用指示薬が遊離して青色に変わる。

総硬度(pH10) : $\text{M-EBT(赤)} + \text{EDTA} \rightarrow \text{M-EDTA} + \text{EBT(青)}$ * $\text{M}(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})$

カルシウム硬度(pH12) : $\text{Ca-In(赤)} + \text{EDTA} + \text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca-EDTA} + \text{In(青)} + \text{Mg(OH)}_2$ * In:カルシウム用指示薬

滴定は光度検出装置により、選択した波長の光の透過率を電圧に換算して記録しながら行う。終点付近の色の変化により、電圧が大きく変化するので、その点を終点として検出する。終点までに滴下した EDTA の滴下量から硬度を求める。

装置構成

自動滴定装置 GT-310

光度検出装置 GT-LD II 干渉フィルター波長 620nm

使用試薬

- [滴定試薬] ■ 0.01 mol/L EDTA 溶液・・・80 °Cで5時間乾燥し、デシケーター中で放冷した EDTA・2NA 3.722 g を1 L メスフラスコに採り、純水で溶かして全量を1 Lとした。
- [調製試薬] ■ 10 w/v% シアン化カリウム溶液・・・シアン化カリウム 0.5 g を純水に溶解して5 mLとした。
- 0.01 mol/L 塩化マグネシウム溶液・・・700 °C以上で1時間強熱後、デシケーター中で放冷した酸化マグネシウム 0.2015 g をビーカーに採り、純水5 mLを混和した後、時計皿で覆い、塩酸(1+9)を加えて溶かした。これを水浴上で蒸発し、塩酸臭がなくなってから残留物を純水で溶かし、500 mL メスフラスコに洗い移し、純水を加えて全量を500 mLとした。(規格の1/2量で調製)
- アンモニア緩衝液・・・塩化アンモニウム 6.75 g をビーカーに移し、アンモニア水 57 mLを加え、更に純水を加えて100 mLとした。(規格の1/10量で調製)
- EBT 指示薬・・・エリオクロムブラック T 0.25 g 及び塩酸ヒドロキシルアミン 2.25 g をエチルアルコール(95 v/v%) 50 mLで溶かし、褐色瓶中に入れて冷暗所に保存した。(規格の1/2量で調製)
- 10 w/v% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液・・・塩酸ヒドロキシルアミン 10 gを純水に溶解して100 mLとした。
- 28 w/v% 水酸化ナトリウム溶液・・・水酸化ナトリウム 28 gを純水に溶解して100 mLとした。
- カルシウム用指示薬・・・HSNN 粉末指示薬*(NN)0.1 gと粉末状硫酸カリウム 5 gを均一になるまでよくすりつぶした。(規格の1/10量で調製)

* 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

測定結果

分析項目	試料採取量 (mL)	滴定量 (mL)	硬度 (CaCO ₃ mg/L)	平均値 (CaCO ₃ mg/L)	相対標準偏差 (%)
総硬度	100	6.5070	55.07	55.05	0.0
		6.5040	55.04		
		6.5052	55.05		
カルシウム硬度	100	4.5323	45.32	45.25	0.2
		4.5260	45.26		
		4.5181	45.18		
マグネシウム硬度				9.8 ^{*1}	

*1:総硬度の平均値からカルシウム硬度の平均値を引いた値。

実験手順

総硬度

1. 水道水 100 mL をホールピペットにて採取し、200 mL ビーカー*1 に加えた。
2. 10 w/v% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液を数滴(今回は 200 μ L)加えた。(*鉄が多量に存在する場合に加える)
3. 10 w/v% シアン化カリウム溶液を数滴 (今回は 200 μ L)加えた。
(*銅、鉄、亜鉛等が存在し、滴定の終点が不明瞭な場合に加える)
4. 0.01 mol/L 塩化マグネシウム溶液を 1 mL ホールピペットで加えた。
(*マグネシウムイオンが存在し滴定の終点が明瞭な場合に加えずともよい)
5. アンモニア緩衝溶液 2 mL 及び EBT 指示薬 5~6 滴(今回は 250 μ L)を加えた。
6. 0.01 mol/L EDTA 溶液で滴定した。

カルシウム硬度

1. 水道水 100 mL をホールピペットにて採取し、200 mL ビーカー*1 に加えた。
2. 28 w/v% 水酸化ナトリウム溶液 9 mL を加えた。
3. 10 w/v% シアン化カリウム溶液を数滴(今回は 200 μ L)加えた。
4. 10 w/v% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液を数滴(今回は 200 μ L)加えた。
5. よく混和し、3~5 分間静置した(今回は 4 分)。
6. カルシウム用指示薬 約 0.1 g を加えて溶かした。
7. 0.01 mol/L EDTA 溶液で滴定した。

*1: 規格では 300 mL 三角フラスコを使用しているが、電極を液に浸漬させるため 200 mL ビーカーを使用した。

計算式

$$\text{総硬度 (CaCO}_3\text{ mg/L)} = (A1 - 1) \times (1000/W) \times 1$$

- A1 : 終点までの 0.01 mol/L EDTA 溶液の滴定量 (mL)
1 : 0.01 mol/L 塩化マグネシウム溶液の添加量 (1 mL) *1
1000 : 1 mL あたりを 1 L あたりにするための単位換算係数
W : 試料採取量 (mL)
1 : 0.01 mol/L EDTA 溶液 1 mL に相当する炭酸カルシウムの質量 (mg/mL)
*1: 加えていない場合は 0 とする。

$$\text{カルシウム硬度 (CaCO}_3\text{ mg/L)} = A1 \times (1000/W) \times 1$$

- A1 : 終点までの 0.01 mol/L EDTA 溶液の滴定量 (mL)
1000 : 1 mL あたりを 1 L あたりにするための単位換算係数
W : 試料採取量 (mL)
1 : 0.01 mol/L EDTA 溶液 1 mL に相当する炭酸カルシウムの質量 (mg/mL)

$$\text{マグネシウム硬度 (CaCO}_3\text{ mg/L)} = \text{総硬度} - \text{カルシウム硬度}$$

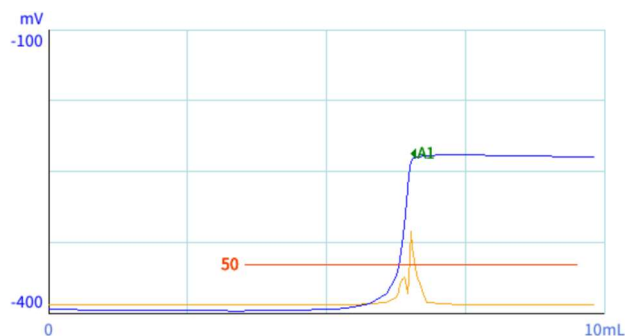
シート No.

GT-310-EA-007

環境

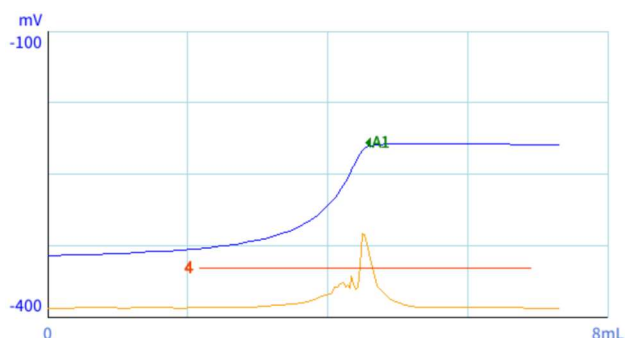
4/5

測定データ



パラメーター名 水道水の総硬度

滴定量 : 6.5070 mL -230.8 mV
測定開始 : 0.0000 mL -395.1 mV
測定終了 : 9.7850 mL -234.7 mV
測定時間 : 3分27秒



パラメーター名 水道水のカルシウム硬度

滴定量 : 4.5323 mL -216.5 mV
測定開始 : 0.0000 mL -334.5 mV
測定終了 : 7.2950 mL -219.2 mV
測定時間 : 3分38秒

滴定条件

■ 下記に記載のないパラメーターは初期設定の数値を使用しています。

総硬度		カルシウム硬度	
測定方法	: 一般滴定	測定方法	: 一般滴定
検出器	: mV	検出器	: mV
滴下制御方法	: 設定 [普通 ^{*1}]	滴下制御方法	: 設定 [普通 ^{*1}]
最大滴下量	: 300 μ L	最大滴下量	: 200 μ L
最小滴下量	: 20 μ L	最小滴下量	: 30 μ L
安定判断速度	: 設定 [速い ^{*1}]	安定判断速度	: 設定 [速い ^{*1}]
安定判断基準電位差	: 2 mV	安定判断基準電位差	: 2 mV
安定判断時間	: 3 s	安定判断時間	: 3 s
終点1	: 後交点	終点1	: 後交点
終点1 基準電位	: -500 mV	終点1 基準電位	: -500 mV
終点1 電位幅	: 500 mV	終点1 電位幅	: 500 mV
終点1 二次微分判定値	: 50 mV/mL	終点1 二次微分判定値	: 4 mV/mL
終点1 終点判定数	: 12	終点1 終点判定数	: 12
最大滴定量	: 30 mL	最大滴定量	: 30 mL
過剰滴定量	: 0.5 mL ^{*2}	過剰滴定量	: 1 mL

*1: 設定以外のパラメーターも使用できます。

*2: 初期値を使用しています。

その他

- 測定に使用する薬品のラベル表示や安全データシートを必ず確認し、充分注意して取扱ってください。
- 試薬の取扱い時には保護メガネや手袋などの保護具を着用ください。
- 測定前に取扱説明書に従い ZERO・SPAN 調整を行ってください。
- 今回は、620 nm のフィルターを用いて測定しました。参考に、滴定前・終点・過剰滴定時の可視吸収スペクトルを下図に示します。

