ノ ー ト

銅イオン緩衝液を用いる水道水中全硬度のフローインジ
ェクション電位差測定今任 稔彦, 石井 一也, 石橋 信彦^{®*}

(1989年9月21日受理)

1 緒 言

水道水やボイラー水などの水試料に対して、全硬度は重要な管理項目となっている¹⁾。従来、水の硬度測定には EDTA によるキレート滴定法が用いられているが²⁾、一般に滴定操作は時間のかかる方法であり、連続的な監視には不向きである。二価陽イオン電極が、水的全硬度の連続モニタリング用に用いられているが³⁾、長期間の使用の間に Ca^{2+} イオンと Mg^{2+} イオンに対する感度に変化する場合もある。最近吸光光度法や蛍光光度法による Ca^{2+} イオンと Mg^{2+} イオンの FIA 法が報告されているが^{4)~6)}、全硬度分析法については少ない⁷⁾。

著者らはキレート滴定の迅速化を目的として金属イオン緩衝液を用いる FIA 滴定分析法を考案し、これまでに吸光度検出法や電位検出法に基づくアルカリ土類金属イオンや種々の重金属イオンの定量に応用してきた⁸⁾⁹⁾。銅イオン電極を用いる電位検出法では、通常銅イオン電極に直接応答しない金属イオンを、緩衝液の流れを利用することにより間接的に定量することができ、緩衝液を用いているため検出電極の電位安定性に優れ、0.1 mV 程度の微小な電位変化も検出できる。又、分析可能な濃度範囲が広く、連続分析への応用も可能である。本報では著者らが考案した FIA 滴定法を、水道水中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} イオンの全硬度の迅速定量に適用し、良好な結果が得られたので報告する。

2 分析原理

銅イオン濃度緩衝液は一定濃度比の配位子 (EDTA) と銅イオンから成り、これら配位子と銅イオンの間には次の平衡関係が成立し、銅イオン濃度が一定に保たれている。

この銅イオン濃度緩衝液に、 Ca^{2+} イオンが添加されると次の反応が起こる。

このため、銅イオン濃度緩衝液中の EDTA の濃度が減少するので、(1)の平衡が左にずれる。すなわち、Cu-EDTA 錯体が解離し、遊離の Cu^{2+} イオン濃度が増加する。従って、この遊離の銅イオン濃度の変化を銅イオン電極により検出することにより、 Ca^{2+} イオンが間接的に定量できる。もし、 Mg^{2+} イオンが、 Ca^{2+} イオンと同程度に EDTA と錯形成する条件を選べば、 Ca^{2+} イオンと Mg^{2+} イオンの含量が定量できる。

3 実 験

3・1 試薬の調製

用いた試薬は市販特級品で、試薬の調製にはイオン交換水を用いた。各試薬の調製は、以下のとおりである。

0.1 M EDTA 標準液: EDTA 二ナトリウム 3.72 g をひょう量し、イオン交換水に溶解し 100 ml に希釈した。

0.1 M 硝酸銅標準液: 硝酸銅三水合物 6.0 g をひょう量し、イオン交換水に溶解し 100 ml に希釈した。

0.01 M トリエチレンテトラミン (Trien) 標準液: トリエチレンテトラミン 1.46 ml をイオン交換水に溶解し、1 l にした。

銅イオン濃度緩衝液: 0.1 M EDTA 標準液 25 ml, 0.1 M 硝酸銅標準液 12.5 ml, 0.01 M Trien 標準液 25 ml を 250 ml メスフラスコにとりイオン交換水で希釈した。この際、pH 調整には $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3$ 系緩衝液を用い、pH を 9.4 とした。又イオン強度調整剤として、0.5 M 硝酸カリウムを銅イオン濃度緩衝液に添加した。

* 九州大学工学部工業分析化学教室: 812 福岡市東区箱崎 6-10-1

3・2 装置及び標準操作

FIA 装置はプランジャーポンプ (サヌキ工業製, DM2M-1024), フロー型銅イオン電極検出器 (電気化学計器, FLC12), 試料注入器 (Rheodyne, 7125) から構成した。配管には内径 0.5 mm のテフロンチューブを用いた。全硬度定量のためのフロー系を Fig. 1 に示す。水の流れに注入した試料 (200 μ l) は、まず 0.5 M NaNO_3 の流れと合流し、試料のイオン強度を一定にする。更にこの流れは銅イオン緩衝液の流れと合流する。試料の Ca^{2+} イオン, Mg^{2+} イオンは、反応コイル中で式 (2) に従い、銅イオン緩衝液中の EDTA と反応し、その結果銅イオン濃度が増加する。この銅イオン濃度変化は、下流に設けた銅イオン電極検出器により電位変化として検出される。電位変化はピーク状信号として記録計に記録され、そのピーク高さより Ca^{2+} イオン, Mg^{2+} イオン、あるいはそれらの含量を定量する。

4 結果及び考察

4・1 Ca^{2+} イオン及び Mg^{2+} イオンの検出感度に及ぼす銅イオン緩衝液の pH の影響

本法の検出感度は分析法の原理で述べたように、 Ca^{2+} イオン及び Mg^{2+} イオンとの錯形成による銅イオン緩衝液中の EDTA 濃度の減少量により定まる。一方、 Ca^{2+} イオン及び Mg^{2+} イオンの EDTA 錯体の安定度定数が pH により異なるので、この検出法の感度は pH により変化する。しかし計算の結果、EDTA の減少量は pH 8 以上で Ca^{2+} イオン及び Mg^{2+} イオンともほぼ同じになるので、両者のイオンの検出感度は同じになり、全硬度の測定が可能となると推測される。この予測に基づいて実験的検討を加えた結果、pH 8.5 以上では Ca^{2+} イオン及び Mg^{2+} イオンの検出感度が同じであったので、以後本実験では緩衝液の pH を 9~10 程度に設定した。

4・2 共存イオンの影響

銅イオン緩衝液の流れと水の流れの二流路系を用いた場合、試料中に含まれる Na^+ イオンが正の妨害を示す。例えば、 3×10^{-3} M の Ca^{2+} イオンを分析する際、約 10 倍の Na^+ イオンが共存すると 10% 程度の誤差を与えた。この原因は、 Na^+ イオンの EDTA 錯体の安定度定数は小さいが、試料濃度が高いと錯体を形成して減少する EDTA の量が無視できなくなるためではないかと考えている。そこで Fig. 1 のような三流路系を用い、試料中の Na^+ イオン濃度を一定に保つことにより、試料中の共存する Na^+ イオンの影響を除去する

Fig. 1 Flow diagram for determination of Ca^{2+} , Mg^{2+} ions and total water hardness

CS: carrier (water), 0.9 ml/min; RS₁: 0.5 M NaNO_3 , 0.9 ml/min; RS₂: 1×10^{-2} M EDTA + 5×10^{-3} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 1×10^{-3} M Trien + 0.5 M NaNO_3 (pH 9.4), 0.9 ml/min; S: injector (200 μ l); D: flow-through type cupric ion selective electrode; P: pump; Coil length and diameter (S~M₁: 0.5 mm i.d. $\times$ 30 cm; M₁~M₂: 0.5 mm i.d. $\times$ 30 cm; M₂~D: 0.5 mm i.d. $\times$ 540 cm)

ことができた。又、他の K^+ イオンや Li^+ イオンなどのアルカリ金属イオンや NO_3^- や SO_4^{2-} などの陰イオンの影響は見られなかった。

銅イオン電極は又、 Cl^- イオンなどのハロゲン化物イオンの妨害を受けることが知られている。これは銅イオン電極の感応膜が $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ から成っており、 Cl^- イオンが感応膜表面に存在する Ag^+ イオンと AgCl を形成し、銅イオンの測定に大きな誤差を与えるためである。Trien を添加していない銅イオン緩衝液を用いた場合、 Cl^- イオンを含む試料を注入するとピークの検出前に負のピークが現れ、 Ca^{2+} イオン及び Mg^{2+} イオンの定量に影響を与えた。一方、著者らは銅イオン電極を使用するうえで、Trien/ KNO_3 から成る混合液がこれらハロゲン化物イオンの妨害を除去することができることを報告している¹⁰⁾。本法でもこの Cl^- イオンの妨害を防ぐため、適量の Trien を添加した緩衝溶液を用いた。この Trien の添加により Cl^- イオンによる異常な応答ピークがなくなり、 Cl^- イオンを含む Ca^{2+} イオンと Mg^{2+} イオンの測定が可能となった。

4・3 検量線

以上の検討により Fig. 1 の流路系を設定し、 $0.5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ M の濃度範囲において Ca^{2+} イオン及び Mg^{2+} イオンの検量線を作成した。Fig. 2 に示すように理論的予測どおり Ca^{2+} イオン及び Mg^{2+} イオンの検量線はほぼ一致している。このことは全硬度の

Fig. 2 Calibration peaks for Ca^{2+} and Mg^{2+} ions
Flow condition and manifold are shown in Fig. 1.

測定が可能であることを示している。 $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ Ca^{2+} 試料の10回繰り返し測定の結果、相対標準偏差は0.7%と良好な再現性を示した。又、分析速度は1時間当たり約30試料であった。

4・4 水道水の全硬度定量

試料として大学構内水道水を用いた。採取した水道水及び水道水に既知濃度の Ca^{2+} イオンを添加した試料について、本 FIA 法によって得られた結果を、キレート滴定法による結果と共に Table 1 に示す。両者の方法による分析値はほぼ一致し、良好な回収率を示しており、水道水中の全硬度が精度よく定量できることが分かる。

以上、本法は迅速かつ簡便な全硬度測定法として、水

Table 1 Determination of total water hardness in tap water

Ca^{2+} added (mg CaCO_3/l)	Total water hardness (mg CaCO_3/l)			
	FIA method		Chelate titrn. method	
	Found	Rec., %	Found	Rec., %
0	195		190	
50	250	102.6	242	101.1
100	300	102.6	294	102.1
150	350	102.6	342	101.1
200	400	102.6	394	102.1

道水の管理分析法として有用であることが分かった。又、ここでは述べなかったが、本法の感度は緩衝液濃度によって調節でき、 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 程度の銅イオン緩衝液を用いることにより、0.5 ppm 程度の Ca^{2+} イオン、 Mg^{2+} イオンの分析もできるので、ボイラー水中の管理分析にも適用できるものと期待できる。

文 献

- 1) 半谷高久: “水質試験法”, p. 218 (1966), (丸善).
- 2) 上野景平: “キレート滴定法”, (1972), (南江堂).
- 3) S. K. A. G. Hassan, G. J. Moody, J. D. R. Thomas: *Analyst* (London), **105**, 147 (1980).
- 4) G. Nakagawa, H. Wada, C. Wei: *Anal. Chim. Acta*, **145**, 135 (1983).
- 5) H. Wada, K. Asakura, G. N. Rattaiah, G. Nakagawa: *Anal. Chim. Acta*, **214**, 439 (1988).
- 6) F. Canete, A. Rios, M. D. Luque de Castro, M. Valcarcel: *Analyst* (London), **112**, 267 (1987).
- 7) 山根 兵, 上條幹人: 分析化学, **33**, 110 (1984).
- 8) N. Ishibashi, T. Imato, K. Tsukiji: *Anal. Chim. Acta*, **190**, 185 (1986).
- 9) N. Ishibashi, T. Imato: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **323**, 244 (1986).
- 10) A. Jyo, T. Hashizume, N. Ishibashi: *Anal. Chem.*, **49**, 1868 (1977).

☆

Potentiometric flow injection determination of total water hardness in tap water by using cupric ion buffer. Toshihiko IMATO, Kazuya ISHII and Nobuhiko ISHIBASHI (Department of Applied Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 812)

A rapid and simple flow injection method for the determination of total water hardness using a cupric ion buffer and a flow-through type cupric ion selective electrode detector is proposed. The flow injection system was constructed with three stream channels. A sample solution of calcium or magnesium ion (200 μl) was injected into a carrier (water) stream and was merged with a stream of 0.5 M sodium nitrate solution to maintain a constant ionic strength in the sample. This mixed stream was merged with the stream of cupric ion buffer solution consisting of $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ cupric nitrate and $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ EDTA adjusted to pH 9.4. The calcium or magnesium ion formed a complex with EDTA. In the reaction coil (0.5 mm i.d. $\times$ 5.4 m) decreasing the concentration of EDTA in the buffer and as a result liberating the cupric ion from the EDTA-cupric ion complex. The change in the concentration of the free cupric ion was monitored with the cupric ion selective electrode and the concentration of the calcium or magnesium ion could be determined from the peak height of the electrode response. In order to make the sensitivity to the calcium ion equal to that to the magnesium ion, the pH of