

## アプリケーションノート

# 水中のカルシウムイオン、マグネシウムイオンの定量

関連業種	:	化学
使用装置	:	電位差自動滴定装置
測定手法	:	キレート滴定
関連規格	:	ASTM D511-03

## 1. 概要

本アプリケーションノートでは ASTM D511-03 に基づく、水中のカルシウムイオン、マグネシウムイオン濃度の測定例を紹介します。

水中のカルシウム、マグネシウム濃度の指標として水の硬度が用いられます。一般にカルシウム、マグネシウム濃度を当量の炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )濃度(mg/L)に換算した数値を硬度とします。本測定における濃度表記もこれに準じています。

測定はキレート滴定により、指示薬の変色を光度センサーで自動検出し、終点を求めました。カルシウム・マグネシウムの含量を求める滴定とカルシウム濃度のみを求める滴定を行い、含量とカルシウム濃度との差をマグネシウム濃度とします。

## 2. 測定上の注意点

キレート滴定では pH により試料と滴定試薬との反応性が変化するため、pH 調節は規定通りに行ってください。

## 3. 分析終了後の処置

光度センサーは純水で十分に洗浄後、水分を除去した状態で保管してください。

## 4. 装置構成

本体 : 電位差自動滴定装置(光度滴定用プリアンプリファイア : PTA)  
検出器 : 光度センサー(干渉フィルター波長 : 630nm)

## 5. 試薬

滴定液 : 0.01mol/L EDTA溶液

エリオクロムブラックT(EBT)指示薬 : EBT 0.4gを100mLの純水に溶解する。

ムレキシド指示薬 : ムレキシド0.1gをショ糖20gと粉砕混和する。

pH10 アンモニア緩衝液 : 塩化アンモニウム6.76g、28%アンモニア水57mL、EDTAマグネシウム塩0.5gを純水に溶かし、水を加えて全量を100mLにする。

80g/L 水酸化ナトリウム溶液 : 水酸化ナトリウム8.0gを純水80mLに溶解させ、室温まで放冷後純水を加えて全量を100mLにする。

0.5mol/L 塩化アンモニウム溶液 : 2.67gの塩化アンモニウムを純水に溶かし、全量を100mLにする。

## 6. 分析手順

### -光度センサーの校正-

- 1) [校正]ボタンを押します。
- 2) 「チャンネル/単位」を”Ch3/%T”に設定します。
- 3) 光度センサーの検出部を純水に浸漬し、透過率表示値が安定するまで待ちます。表示値が安定した後その値を透過率100%として校正します。
- 4) 検出部のレンズにシャッターを軽く当て、光を遮断します。表示値が安定した後、その値を透過率0%として校正します。  
透過率は容器形状により変化するため、校正は測定時と同じビーカーに測定時と同容量の純水を入れた状態で実施します。

### -複合ガラス電極のpH校正-

- 1) [校正]ボタンを押します。
- 2) 「チャンネル/単位」を”Ch1/pH”に設定します。
- 3) pH 7,9のpH標準液に電極の液絡部を浸漬させ、校正を実行します。

滴定装置の機種によって校正手順は異なります。詳細は取り扱い説明書を確認してください。

### -試料測定-

#### カルシウムとマグネシウムの含量

- 1) ビーカーに試料50mL<sup>\*1</sup>を採取します。
- 2) 28%アンモニア水を滴下して、pH 7～10の範囲内に調節します。
- 3) pH 10 アンモニア緩衝液1mLを添加後、0.5mol/L 塩化アンモニウム溶液または28%アンモニア水を添加して pH 10.0±0.1に調節します。
- 4) EBT指示薬4滴を添加します。
- 5) 0.01mol/L EDTA溶液で滴定します。

#### カルシウム濃度

- 1) ビーカーに試料50mL<sup>\*1</sup>を採取します。
- 2) 80g/L水酸化ナトリウム溶液1mLを添加して、pH 12～13に調節します。
- 3) ムレキシド指示薬0.2gを添加します。
- 4) 0.01mol/L EDTA溶液で滴定します。

<sup>\*1</sup>滴定量が15mL以上、もしくは滴定に5分以上有する場合はサンプル採取量を減らしてください。  
試料量を減らした場合は、センサーの検出部が浸漬するまで適宜純水を添加してください。

試料が妨害イオンを含む場合は指示薬の添加前に以下の処理を行ってください。

- ・鉄 : 30g/L 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液1mLを添加
- ・コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、カドミウム、水銀 : 80g/Lシアン化ナトリウム溶液2mLを添加
- ・マンガン : フェロシアン化カリウムの小さい結晶を1, 2粒添加

## 7. 計算式

$$\text{濃度 (mgCaCO}_3\text{/L)} = C1 \times K1 \times TF \times EP1 / S$$

C1 : 濃度換算係数 = 100.1      K1 : 単位換算係数 = 10  
 TF : 滴定液のファクター = 1.0119      EP1 : 滴定量 (mL)  
 S : 試料量 (mL)

上記の計算式で、カルシウム、マグネシウムの含量およびカルシウム濃度を算出します。  
 含量とカルシウム濃度との差がマグネシウム濃度に対応します。

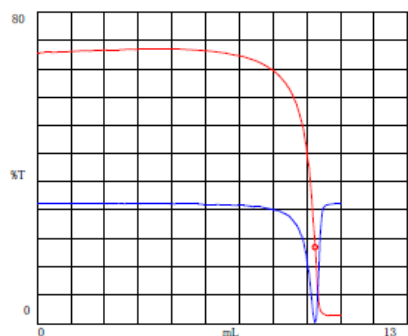
## 8. 測定例

-測定パラメータ-

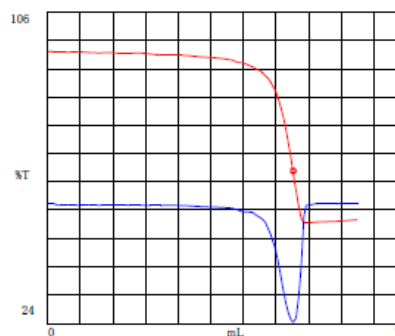
<u>〈滴定モード〉</u>	: 自動間欠	<u>〈制御パラメータ〉</u>	
<u>〈滴定様式〉</u>	: 自動終点停止	終点検出数	: 1
		終点判断方法	: 自動
<u>〈滴定パラメータ〉</u>		ゲイン	: 1
最大滴定量	: 20mL	データ採取条件	: 自動
検出方法(制御用)	: Ch3, %T	制御速度モード	: 標準
検出方法(参照用)	: Ch1, pH	その他の制御	: 標準
pH入力電位	: 標準	自動間欠モード	: 標準
滴定の種類	: チェックしない	スターラスピード	: 4
終点検出方向	: 自動		
滴定前の待ち時間(s)	: 0		
定量注入モード	: しない		

(測定パラメータおよび滴定曲線は弊社電位差滴定装置による測定の一例です。機種によりパラメータ項目、設定は異なる場合があります)

-滴定曲線-



カルシウム・マグネシウム含量



カルシウム濃度

Table 1 カルシウム・マグネシウム含量(試料量:50mL)

	滴定量 (mL)	濃度 (mgCaCO <sub>3</sub> /L)
1	9.7632	199.35
2	9.7768	199.63
3	9.7605	199.29
平均		199.42
標準偏差		0.15
相対標準偏差(%)		0.07

Table 2 カルシウム、マグネシウム各濃度(試料量:50mL)

	滴定量 (mL)	カルシウム (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	マグネシウム (mgCaCO <sub>3</sub> /L)
1	4.7889	97.78	101.64
2	4.7870	97.74	101.68
3	4.7781	97.56	101.86
平均		97.69	101.73
標準偏差		0.10	0.10
相対標準偏差(%)		0.10	0.10

## 9. まとめ

測定結果は相対標準偏差0.1%以下と、良好な繰返し性を示しました。電位差自動滴定装置を適用することで高精度な測定が可能となります。

一般試料の測定可否については検証が必要な場合があります。不明点がございましたら弊社までお問合せください。

## 10. 参考文献

ASTM D511-03 Standard test methods for Calcium and Magnesium in Water